



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EVALUACIÓN DE LA SUSCEPTIBILIDAD POR
CORROSIÓN EN RESQUICIOS DE LA ALEACIÓN
CoCrMo EN MEDIOS FISIOLÓGICOS SIMULADOS”

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA:

JAVIER ENRIQUE ESQUIVEL GUERRERO

SEPTIEMBRE 2013





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ.

Vocal: Dr. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ.

Secretario: M. EN C. CARLOS RODRÁGUEZ RIVERA.

1^{er}. Suplente: M. EN C. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ.

2^{do}. Suplente: DRA. KARINA CRUZ HERNÁNDEZ

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

Asesor del tema:

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Firma: _____

Sustentante:

Javier Esquivel Guerrero

Firma: _____

Índice

1. Introducción.
 - 1.1 Aleaciones dentales “Remanium” base cobalto
 - 1.2 Características metalúrgicas de aleaciones base Co con Cr y Mo.
 - 1.3 Electroquímica y corrosión enfocadas al sistema Co-Cr-Mo.
 - 1.4 Análisis de bajo campo: Rp
 - 1.5 Curvas de polarización cíclicas en sistemas formadores de capas pasivas
 - 1.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica.
2. Hipótesis.
3. Objetivos.
4. Desarrollo experimental.
 - 4.1 Preparación para metalografía y análisis químico.
 - 4.2 Ensayo de la norma ASTM G-48.
 - 4.3 Ensayo de la norma ASTM G-61.
 - 4.4 Potencial y Rp en función del tiempo.
 - 4.5 Preparación de pruebas de curvas de polarización cíclicas.
 - 4.6 Preparación de pruebas de impedancia electroquímica.
 - 4.7 Soluciones empleadas.
 - 4.8 Equipo empleado.
5. Resultados.
 - 5.1 Análisis químico y metalografías.
 - 5.2 Documentación visual del ensayo de la norma G-48.
 - 5.3 Ensayos electroquímicos.
 - 5.3.1 Curvas de la norma ASTM G-61.
 - 5.3.2 Potencial y Rp en función del tiempo.
 - 5.3.3 Curvas de polarización cíclicas.
 - 5.3.4 Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica.
6. Análisis de resultados.
 - 6.1 Caracterización de la pieza.
 - 6.2 Interpretación del ensayo de la norma G-48.
 - 6.3 Ensayos electroquímicos.
 - 6.3.1 Interpretación del ensayo de la norma ASTM G-61.
 - 6.3.2 Potencial y Rp en función del tiempo.
 - 6.3.3 Curvas de polarización cíclicas.
 - 6.3.4 Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica.
7. Conclusiones.
8. Bibliografía.

1.- Introducción.

1.1 Aleaciones dentales “Remanium” base cobalto.

En los últimos años, la tecnología en investigación de biomateriales se ha incrementado significativamente. El avance en el diseño de aleaciones, así como el recubrimiento apropiado y la experimentación utilizando nuevos productos ha permitido que estos materiales sean cada vez más accesibles y de mayor calidad.

A pesar de esto, existe todavía una amplia gama de estudios por realizar en el campo de los biomateriales con posibilidades de encontrar aportes a este campo, muchos de ellos están relacionados con la degradación del material, en el caso de los metales, como reducir o evitar totalmente el fenómeno de corrosión.

En particular, las prótesis requieren de estudios que puedan ayudar a volverlos capaces de permanecer en el cuerpo por largos periodos de tiempo de manera que no sea necesario hacer operaciones quirúrgicas posteriores. Un ejemplo sería una persona de 50 años, que por alguna circunstancia requiera de una prótesis de cadera, necesitará una operación 20 años después por cuestiones de tiempo de vida del material debido a su degradación, reemplazar la pieza a los 70 años para una persona con esta edad, será un procedimiento muy riesgoso.

En los años 80's las prótesis de cadera todavía se hacían de acero inoxidable, pero debido a los contenidos de agentes dañinos como el cromo, junto con el hecho de que solían ser afectadas por corrosión localizada, caían en la problemática expuesta anteriormente, en la que era necesario reemplazar la pieza con una operación quirúrgica. En Estados Unidos y en España fueron prohibidas, mientras que el resto del mundo de la medicina optó por dejar de usarlas.

El uso de nuevas aleaciones o recubrimientos entonces son requeridos, que cumplan requerimientos mecánicos, biológicos y de resistencia a la corrosión en conjunto con la accesibilidad económica y peso del material.

Las aleaciones comerciales “Remanium” son aleaciones base cobalto con contenidos de Cr y Mo y son las más usadas para aplicaciones dentales debido a que cumplen con las propiedades explicadas anteriormente aunado a un precio accesible y baja densidad. Las más comunes son las GM 380+, GM 800+ y GM900.

A continuación en la tabla 1.1 se muestran las características principales de estas aleaciones. Cabe destacar su composición química nominal, la densidad, el módulo elástico y resistencia a la tensión [3].

Tabla 1.1. Características de las aleaciones de remanium [3]

	remanium® GM 380+	remanium® GM 800+	remanium® GM 900
Characteristics	Classic alloy spring hard 	Extra spring hard universal alloy with improved laser weldability 	Extra spring hard universal alloy, optimum laser weldability, patented 
Applications	Universally applicable in all areas of cast partial denture and combination technique for high strength standard structures	Universally applicable in all areas of cast partial denture and combination technique for rigid constructions with enhanced strength rigidity	Universally applicable in all areas of cast partial denture and combination technique for rigid constructions with enhanced strength rigidity
Advantages	Advanced development of the classic cast partial denture alloy remanium® GM 380 with improved features: 1. Casting point 2. Laser weldability 3. Easy polishing	State-of-the-art cast partial denture alloy with coordinated high mechanical properties. Advanced development of the proven remanium® GM 800 with improved mechanical properties which allow for more flexible clasps and even easier polishing	Carbon-free cast partial denture alloy with excellent laser weldability; harmonically-coordinated high mechanical properties
Chemical composition (in mass percent)	Co Cr Mo 64.6 29 4.5	Co Cr Mo Si 63.3 30 5 1	Co Cr Mo Si C Ta 62 30 5.5 1.2 - 1.2
Others < 1%	Si, Mn, N, C	Mn, N, C	N
Availability 1 kg	REF 102-001-10	REF 102-200-10	REF 102-250-00

--

	remanium® GM 380+	remanium® GM 800+	remanium® GM 900
Review of dental characteristics			
Elasticity	spring hard	extra spring hard	extra spring hard
Activation capacity	+++	+++	+++
Melting	+++	+++	+++
Melt reflection	yes	yes	yes
Finishing and polishing	+++	+++	+++
Laser welding	+++	+++	+++
Soldering with pure CoCrMo solder bars REF 102-306-00	++	++	++
Technical data			
Yield strength $R_{p0.2}$ (MPa)	640	720	700
Tensile strength R_m (MPa)	900	960	910
Elongation A_5 (%)	6.5	6	5.0
Hardness (HV 10)	360	370	340
Modulus of elasticity E (GPa)	220	230	210
Solidus temperature (°C/°F)	1300/2372	1240/2264	1360/2480
Liquidus temperature (°C/°F)	1370/2498	1410/2570	1410/2570
Density (g/cm³)	8.2	8.2	8.2

+++ = excellent ++ = very good + = good

En esencia lo que las vuelve diferentes entre ellas en su fabricación, es la composición química. Las GM 800 tienen propiedades mecánicas más altas debido a su contenido nominal de silicio; mientras que las GM 900 presentan mejor soldabilidad con láser, dada la adición de Tantalio.

Comercialmente las GM 800 son las más abundantes, debido a la gran demanda que existe de ellas. Su costo en conjunto con sus propiedades mecánicas las vuelven la aleación más competitiva de las Remanium.

1.2. Características metalúrgicas de aleaciones base Co con Cr y Mo.

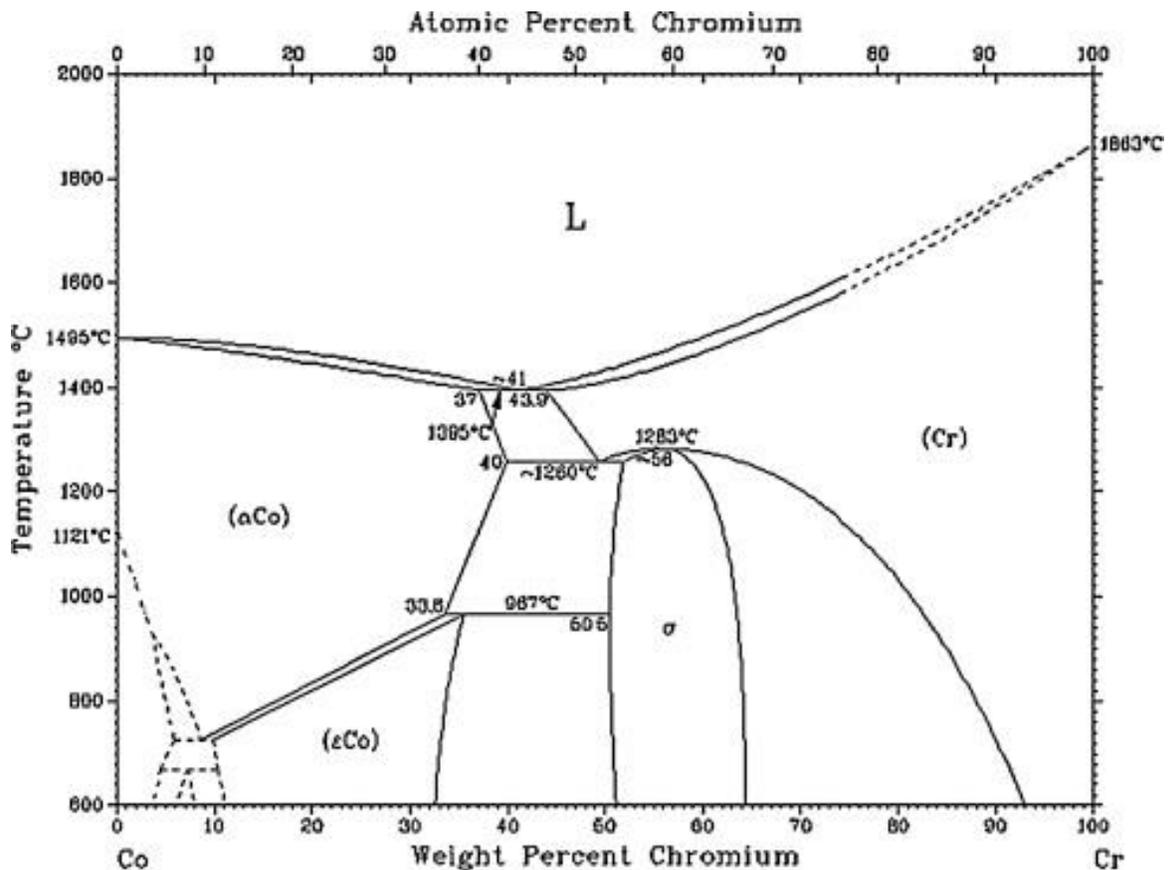


Figura 1.1. Diagrama bifásico del sistema Co-Cr. [5]

Como se observa en la figura 1.1, por el contenido de Cobalto (63.3%), la aleación se encuentra en la zona bifásica en donde el cobalto tiene una estructura HCP paramagnética junto con el intermetálico σ . Debido a que la adición de más elementos de aleación puede ejercer una influencia sobre las líneas del diagrama de fases, es necesario analizar la microestructura con técnicas metalográficas en la aleación.

Para el sistema Co-Cr-Mo, las aleaciones que contienen bajos contenidos de impurezas de carbono consisten en soluciones sólidas de cobalto mayormente dendríticas con pequeños carburos en la mezcla eutéctica (figura 1.2), estos son Cr_7C_3 junto con carburos adicionales Cr_{22}C_7 fuera de la zona eutéctica en lo que se le llama la forma “hueso de pescado”.

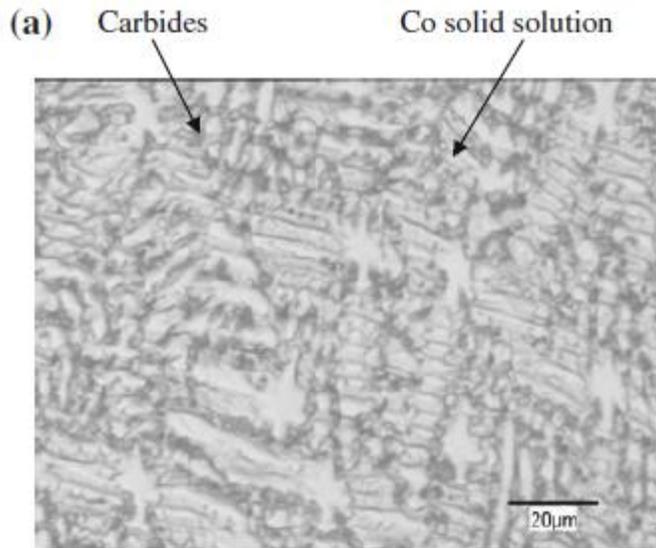


Figura 1.2. Muestra el sistema Co-24Cr-12Mo con un contenido despreciable de impurezas de C [2].

Con el incremento en impurezas de C, la aleación contiene más carburos y la aparición de compuestos intermetálicos Co_3Mo y Co_7Mo_6 (figura 1.3).

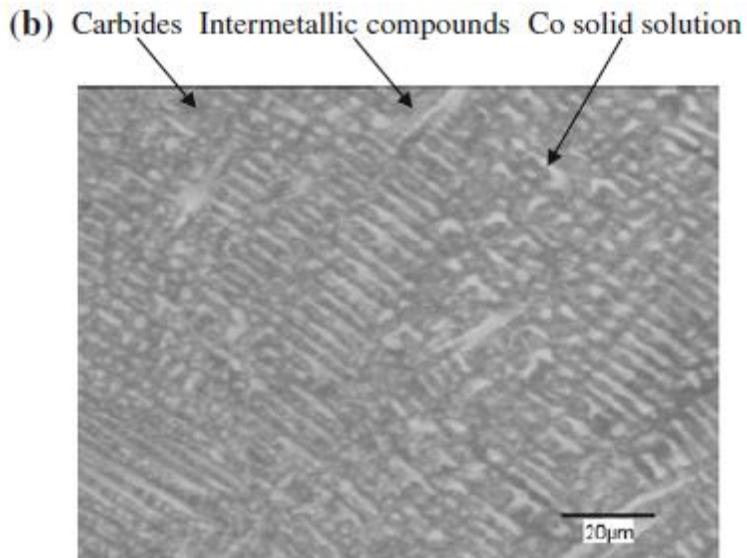


Figura 1.3. Muestra el sistema Co-27Cr-6Mo con altas impurezas de C (0.55%) [2].

Cuando la presencia de contenidos más altos de molibdeno (23%-28%) y silicio (2.8%-3.2%), las aleaciones empiezan a generar intermetálicos “Laves” (intermetálicos con fórmula general AB_2) en la zona interdendrítica. Éstos intermetálicos junto con la solución sólida de Co en la mezcla eutéctica se aprecian en la figura 1.4.

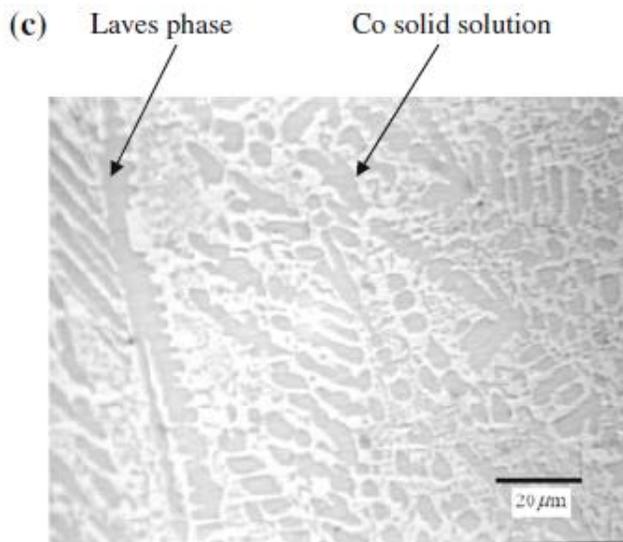


Figura 1.4. Muestra el sistema Co-18Cr-28Mo con 3.2% de contenido de silicio [2].

En el artículo “*Investigation of solidification behavior and associate microstructures of Co–Cr–W and Co–Cr–Mo alloy systems using DSC technique* [2]” se realiza un análisis microestructural con un microscopio óptico, la preparación requerida consistió en un desbaste desde lija 180 a 600, seguida por pulida con tela abrasiva más alúmina de un micrómetro. La superficie fue atacada electroquímicamente usando un cátodo de aluminio a un potencial de 3 Volts por 10 segundos. El agente químico de ataque fue una solución preparada con un contenido de 9g CrO_3 (óxido de cromo VI), 15 mL de HCl y 150 ml de H_2O destilada.

1.3 Electroquímica y corrosión enfocadas al sistema Co-Cr-Mo.

En la parte electroquímica, las aleaciones de Co-Cr-Mo son conocidas por generar capas pasivas los suficientemente estables como para usarlas de manera versátil en casi cualquier aplicación dental, la aleación puede soportar cargas mecánicas altas aunado a una resistencia al severo medio bucal, el cual entre otras cosas, contiene iones Cl^- .

Los iones cloruro son el agente químico que comienza el mecanismo de la corrosión por picaduras en las capas pasivas de los materiales, provocando corrosión localizada en forma de cavidades que a la larga son ideales para promover la corrosión por crevice.

La solución de saliva artificial comercial tiene la composición mostrada en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Composición química de la saliva artificial comercial [4].

Componente químico	Contenido en g/L
KCl	1.20
K(H₂PO₄)	0.34
NaCl	0.84
MgCl₂	0.05
CaCl₂	0.19
Carboximetilcelulosa	10.00
Sorbitol	30.00

La corrosión por rendijas, también llamada “crevice”, es aquella que ocurre en espacios en los cuales el acceso del fluido con el que está en contacto la mayoría del material está limitado. En general, el crevice está relacionado con una diferencia en la concentración de oxígeno en una misma superficie, esta diferencia en concentración hace una variación en el potencial entre la zona con alto contenido de oxígeno y la zona con menor nivel de oxígeno, que sirve como la fuerza motriz de una celda electroquímica. El fenómeno provoca que la zona con limitada concentración de oxígeno sea incapaz de llevar a cabo una reducción química con relación al área con mayor contenido de oxígeno, por lo que la parte en contacto con bajo nivel de oxígeno fungirá como un ánodo.

Esto puede ocurrir en un lugar geométrico donde exista un estancamiento, es decir, en donde el fluido al que está expuesto el material no puede circular fácilmente por convección y por tanto no puede renovar la concentración de oxígeno en este espacio. A éste lugar se le conoce como la rendija o hendidura.

La problemática está en que generalmente las áreas expuestas en donde existe el estancamiento son pequeñas con relación a las áreas con contenidos altos de oxígeno. Por lo que un ánodo muy pequeño trabajará con un cátodo muy grande, de tal manera que el ánodo pequeño se correrá aceleradamente. De aquí la importancia de controlar este tipo de corrosión.

Los factores que se deben tomar en cuenta para analizar cualquier tipo de corrosión son los geométricos, ambientales, metalúrgicos y electroquímicos.

En el caso del crevice, el factor determinante para que se lleve a cabo, es el factor geométrico, después por importancia le sigue el ambiental (por el contenido de oxígeno en la solución), seguido de los metalúrgicos y electroquímicos.

El crevice es un fenómeno que se puede dar en materiales formadores de capas pasivas. Cuando una capa pasiva, por alguna razón ya sea mecánica o química llega a agrietarse o romperse, genera espacios o cavidades que promueven la corrosión por crevice. Esto va a depender en gran medida del tamaño de la grieta, ya que ésta debe de ser lo suficientemente ancha para permitir la entrada de la solución y lo suficientemente delgada para evitar la circulación o renovación del fluido por convección, de manera que el fluido se quede estancado dentro de la rendija. Este tipo de corrosión ocurre normalmente en grietas o espacios de unos cuantos micrómetros de ancho.

Existen diversas formas de evitar la corrosión por crevice, comenzando por el buen diseño de la pieza, en donde se evite la formación de resquicios desde la planeación. Esto sin embargo no siempre es posible, ya que en muchas aplicaciones, la pieza debe de estar en contacto con otras, o formando ángulos cortos, o sometida a esfuerzos cortantes que generen rompimientos en la capa pasiva (en caso de haber). Por lo que se tiene que recurrir a recubrimientos metálicos, orgánicos, inhibidores e incluso, protección catódica.

La tendencia de las capas pasivas a generar hendiduras promotoras de crevice es diferente para cada aleación. Existen 3 normas ASTM en las que se pretenden evaluar la susceptibilidad de formación de corrosión localizada en diferentes aleaciones.

La norma G48-03 [8] evalúa la resistencia a la corrosión por picaduras y crevice en aceros inoxidable, aleaciones con níquel y aleaciones con Cr. Esta norma está enfocada a determinar la resistencia a la corrosión tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas (50°C) en piezas inmersas en cloruro de hierro durante 72 hrs. El análisis es visual y comparativo entre diferentes piezas.

La norma G61-86 [9] evalúa la susceptibilidad de aleaciones base hierro, níquel y cobalto utilizando curvas de polarización cíclicas potenciodinámicas. El análisis de las curvas expondrá comparativamente qué materiales son más susceptibles a la corrosión localizada.

La norma G78-01[10] es una guía para la evaluación de corrosión localizada en ambientes marinos. La norma identifica factores que pueden afectar los resultados y la influencia en las conclusiones. Esta norma conduce a recrear las mismas condiciones en las que se lleva la operación de la pieza a evaluar. La norma dice “la presencia o ausencia de crevice bajo un determinado arreglo de condiciones no garantiza que vaya o no a ocurrir bajo otro arreglo de condiciones, debido a los muchos factores interrelacionados – Geométricos, metalúrgicos, ambientales”.

1.4 Análisis de bajo campo: Rp.

La resistencia a la polarización es una técnica de bajo campo que utiliza corriente directa. Al no perturbar el material de manera significativa, la técnica es considerada como una técnica no-destructiva.

El principio empleado para el análisis de esta técnica es que a bajo campo, es decir, perturbaciones pequeñas, el comportamiento electroquímico en el material es lineal y se asemeja a un circuito que sigue la ley de Ohm.

$$E = IR$$

Siendo E el potencial, I la corriente y R la resistencia a la transferencia de carga. Para el caso específico del ensayo de una probeta se tiene la ecuación como la describe Stern-Geary.

$$I_{(\text{corr})} = \frac{B}{R_p}$$

Siendo Rp la resistencia a la polarización y B el parámetro obtenido de las pendientes de Tafel.

$$B = \frac{ba*bc}{2.3(ba+bc)}$$

Cuando se asume que el proceso está limitado únicamente por la activación electroquímica en la superficie del material, es decir, no hay restricciones por difusión, se asume que el valor de B es de 26 mV.

1.5 Curvas de polarización cíclicas en sistemas formadores de capas pasivas.

En estudios de corrosión localizada, las curvas de polarización cíclicas anódicas pueden llegar a dar información valiosa en cuanto a la descripción de los mecanismos que están ocurriendo en cada una de las zonas de la curva.

Cuando se realiza un barrido en el potencial y se tiene como respuesta la corriente, la histéresis entre las curvas de ida o de regreso pueden significar una de dos cosas: Si los valores de corriente son menores o iguales en la curva de regreso, el material se ha protegido, su capa pasiva es muy estable y no presenta susceptibilidad a la corrosión localizada en el rango de potenciales empleado. Por el contrario si la curva de regreso presenta valores más altos en corriente a igualdad de potencial, quiere decir que ha habido una corrosión localizada y es

posible que el material se esté disolviendo en las zonas afectadas aceleradamente.

La corrosión localizada puede ser inducida con dispositivos formadores de crevice o utilizando arreglos con geometrías complicadas de tal manera que se provoque la aireación diferencial, o puede no ser inducida, en cuyo caso de haber corrosión localizada, será consecuencia puramente del fenómeno de picaduras.

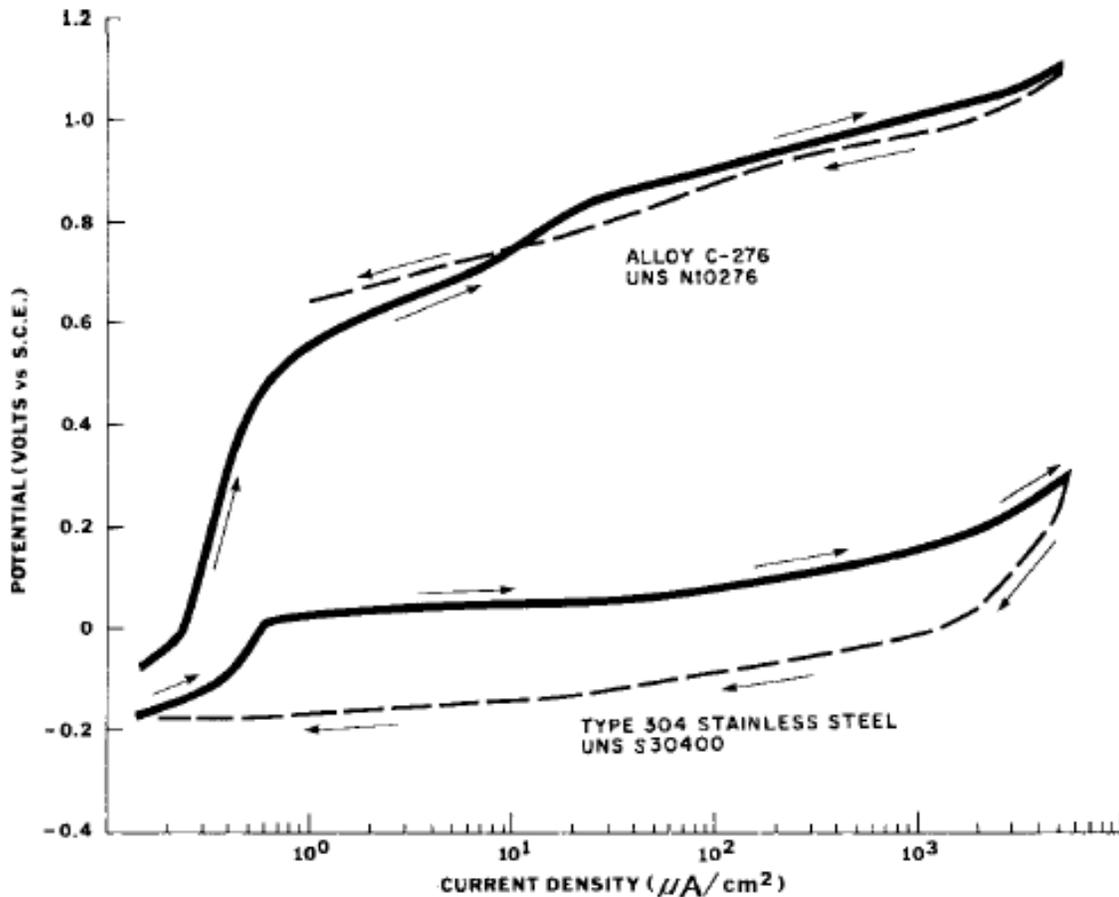


Figura 1.5. Se muestran dos curvas de polarización cíclicas, la curva cuya histéresis es casi nula se considera como no susceptible a la corrosión localizada mientras que la otra presenta valores de corriente más altos en la curva de regreso por lo que sí es susceptible a la corrosión localizada [11].

1.6 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es otro ensayo de bajo campo, es decir, con poca perturbación el cual lo cataloga también como un

ensayo no destructivo con la diferencia de que en éste se aplica la corriente alterna.

El objetivo de la impedancia es entender qué mecanismos están ocurriendo en la interfase electrodo-electrolito, así como determinar variables de importancia industrial como es la velocidad de corrosión.

Al igual que en corriente directa, en corriente alterna el potencial es directamente proporcional a la corriente siendo la impedancia (Z) la constante de proporcionalidad entre estas, también conocida como “función de transferencia”.

$$E = ZI$$

Sin embargo, la impedancia (Z) se refiere a la suma de los 3 efectos resistivos totales que se oponen a la transferencia de carga: Las resistencias eléctricas, los capacitores y las bobinas. Para el caso de los estudios de corrosión con la técnica de impedancia, los espectros obtenidos suelen ser combinaciones de los 3 efectos resistivos, por lo que estos son analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes.

Cada uno de los efectos resistivos tiene su componente en la impedancia como reactancias y se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Reactancia resistiva } X_r = R$$

$$\text{Reactancia capacitiva } X_c = \frac{1}{\omega C}$$

$$\text{Reactancia inductiva } X_l = \omega L$$

Siendo ω un término descriptivo de la frecuencia (f): $\omega = 2\pi f$

Esta notación permite que cualquier impedancia pueda ser representada por una combinación de reactancias como un vector en el plano real-imaginario en la forma de un diagrama de Argand como el de la figura 1.6.

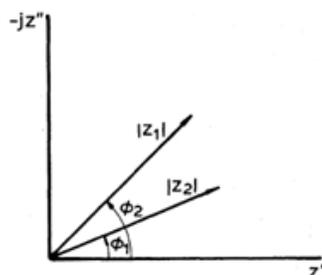


Figura 1.6. Ejemplo de diagrama de Argand.

Debido a que las reactancias capacitivas e inductivas contienen el término ω , la frecuencia angular de la onda, la magnitud y el ángulo de fase del vector de la impedancia variarían a medida que ω cambie. Una manera útil de describir la variación en la frecuencia es el diagrama de Nyquist, el cual es una extensión del diagrama de Argand usando la frecuencia como variable. El diagrama consiste en un arreglo de puntos, cada uno representando una magnitud y una dirección de la impedancia en una frecuencia en particular.

Cuando se aplica una señal alterna, se crea una capa de difusión en la que un flujo reversible de iones está encontrado, adicional a esto, la reacción química como tal ofrece una resistencia a la transferencia de carga. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos. Esta situación de difusión doble y resistencia electroquímica ha sido resuelta considerando que la impedancia puede ser expresada como una combinación en serie de una resistencia y un capacitor (figura 1.7).

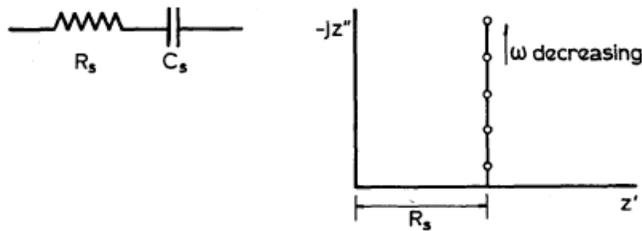


Figura 1.7. Representación y diagrama de Nyquist del arreglo en serie de resistencia (R_s) y una pseudo-capacitancia (C_s).

Si C_s es considerada la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y ésta siempre está en paralelo con la impedancia de la reacción, R_s puede ser considerada como la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) (figura 1.8).

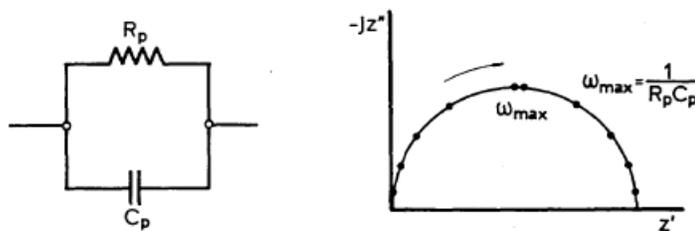


Figura 1.8. Representación y diagrama de Nyquist del arreglo en paralelo de doble capa electroquímica con la resistencia a la transferencia de carga.

Regresando a la notación en números complejos el fenómeno es representado por la siguiente ecuación.

$$Z = Z' + jZ''$$

j es el número imaginario resultado de la raíz cuadrada de -1 . Z' representa la resistencia a la transferencia de carga y Z'' representa la sumatoria de los efectos de capacitancia e inductancia.

Un circuito más realista de un sistema simple de electrodo inmerso en electrolito al cual se le practica una espectroscopia de impedancia electroquímica es el circuito de Randles (figura 1.9). Este toma en cuenta que la corriente que pasa por el electrolito sufre también una reactancia resistiva. El arreglo queda de la siguiente manera:

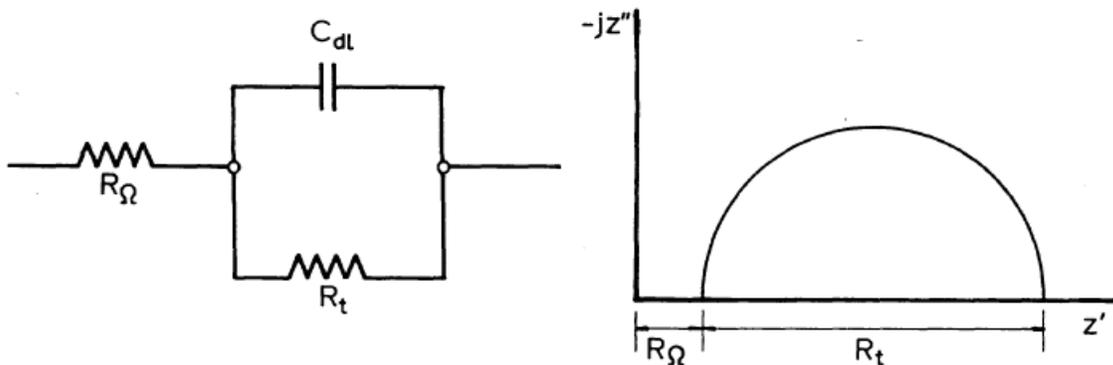


Figura 1.9. Representación y diagrama de Nyquist del circuito de Randles.

Debido a que la reactancia capacitiva de la doble capa electroquímica es inversamente proporcional a la frecuencia, a altas frecuencias el sistema paralelo C_{dl} - R_t es inestable y solo se mide la resistencia del electrolito, mientras que a bajas frecuencias la oposición por capacitancia de la doble capa es muy alta por lo que el resultado de la trayectoria de que sigue la corriente es la suma de la resistencia del electrolito con la resistencia a la transferencia de carga asociada a la reacción.

Para aleaciones formadoras de capas pasivas muy estables, la resistencia a la transferencia de carga suele ser muy alta, es decir, el semi-círculo del diagrama de Nyquist tendría un diámetro muy grande, lo cual obligaría a utilizar frecuencias extremadamente bajas para completarlo por lo que en la práctica solo se alcanza a distinguir una línea semi-vertical indicando el aumento en el efecto capacitivo.

Mientras más vertical sea la línea, mayor será el tamaño del círculo por lo que R_{tc} será más grande y por tanto la velocidad de corrosión será más pequeña.

2.- Hipótesis.

Debido a que es comúnmente empleada para usos dentales, la aleación de Remanium GM 800 cuenta con características de baja reactividad química y lenta degradación para fines estéticos. Esto es consecuencia de la capacidad que tiene la aleación para formar capas pasivas estables, por esto mismo, no es susceptible a la corrosión localizada en los medios fisiológicos en los que es empleado.

El ensayo que recomienda la norma ASTM G-48 para evaluar la resistencia a la corrosión localizada, no garantiza que bajo un arreglo distinto de condiciones se tendrán los mismos resultados, como es el caso de la aleación CoCrMo en la que cambia el medio al que está expuesto así como el arreglo geométrico. Por lo que se requiere de un análisis completo, reproduciendo el medio y la geometría en la que se encuentra esa pieza durante su uso.

El ensayo ASTM G-61 demuestra por electroquímica qué tan susceptible puede ser una aleación a la corrosión localizada y da un ejemplo del comportamiento de una aleación de estas características. El material de CoCrMo tiene esas mismas características por lo que el comportamiento electroquímico, particularmente la curva de polarización cíclica, es muy parecida.

El hacer una fisura o una raya en la superficie de un material genera una pequeña zona de estancamiento lo cual provocará la formación de corrosión por crevice este efecto será evidente comparando las curvas de polarización cíclicas anódicas obtenidas de este arreglo con las curvas de polarización que no son rayadas.

El estudio de espectroscopia de impedancia electroquímica revelará para aquellas probetas que estén bien pasivadas un elevado efecto capacitivo el cual se traduce a una alta resistencia a la transferencia de carga y como consecuencia una velocidad de corrosión muy baja, mientras que aquellas que sean rayadas perderán parte de este efecto, su resistencia a la transferencia de carga será menor y por lo tanto la velocidad de corrosión mayor.

3.- Objetivo.

Confirmar el cumplimiento de la composición química nominal de las piezas utilizando técnicas de caracterización metalográficas así como análisis químico por microscopía electrónica de barrido.

Realizar curvas de potencial contra tiempo con el fin de determinar el tiempo de estabilidad en el reposo.

Determinar el efecto que tiene sobre la capa pasiva el lijar o no las piezas, así como el tiempo que tarda en estabilizarse esta capa evaluando la resistencia a la polarización con respecto al tiempo para cada caso.

Determinar el efecto de la temperatura en la resistencia a la corrosión localizada de acuerdo con el ensayo descrito en la norma ASTM G-48 [9], caracterizar productos de corrosión con ayuda de estudios de difracción de rayos x.

Realizar las curvas de polarización cíclicas de acuerdo con la norma ASTM G-61 [10] y establecer qué tanto es susceptible a la corrosión localizada la aleación de CoCrMo por norma.

Usando curvas de polarización cíclicas, realizar el análisis evaluando el medio fisiológico (saliva artificial).

Sometiendo a una fisura o raya a la superficie de la probeta con el fin de propiciar la corrosión por crevice, determinar el efecto que tiene esta práctica sobre el comportamiento electroquímico de la probeta. Determinar si se forma o no corrosión por crevice.

Utilizando técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, revelar el efecto capacitivo de la estabilidad de la capa pasiva formada por el material. Utilizando la práctica de la raya sobre la superficie, determinar con impedancia cual es el efecto en la reactancia capacitiva de la capa pasiva y a partir de esta, el efecto en la velocidad de corrosión para determinar si se forma o no corrosión por crevice.

4.- Desarrollo experimental.

4.1.- Preparación para metalografía y análisis químico.

Se cuenta con lingotes comerciales de la aleación dental Remanium (15 mm de largo y 7 mm de diámetro). Debido a que la mayoría de las pruebas se realizan por triplicado, se montan 3 lingotes en resina epóxica para facilitar su preparación metalográfica.

Adicional a esto se toma otra probeta y se corta a la mitad transversalmente y después una de las mitades se corta de nuevo longitudinalmente. En el área de corte se desbasta desde lija 240 hasta lija 600 y se lleva al microscopio electrónico de barrido.

Una de las probetas montadas en resina se desbasta desde lija 240 hasta lija 600, para después ser pulidas en paño grueso y después fino. La zona pulida es atacada electrolíticamente a temperatura ambiente durante 10 segundos utilizando una fuente de poder polarizando anódicamente 2V con respecto a su potencial de reposo con el reactivo de CrO_3 y H_3PO_4 mencionado en el punto 4.7.

Se lleva la probeta ya atacada al microscopio óptico y se toman fotos a 100X, 200X y 500X para ser comparadas con la bibliografía.

4.2.- Ensayo de la norma ASTM G-48.

Para realizar el ensayo de la norma ASTM G48-03 “*Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel and Related Alloys by use of Ferric Chloride Solution [10]*” se requiere hacer una inmersión en la probeta ensayada en una solución de cloruro férrico saturada al 6% en peso, debe tener instalado un dispositivo formador de crevice, en este caso ligas alrededor de la probeta que harán el papel de formar la aireación diferencial (figura 4.1).

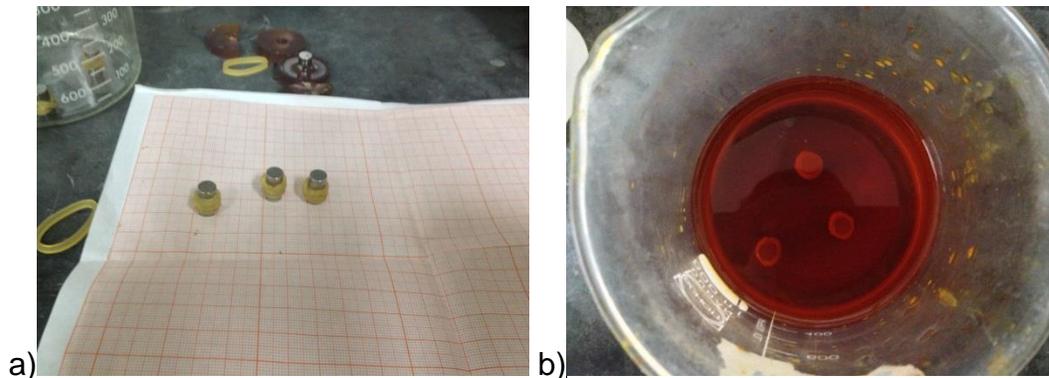


Figura 4.1. a) mostrando la manera en la que se colocó la liga alrededor de la probeta. b) la posición en la que colocan las probetas dentro de la solución.

Las probetas una vez teniendo su dispositivo formador de crevice se colocan dentro de la solución de cloruro férrico distribuidas como muestra la figura 6b.

El ensayo se realiza a temperatura ambiente y a $50^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$. Esto se hace utilizando una parrilla ajustada a esta temperatura y colocando un termómetro en un soporte universal para monitorearla (figura 4.2).



Figura 4.2. Arreglo para hacer el ensayo de la norma ASTM G-41 a 50°C.

Pasadas 72 horas se sacan las probetas ensayadas, se coloca el cloruro férrico en un contenedor de residuos y se toma fotografía de la zona donde se colocó el dispositivo formador de crevice con un estereoscopio. Se lija la muestra y se analiza por difracción de rayos X en estado sólido si hay productos de corrosión.

4.3.- Ensayo de la norma ASTM G-61.

Para realizar el ensayo de la norma G-61 “*Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, Cobalt based Alloys.*” se realizan ensayos electroquímicos de curvas de polarización cíclicas potenciodinámicas. El objetivo de la norma es evaluar la susceptibilidad que tiene una probeta a presentar corrosión localizada y es comparativa con las curvas de otros materiales. La prueba compara distancias en puntos específicos del potencial en las curvas de un material a otro.

La prueba se realiza utilizando una probeta desbastada con lija 240. Se limpia, se seca y se instala el dispositivo formador de crevice, en este caso, una línea de esmalte, recubrimiento polimérico que servirá para generar la aireación diferencial en la celda que se va a utilizar.

Se prepara la solución de cloruro de sodio (4.2) y se le burbujea nitrógeno con el fin de llevar la solución a tener la menor cantidad posible de oxígeno disuelto.

Se vierte la solución dentro de la celda para estar en contacto con la probeta fungiendo como electrodo de trabajo como se muestra en la figura 4.3. Se debe dejar inmerso antes de la polarización durante 1 hora más. Se recomienda seguir burbujeando nitrógeno para eliminar aquel que haya sido absorbido cuando se vertió el electrolito en la celda.

Posteriormente se polariza en sentido anódico desde el potencial de reposo hasta que la corriente indicada por el aparato es de 5 mA/cm^2 para después regresar al potencial de reposo terminando el ciclo.

Este procedimiento se realiza por triplicado y se descargan las gráficas para su análisis. Dado que es un ensayo estandarizado, las gráficas obtenidas pueden ser comparadas con aquellas reportadas en la literatura.

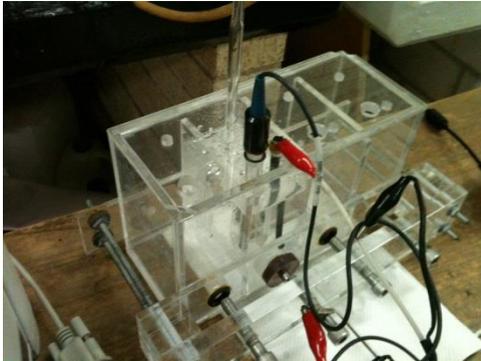


Figura 4.3. Celda utilizada para el ensayo de la norma ASTM G-61, se muestra una pipeta conectada al tanque de nitrógeno la cual desairaba la solución.

Adicional al procedimiento de la norma, se realiza el mismo ensayo con saliva artificial y sin desoxigenar, buscando simular el medio fisiológico al que está expuesto el material, las gráficas obtenidas servirán de referencia de cómo afecta el medio de inmersión a este material.

4.4 Potencial y Rp en función del tiempo.

Para la primera etapa del proyecto, es de gran utilidad identificar el potencial de reposo de la aleación trabajada así como el tiempo necesario que debe de estar inmerso en la saliva artificial para estabilizarse. Una vez estable se conducen pruebas de polarización de bajo campo Rp utilizando el equipo mencionado en 4.8.

El procedimiento para realizar el arreglo de una celda para este equipo es el siguiente:

Tomar la probeta o lingote de la aleación Co-Cr-Mo sin lijar y conectarla con un caimán a la terminal de electrodo de trabajo del equipo Gill. Conectar el electrodo de referencia y el contra-electrodo al equipo. Programar la curva E vs t tomando una medición de potencial cada segundo durante 3600 segundos. Una vez terminada esta prueba proceder a hacer la polarización de bajo campo, de -40 mV a +40mV sobre el potencial de reposo. Realizar este procedimiento para las 3 probetas.

Se toma registro de las gráficas E vs t y E vs I en bajo campo para posteriormente obtener un tiempo de estabilización y la R_p . Este experimento se realiza antes de lijar y de nuevo después de lijar (figura 4.4).

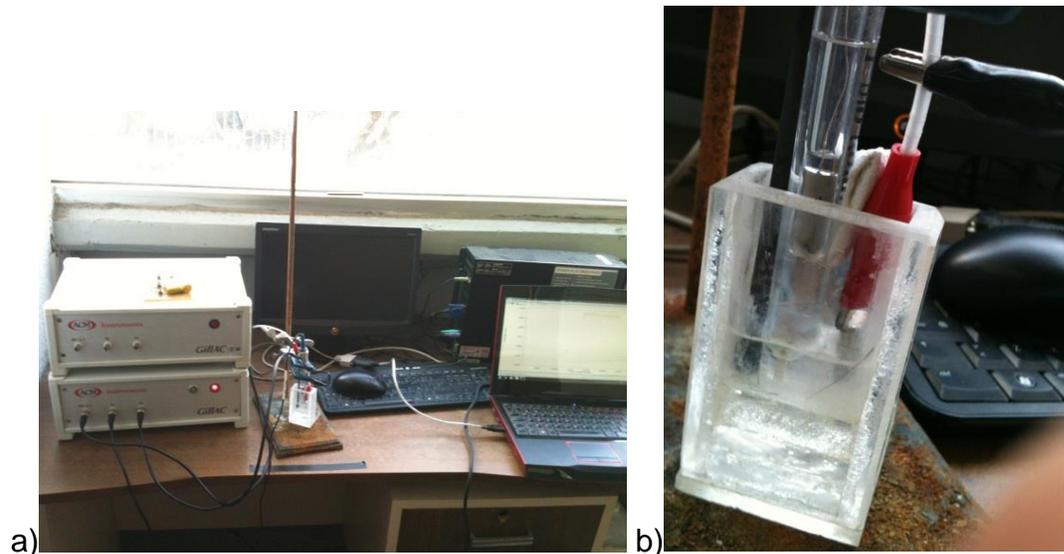


Figura 4.4. a) Arreglo general del sistema potenciostato-galvanostato con la celda y la computadora. b) posición de los electrodos dentro de la celda.

El experimento para determinar R_p vs t se hace de manera potencioestática con un equipo Vimar. Se colocan 3 electrodos en una celda múltiple y se conectan los cables para cerrar el circuito en el primer electrodo, al electrodo de referencia y al auxiliar. Una vez preparado el arreglo se procede a llenar la primera celda con la saliva artificial. Justo después de haberla llenado se polariza desde el potencial de reposo que marque -40 mV catódicamente, se toma la lectura en corriente y posteriormente se polariza a $+40$ mV en sentido anódico y de nuevo se toma la medida de corriente.

Procediendo con la siguiente celda, se desconecta el cable del electrodo de trabajo al siguiente electrodo, se pasan el electrodo de referencia y el de grafito a la segunda celda y se llena esta misma con el electrolito. Se hace el estudio de bajo campo y se prosigue a la tercera celda.

Este procedimiento de las 3 celdas se realizará para un tiempo de 0, 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos.

4.5 Preparación de pruebas de curvas de polarización cíclicas.

En la segunda etapa del proyecto es necesario estudiar el caso particular en el cual las probetas están en operación cuyas condiciones están fuera de la norma.

Se lijan 3 probetas hasta lija 600 y se hace la inmersión en saliva artificial y se deja estabilizar durante 25 minutos. Se procede a generar las curvas de polarización cíclicas en este medio elevando el potencial positivamente hasta llegar a 5 mA para después regresar al potencial de corrosión. Realizar por triplicado.

Se desbastan las mismas 3 probetas hasta lija 600, se dejan inmersas en saliva artificial durante 25 minutos pero ahora con un exacto o "cutter" se le hace una raya a lo largo de su superficie pasando por el centro sin llegar a los extremos.

Se hace la inmersión de estas probetas en saliva artificial y se deja estabilizar durante 25 minutos. Posterior a esto se procede a generar las curvas de polarización cíclicas anódicas elevando el potencial positivamente hasta llegar a 5 mA para después regresar al potencial de corrosión. Realizar por triplicado.

Se desbastan las mismas 3 probetas hasta lija 600, se vuelve a hacer el corte por el centro de la misma manera. Adicional a esto, se burbujea saliva artificial con nitrógeno gas (N_2) durante 1 hora con el objetivo de remover el oxígeno. Pasada la hora se hace la inmersión de la probeta rayada en la saliva desoxigenada y se deja estabilizar durante 25 minutos. Posterior a esto se procede a generar las curvas de polarización cíclicas anódicas elevando el potencial positivamente hasta llegar a 5 mA para después regresar al potencial de corrosión. Realizar por triplicado.

Se toma una muestra de acero inoxidable, se desbasta hasta lija 600 y se hace la inmersión en saliva artificial dejándola reposar el tiempo suficiente hasta que el potencial se haya estabilizado (1 hora aprox). Se procede a generar su curva cíclica anódica elevando el potencial positivamente hasta llegar a 5 mA para después regresar al potencial de corrosión.

Se toma la misma muestra de acero inoxidable, se desbasta hasta lija 600 y a esta se le genera una raya en la misma manera que se rayaron las probetas de Co-Cr-Mo. Se hace la inmersión en saliva artificial durante 1 hora aproximadamente y se procede a generar su curva cíclica anódica elevando el potencial positivamente hasta llegar a 5 mA para después regresar al potencial de corrosión.

4.6 Preparación de pruebas de impedancia electroquímica.

Se toman las probetas montadas en resina epóxica y se desbastan hasta lija 600. Se hace la inmersión en saliva artificial y se deja estabilizar durante 25 minutos. Se procede a realizar un barrido de amplitud constante de 10 mV desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz. Se grafican los diagramas de Nyquist, Bode y Bode fase.

Se toman las mismas probetas y se desbastan hasta lija 600. Se deja estabilizar durante 25 minutos para posteriormente con un exacto o "cutter" hacerle una raya a lo largo de su superficie pasando por el centro sin llegar a los extremos. Se procede a realizar un barrido de amplitud constante de 10 mV desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz. Se grafican los diagramas de Nyquist, Bode y Bode fase.

Se toma una de las probetas utilizadas y se desbasta hasta lija 600. Se hace una inmersión durante 25 para posteriormente extraerla y rayarla con un exacto de la misma forma que las anteriores. Se realiza un barrido cíclico hasta que la probeta llegue a 5 mA y después regrese al potencial de corrosión. Se procede a realizar un barrido de amplitud constante de 10 mV desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz. Se grafican los diagramas de Nyquist, Bode y Bode fase.

Se toma otra de las probetas utilizadas y se desbasta hasta lija 600. Se realiza la inmersión durante 25 minutos y se raya con un exacto de la misma forma que las anteriores. Se realiza una polarización anódica hasta que la probeta llegue a 5 mA. Inmediatamente después de que termine se toma la curva de potencial contra tiempo que indicará la "relajación de la probeta", una vez que alcanza la estabilidad se procede a realizar un barrido de amplitud constante de 10 mV desde 10,000 Hz hasta 0.01 Hz. Se grafican los diagramas de Nyquist, Bode y Bode fase.

4.7 Soluciones empleadas

- Solución de ataque: 1.8 wt% CrO₃, 6 wt% H₃PO₄ en agua destilada [2].
- Saliva artificial [4]
- Solución de cloruro de sodio al 3.56% en peso en agua destilada
- Solución de cloruro férrico al 6%

4.8 Equipo empleado.

- Potenciostato-galvanostato Gill AC
- ACM instruments serial no.1123 sequencer software.
- Computadora captadora de datos
- Potenciostato-galvanostato Vimar
- Electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia

- Electrodo de grafito como electrodo auxiliar

5. Resultados.

5.1.- Análisis químicos y metalografías.

Se llevó un lingote cortado transversal y longitudinalmente a un estudio de análisis químico por microscopía electrónica de barrido, a continuación, de la figura 5.1 a 5.8 se muestran los resultados.

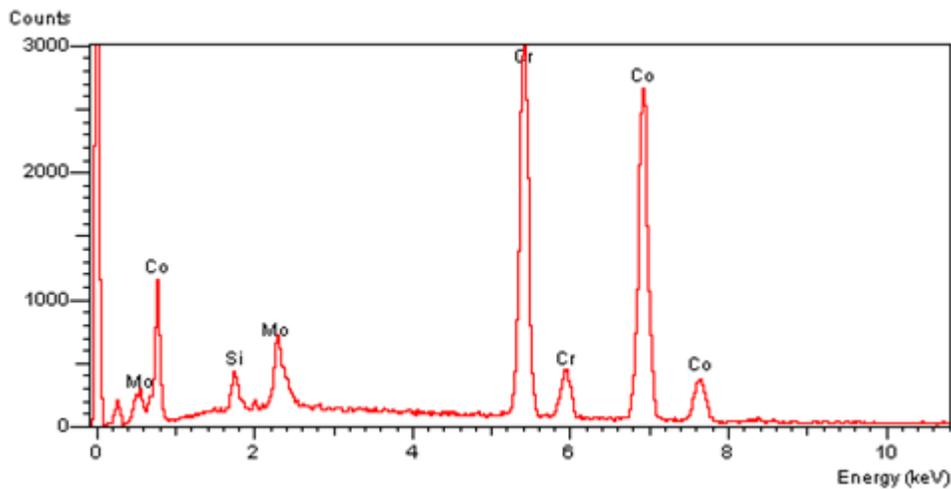


Figura 5.1. Espectro de dispersión de energías en la zona transversal

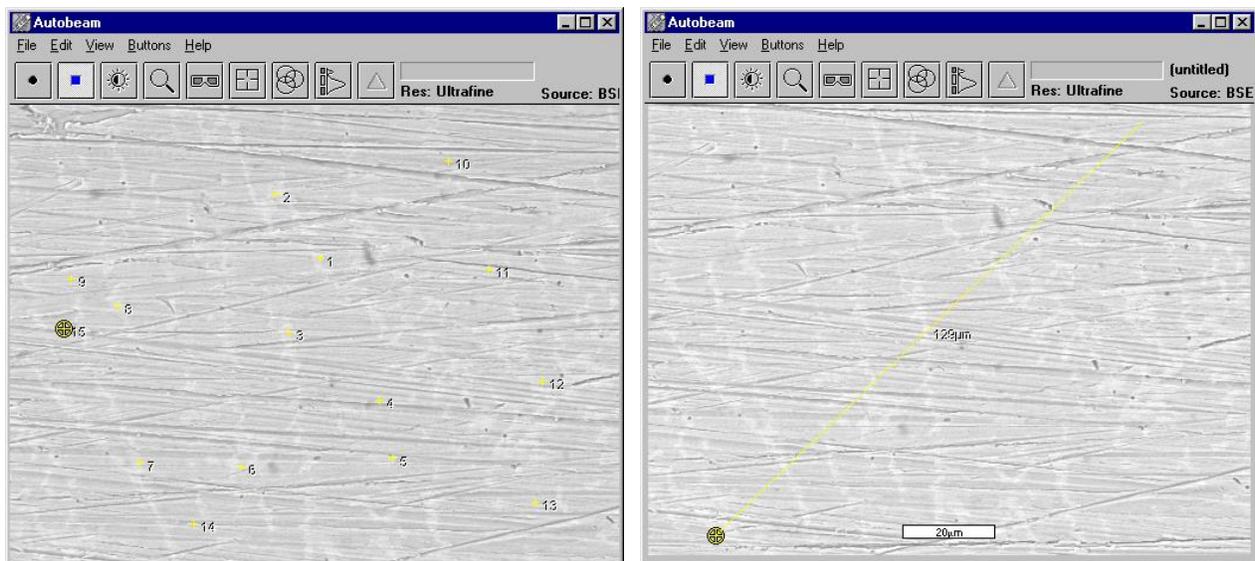


Figura 5.2. Muestra las zonas donde se hizo el análisis puntual así como la trayectoria entre los puntos que se hizo en el análisis lineal en la zona transversal.

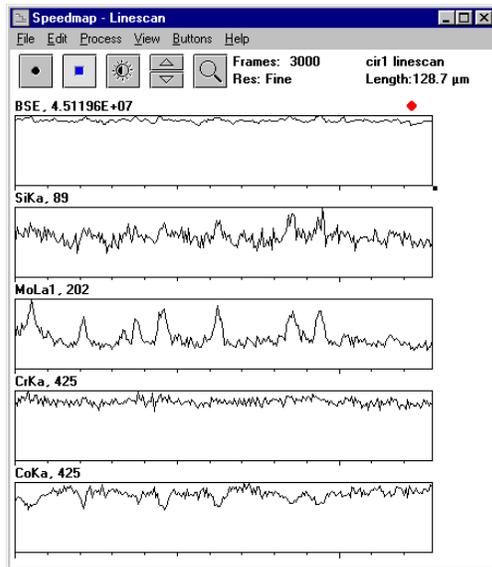


Figura 5.3. Resultados del Análisis lineal de la zona transversal

#	Elem%	Si K	Elem%	Cr K	Elem%	Cu K	Elem%	Mo L	Atomic%	Si K	Atomic%	Cr K	Atomic%	Cu K	Atomic%	Mo L
1	2.63		75.15		1.12		21.1		5.28		81.35		0.99		12.38	
2	4.83		77.02		1.3		16.85		9.3		80.1		1.11		9.5	
3	2.92		71.78		1.21		24.1		5.93		78.67		1.08		14.31	
4	2.64		82.08		2.14		13.14		5.1		85.65		1.83		7.43	
5	2.51		82.41		1.64		13.44		4.85		86.13		1.41		7.61	
6	2.23		83.63		1.56		12.58		4.3		87.25		1.33		7.11	
7	2.88		75.06		0.86		21.19		5.77		81.07		0.76		12.4	
8	2.68		82.74		2.23		12.35		5.15		85.99		1.9		6.96	
9	2.48		75.18		1.01		21.32		4.98		81.58		0.9		12.54	
10	2.51		82.88		1.53		13.08		4.85		86.46		1.3		7.39	
11	2.61		81.31		1.92		14.17		5.06		85.24		1.65		8.05	
12	2.75		74.96		1.5		20.8		5.5		80.99		1.32		12.18	
13	1.94		87		1.82		9.24		3.7		89.6		1.54		5.16	
14	2.27		85.38		2.08		10.27		4.33		88.16		1.76		5.75	
15	2.26		85.27		1.46		11.01		4.32		88.26		1.24		6.17	

Figura 5.4. Resultados del análisis puntual de la zona transversal

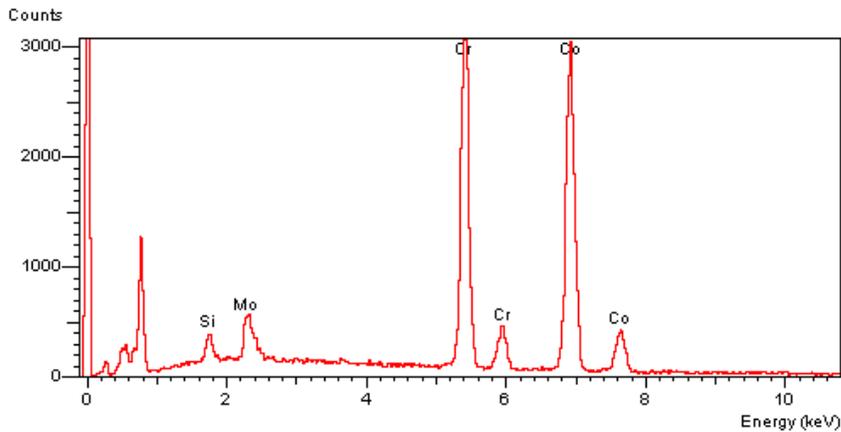


Figura 5.5. Espectro de dispersión de energías en la zona longitudinal

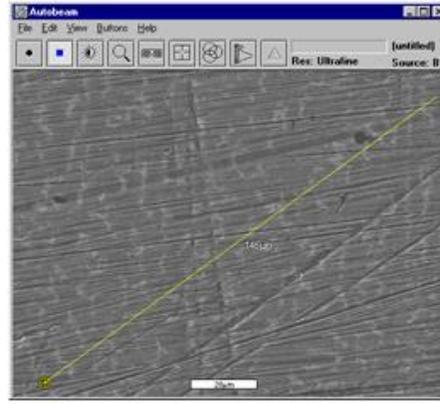
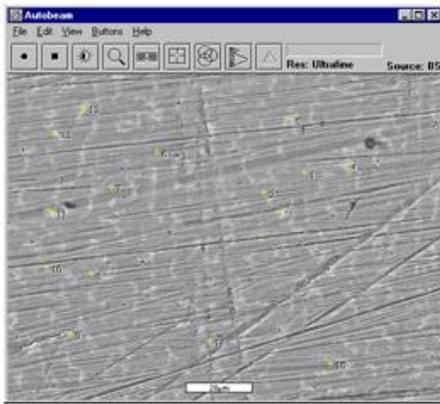


Figura 5.6. Muestra las zonas donde se hizo el análisis puntual así como la trayectoria entre los puntos que se hizo en el análisis lineal en la zona longitudinal.

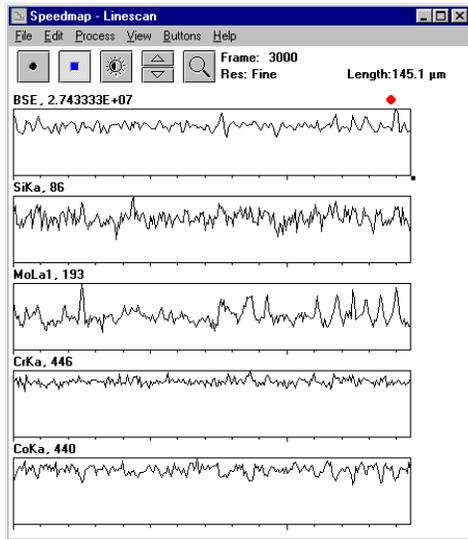


Figura 5.7. Resultados del Análisis lineal de la zona longitudinal.

#	Elem%	Si K	Elem%	Cr K	Elem%	Cu K	Elem%	Mo L	Atomic%	Si K	Atomic%	Cr K	Atomic%	Cu K	Atomic%	Mo L
1	2.57		79.96		1.5		15.96		5.03		84.52		1.3		9.14	
2	2.39		84.42		1.8		11.39		4.58		87.5		1.52		6.4	
3	8.03		67.51		1.69		22.78		15.46		70.25		1.44		12.85	
4	3.25		67.91		1.58		27.26		6.69		75.46		1.44		16.41	
5	2.93		71.49		1.5		24.08		5.95		78.4		1.34		14.31	
6	2.06		86.03		1.62		10.29		3.94		88.92		1.37		5.76	
7	2.15		82.46		2.21		13.18		4.17		86.44		1.9		7.49	
8	2.86		76.46		1.61		19.07		5.67		81.86		1.41		11.06	
9	2.59		82.64		1.4		13.37		5.01		86.24		1.19		7.56	
10	2.79		76.62		1.32		19.28		5.53		82.12		1.15		11.2	
11	3.04		78.6		1.4		16.96		5.94		83.12		1.22		9.72	
12	2.42		81.83		0.85		14.9		4.71		86.07		0.74		8.49	
13	2.09		84.74		1.66		11.51		4.03		88.08		1.41		6.49	
14	2.72		80.65		2.15		14.48		5.28		84.64		1.85		8.23	
15	2.39		84.65		1.54		11.41		4.59		87.69		1.31		6.41	

Figura 5.8. Resultados del análisis puntual de la zona longitudinal.

Para el estudio más completo en la aleación se realizaron metalografías en la zona transversal del lingote (figuras 5.9 a 5.11) con el fin de contrastarlas con las reportadas en la literatura [2].



Figura 5.9. Metalografía de la aleación Remanium GM 800. 100x. ataque electroquímico +2V, 10 seg con CrO_3 en H_3PO_4

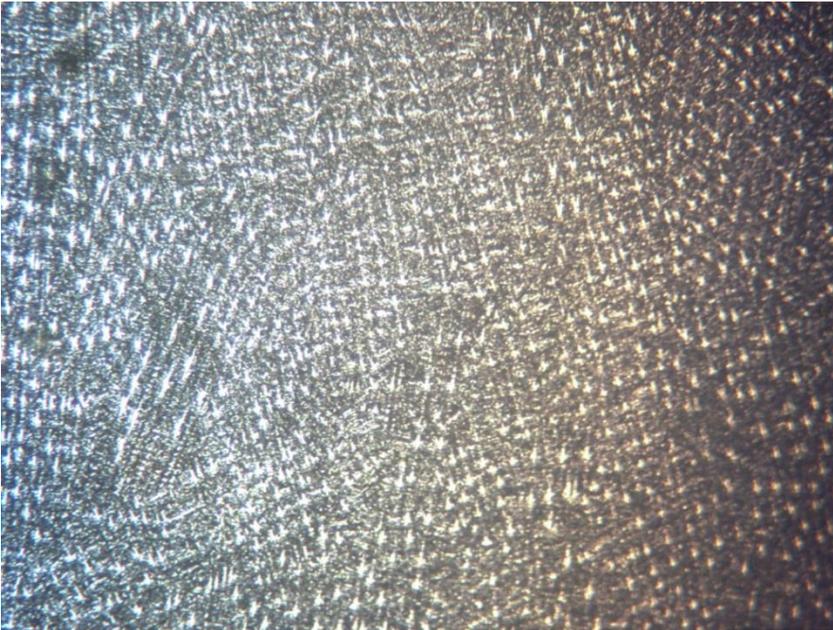


Figura 5.10. Metalografía de la aleación Remanium GM 800. 200x. ataque electroquímico +2V, 10 seg con CrO_3 en H_3PO_4

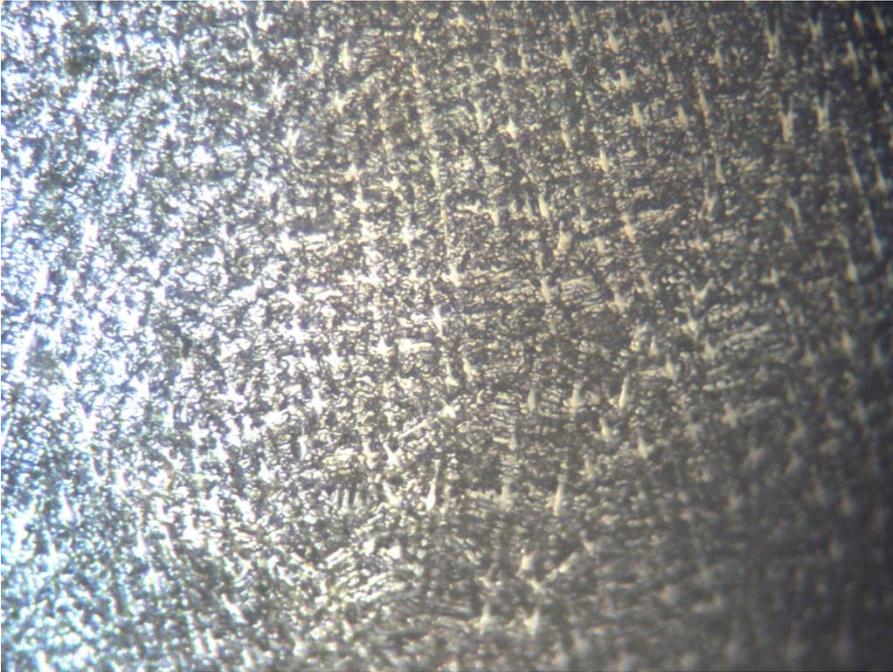


Figura 5.11. Metalografía de la aleación Remanium GM 800. 500x. ataque electroquímico +2V, 10 seg con CrO_3 en H_3PO_4

5.2.- Documentación visual del ensayo de la norma G-48 [9].

Después de la inmersión en la solución de cloruro de hierro durante 72 horas, se obtuvieron las probetas en las condiciones mostradas de la figura 5.12 a la 5.15.



Figura 5.12. Probetas recién salidas de la solución. Las 3 de la izquierda fueron ensayadas a temperatura ambiente, las 3 de la derecha fueron a temperatura de 60°C.



Figura 5.13. Probetas ensayadas a temperatura ambiente. No se aprecia rasgos de corrosión localizada.



Figura 5.14. Probetas ensayadas a una temperatura alrededor de 60 °C, se aprecian precipitados de hematita comprobados en la sección de resultados 5.1.



Figura 5.15. Mismas probetas que en la figura 5.14 esta vez enjuagadas. Se observa un rastro grisáceo en el lugar donde se colocó la liga.

Los posibles productos de corrosión son lijados de la muestra y son llevados a difracción de rayos x para su caracterización, los resultados se muestran a continuación en la figura 5.16.

Facultad de Química, USAI, UNAM México 
Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

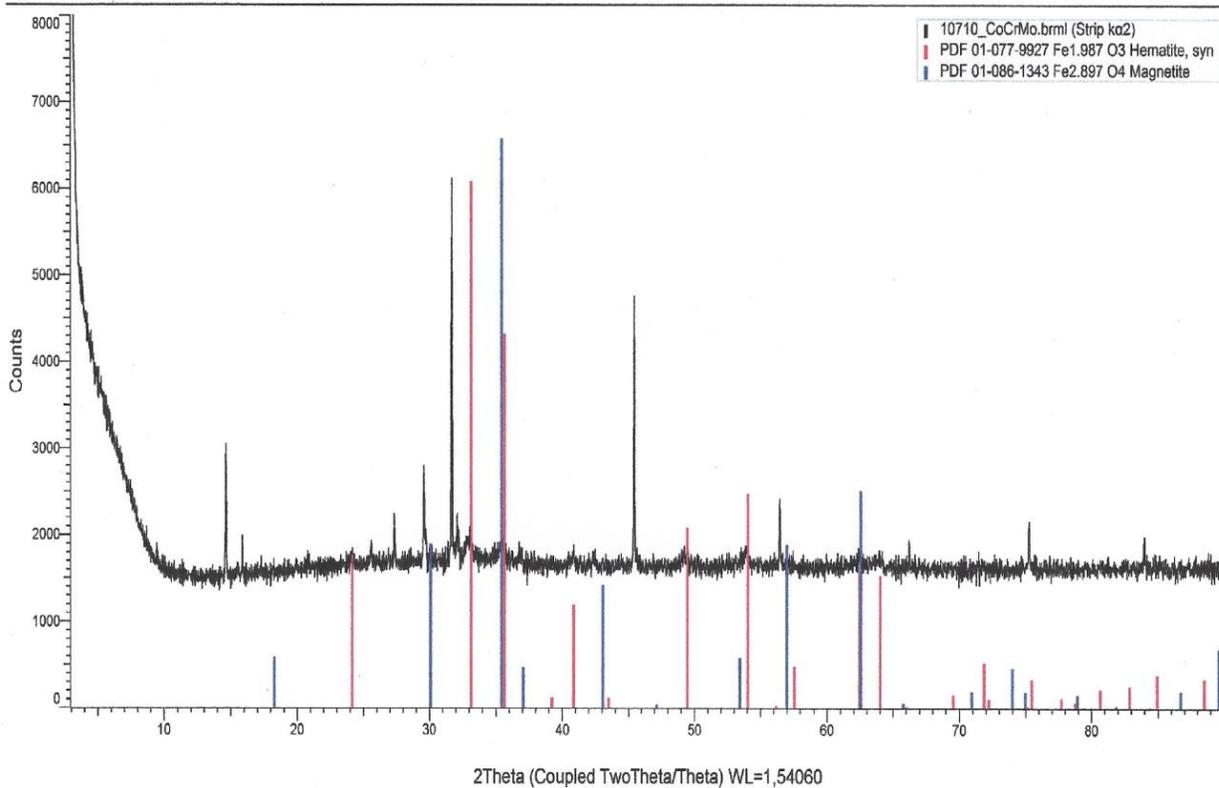


Figura 5.16. Residuos sólidos encontrados en el ensayo G-48 a 60°C, solo se encuentra hematita y magnetita.

5.3. Ensayos electroquímicos.

5.3.1 Curvas de la norma ASTM G-61.

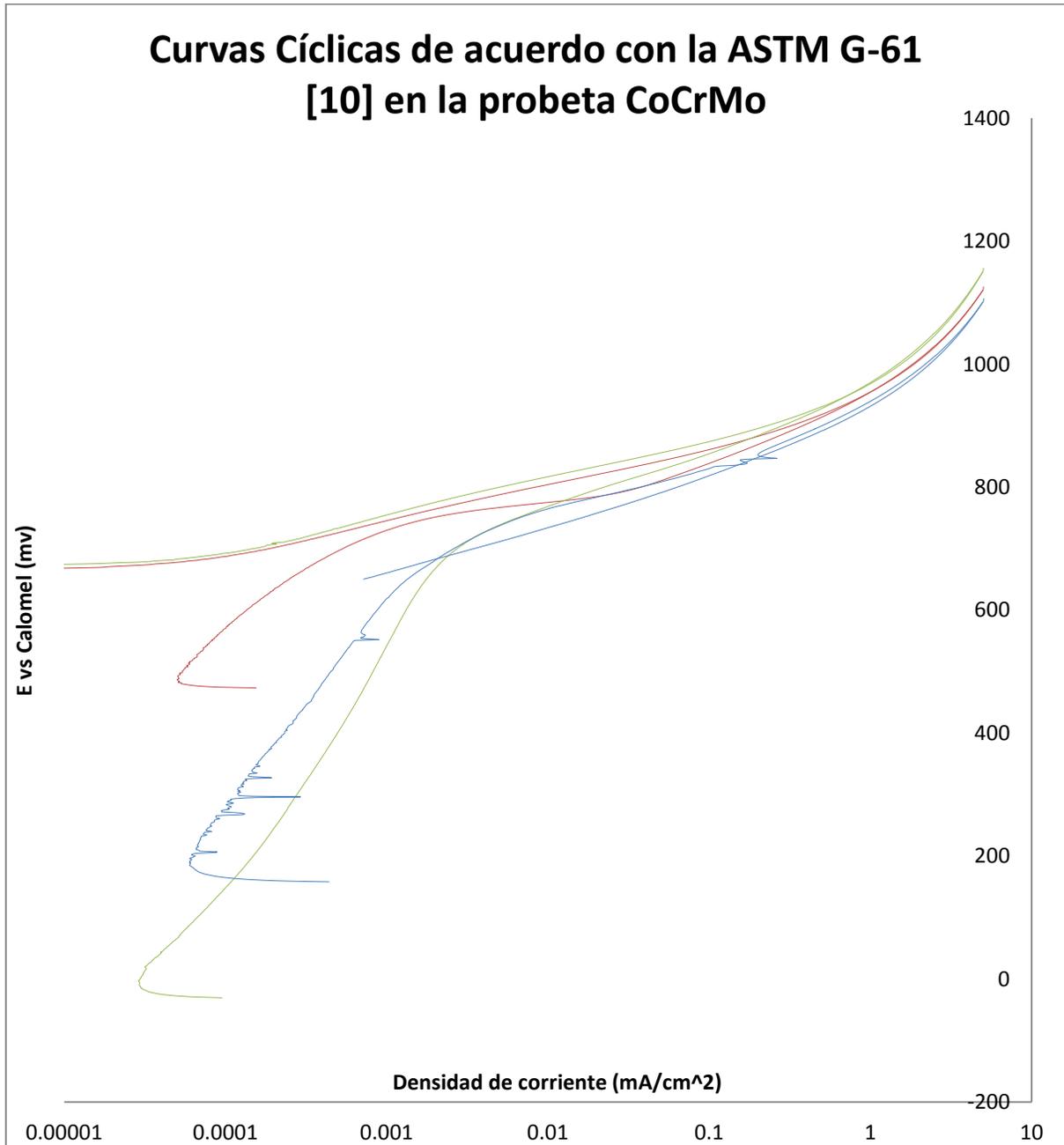


Figura 5.17. Se muestran probetas ensayadas de acuerdo con la norma ASTM G-61.

Como una referencia se presenta la curva cíclica anódica de un acero inoxidable 316 bajo las mismas condiciones (figura 5.18).

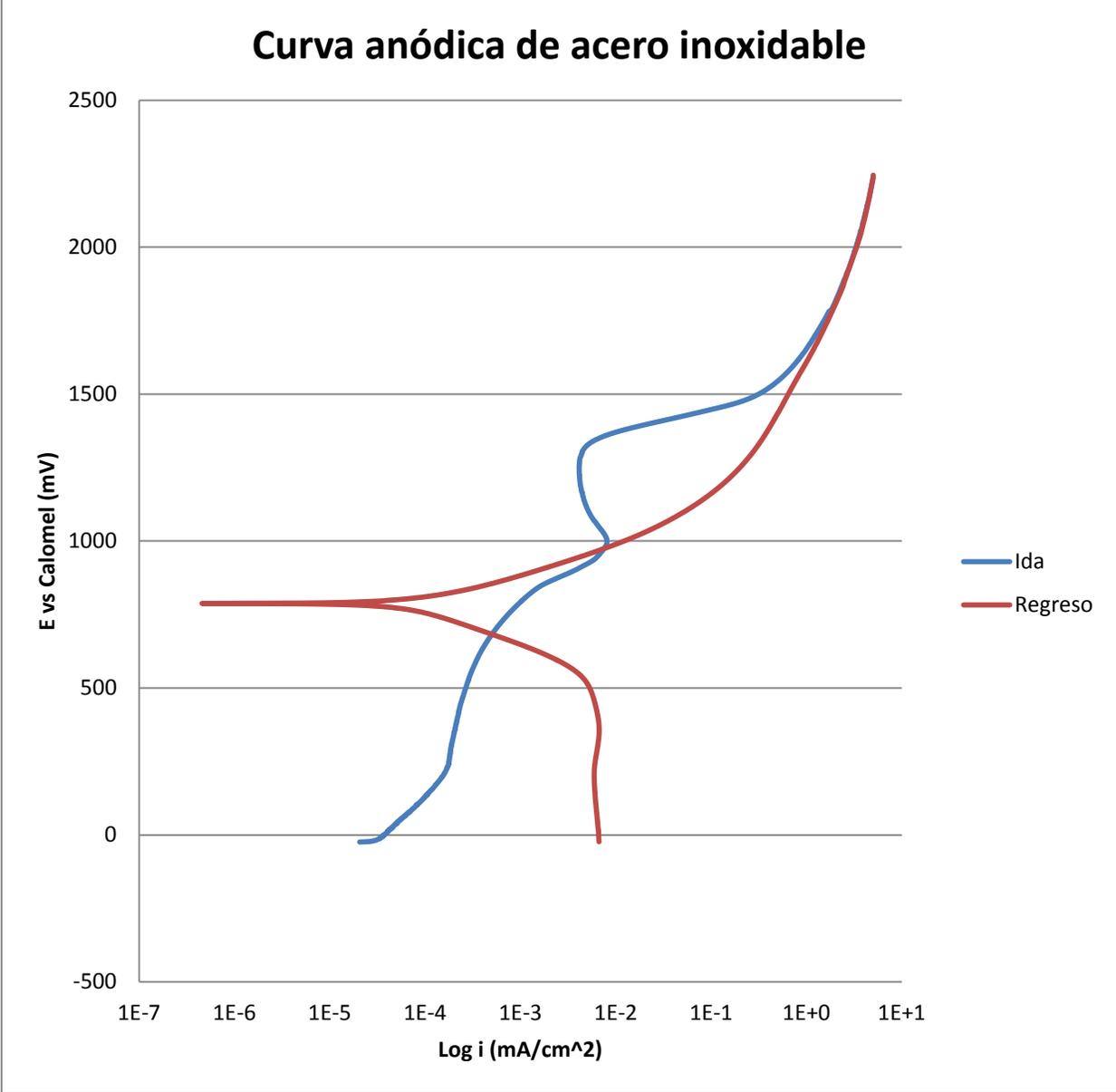


Figura 5.18. Se muestran la probeta de acero inoxidable 316 de acuerdo con la norma ASTM G-61.

5.3.2. Potencial y Rp en función del tiempo.

Tabla 5.1. Se muestran 3 probetas ensayadas en bajo campo para corrosión uniforme (Rp) con respecto al tiempo.

tiempo	Variable	Muestra A	Muestra B	Muestra C
0	E reposo (mV)	-2.10E+02	-3.90E+02	-1.15E+02
	I Catódico (mA)	-1.00E-03	-7.00E-03	-7.00E-03
	I Anódico(mA)	4.00E-04	1.03E-03	3.00E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	1.12E+04	1.96E+03	2.15E+03
	I corr (mA)	2.32E-03	1.33E-02	1.21E-02
	V corr (mpys)	2.69E-02	1.54E-01	1.40E-01
15	E reposo (mV)	-1.97E+02	-2.20E+02	-1.08E+02
	I Catódico (mA)	-8.00E-04	0.00E+00	-9.00E-04
	I Anódico(mA)	2.00E-03	5.00E-04	1.80E-03
	Rp(mV*cm ² /mA)	5.61E+03	3.14E+04	5.82E+03
	I corr (mA)	4.63E-03	8.28E-04	4.47E-03
	V corr (mpys)	5.38E-02	9.60E-03	5.18E-02
30	E reposo (mV)	-4.60E+01	-5.40E+01	-7.80E+01
	I Catódico (mA)	0.00E+00	0.00E+00	-1.00E-04
	I Anódico(mA)	3.00E-04	1.50E-04	2.00E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	5.24E+04	1.05E+05	5.24E+04
	I corr (mA)	4.97E-04	2.48E-04	4.97E-04
	V corr (mpys)	5.76E-03	2.88E-03	5.76E-03
45	E reposo (mV)	-6.30E+01	-6.10E+01	-7.50E+01
	I Catódico (mA)	-1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00
	I Anódico(mA)	1.00E-04	1.50E-04	2.00E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	7.85E+04	1.05E+05	7.85E+04
	I corr (mA)	3.31E-04	2.48E-04	3.31E-04
	V corr (mpys)	3.84E-03	2.88E-03	3.84E-03
60	E reposo (mV)	-5.30E+01	-6.80E+01	-7.20E+01
	I Catódico (mA)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	I Anódico(mA)	3.00E-04	1.00E-04	1.00E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	5.24E+04	1.57E+05	1.57E+05
	I corr (mA)	4.97E-04	1.66E-04	1.66E-04
	V corr (mpys)	5.76E-03	1.92E-03	1.92E-03
90	E reposo (mV)	-1.12E+02	-2.80E+01	-7.00E+01
	I Catódico (mA)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	I Anódico(mA)	1.00E-04	1.00E-04	1.50E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	1.57E+05	1.57E+05	1.05E+05
	I corr (mA)	1.66E-04	1.66E-04	2.48E-04
	V corr (mpys)	1.92E-03	1.92E-03	2.88E-03
120	E reposo (mV)	-3.00E+01	-4.70E+01	-6.90E+01
	I Catódico (mA)	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
	I Anódico(mA)	2.00E-04	5.00E-04	3.00E-04
	Rp(mV*cm ² /mA)	7.85E+04	3.14E+04	5.24E+04
	I corr (mA)	3.31E-04	8.28E-04	4.97E-04
	V corr (mpys)	3.84E-03	9.60E-03	5.76E-03

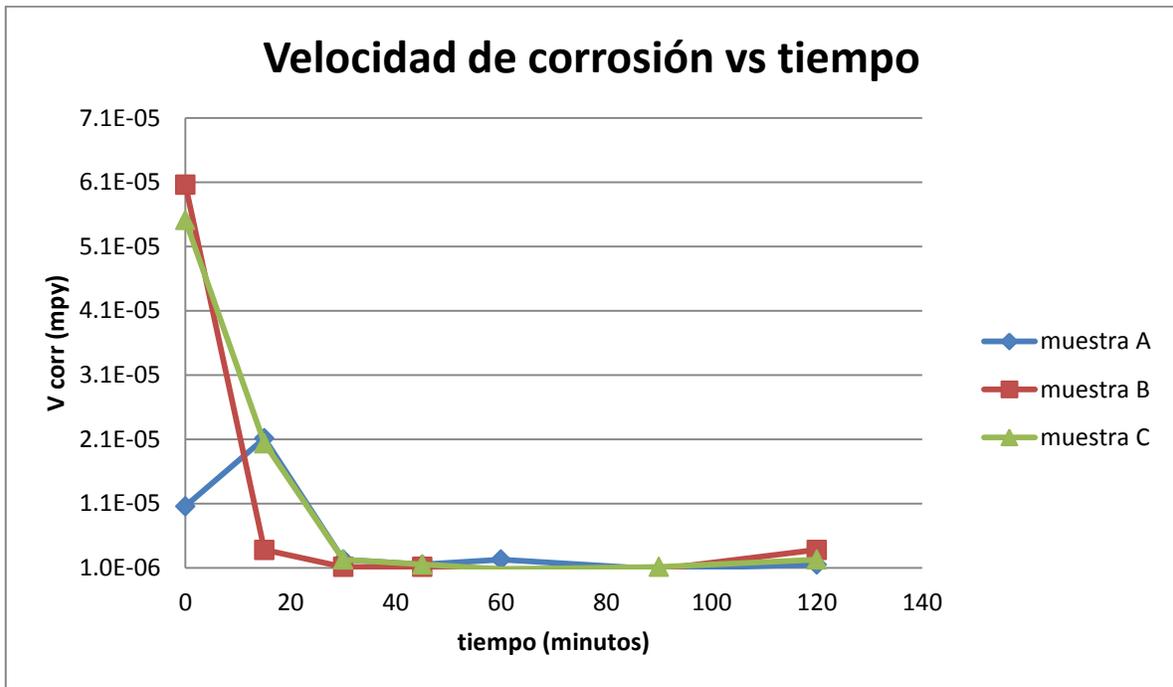


Figura 5.19. Gráfica de los resultados de la tabla 2. Es evidente el descenso en la velocidad de corrosión con respecto al tiempo debido a la formación de la capa pasiva.

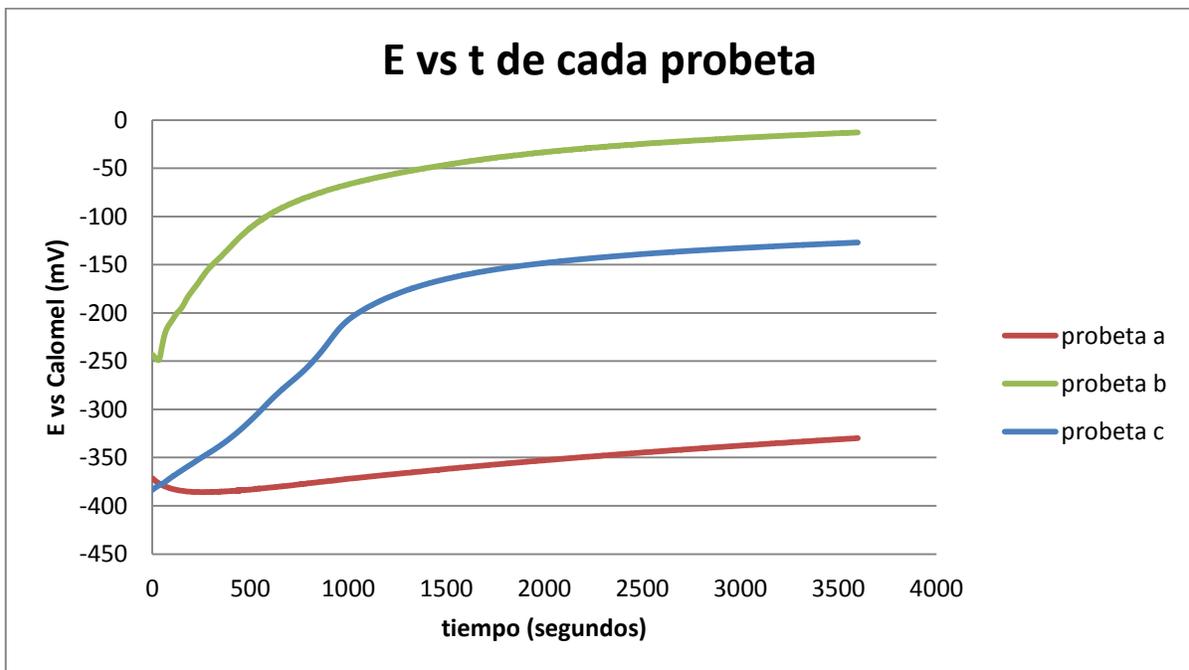


Figura 5.20. Curva E vs t antes de lijar inmersas en saliva artificial durante 1 hora.

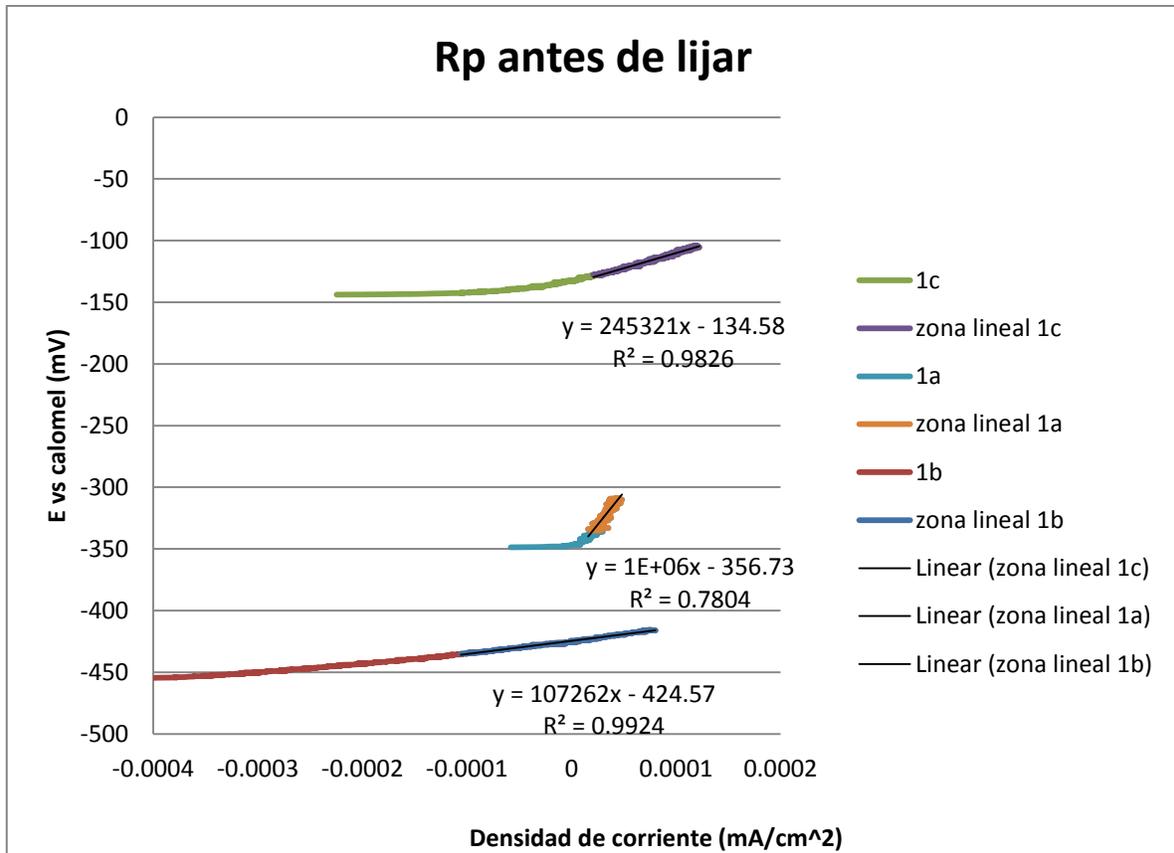


Figura 5.21. Ensayo de bajo campo para las probetas antes de lijar después de 1 hora de inmersión en saliva artificial. Los valores de la pendiente de la ecuación de la recta en la zona lineal de cada curva representan la R_p .

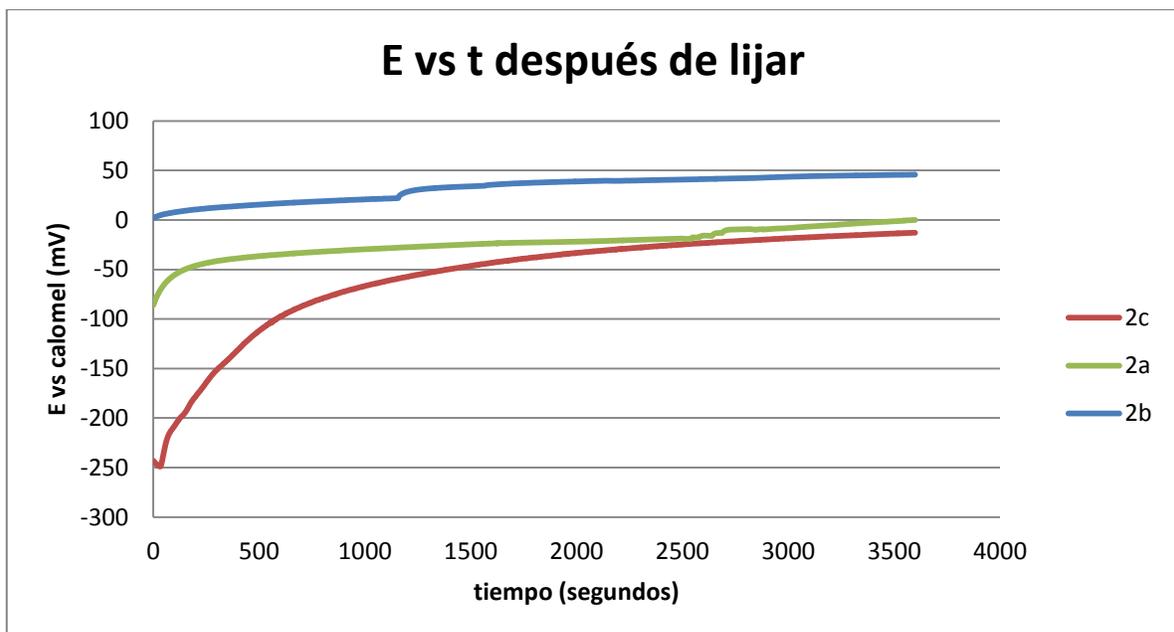


Figura 5.22. Curva E vs t después de lijar inmersa en saliva artificial durante 1 hora.

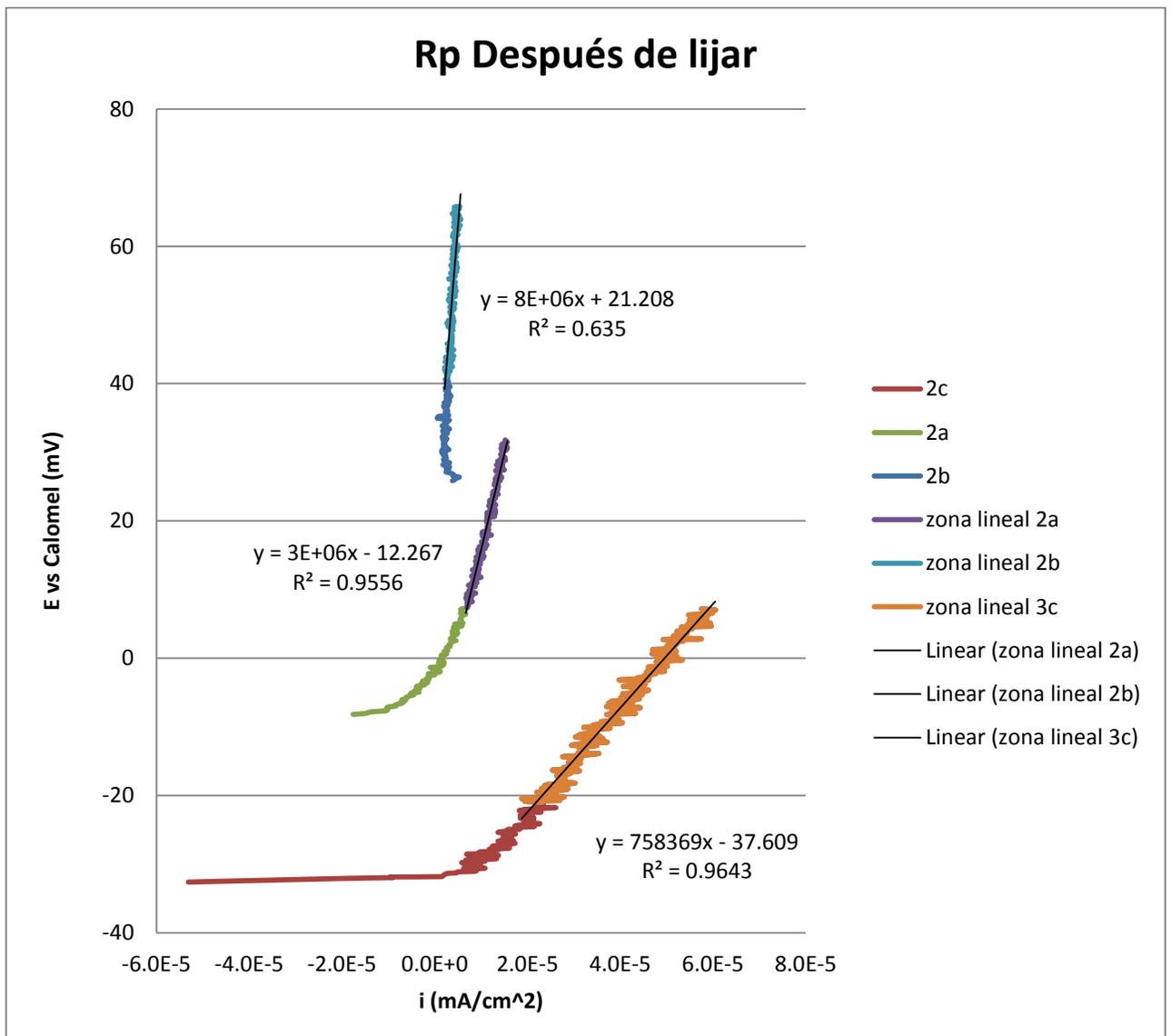


Figura 5.23. Ensayo de bajo campo para las probetas lijadas después de 1 hora de inmersión en saliva artificial.

5.3.3 Curvas de polarización cíclicas.

Se presentan a continuación (figuras 5.24 a la 5.26) las curvas de polarización cíclicas propuestas para el estudio de la susceptibilidad a la corrosión por crevice para el sistema particular de la aleación. Se comienza con las curvas de polarización cíclicas en una superficie lijada sin modificarla de ninguna forma.

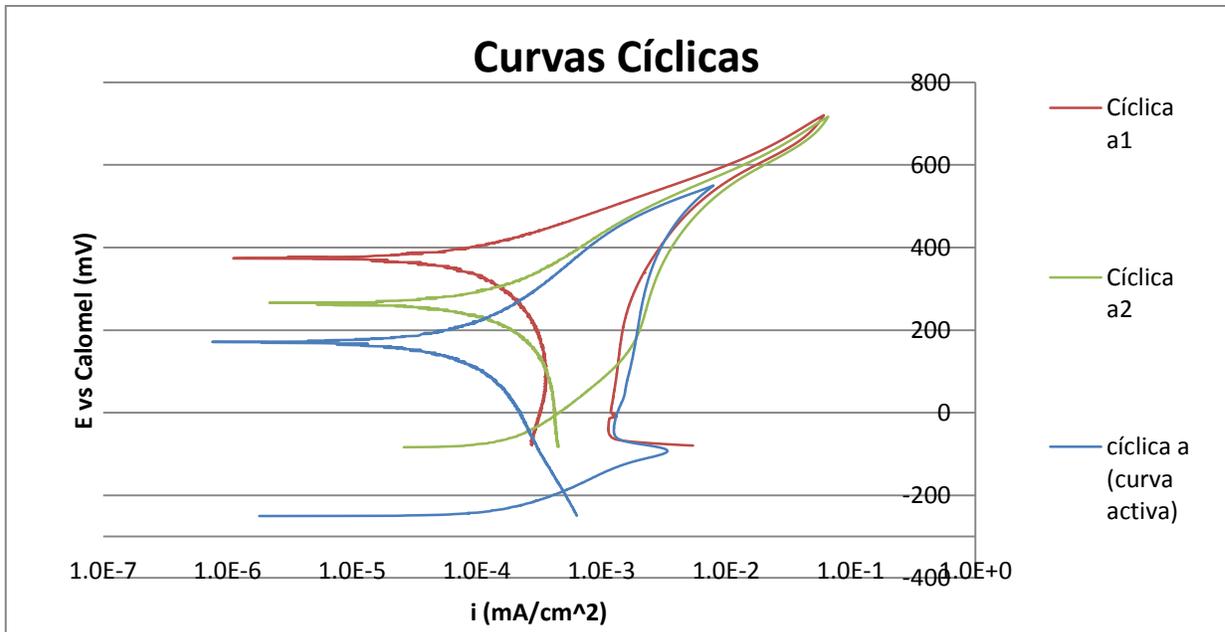


Figura 5.24. Curvas cíclicas ensayadas en 3 diferentes probetas

A continuación se muestran las probetas rayadas sin desoxigenar (figura 5.25).

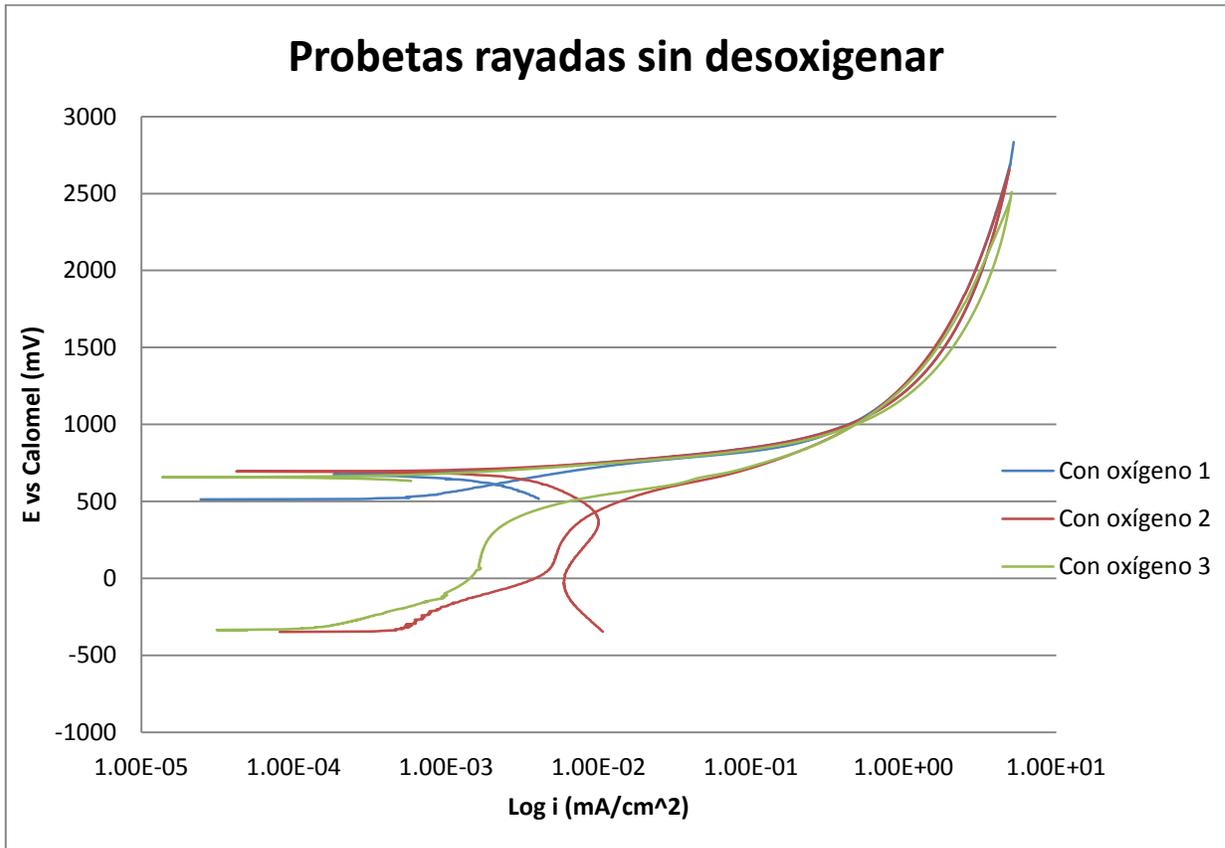


Figura 5.25. Curvas cíclicas de probetas rayadas en 3 diferentes probetas

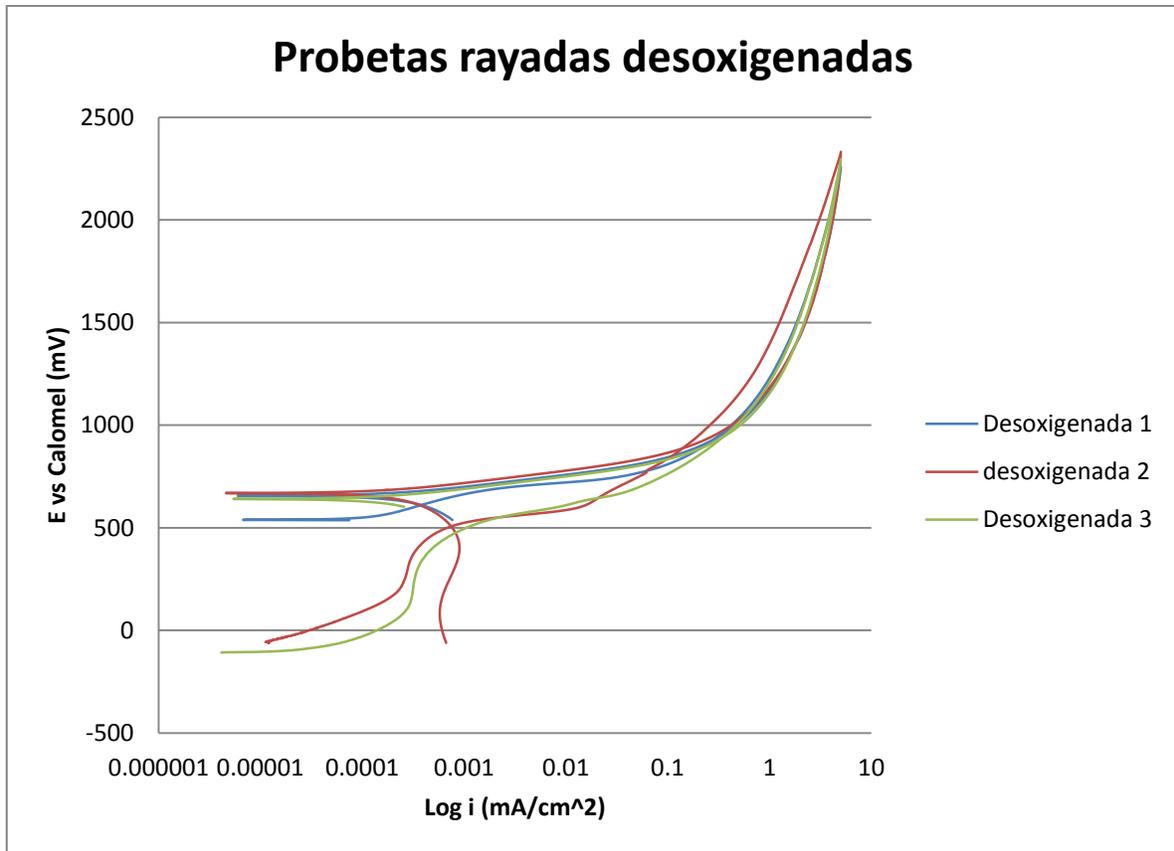


Figura 5.26. Curvas cíclicas de probetas rayadas en 3 diferentes probetas desoxigenadas.

5.3.4 Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

A continuación se muestran los resultados de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica en probetas sin raya, con raya y después de polarizar anódica y cíclicamente. Los resultados se presentan en diagramas de Nyquist, Bode y Bode fase (figuras 5.27 a la 5.36)

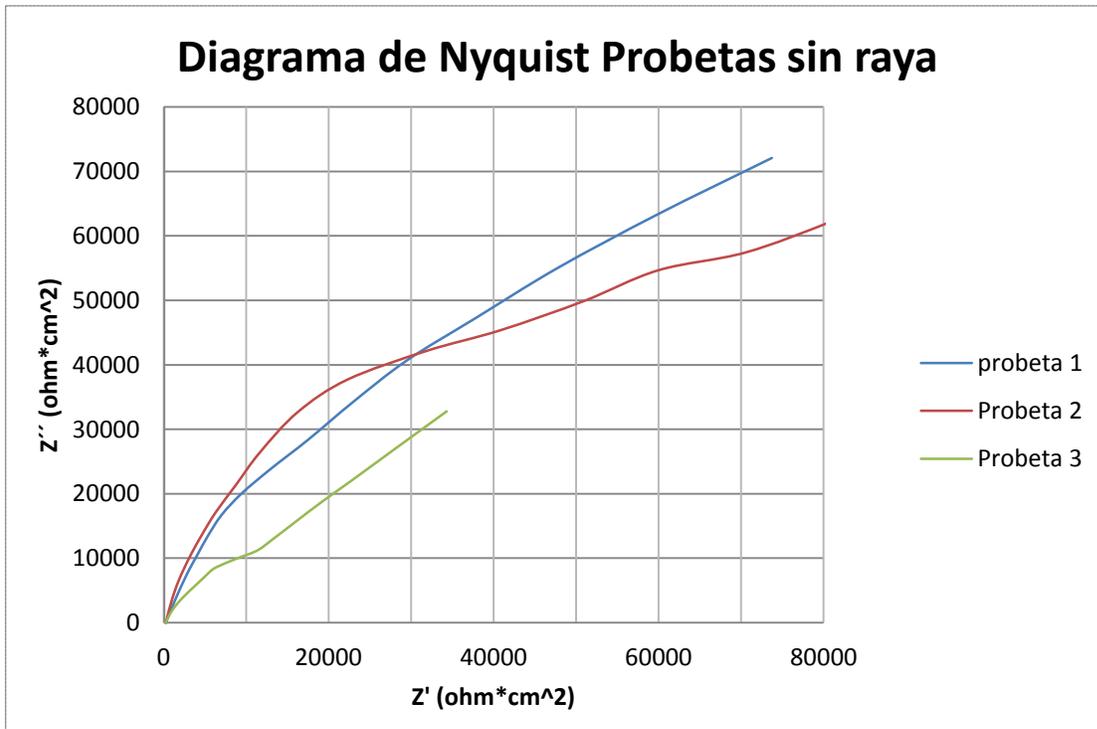


Figura 5.27. Diagrama de Nyquist de probetas sin raya.

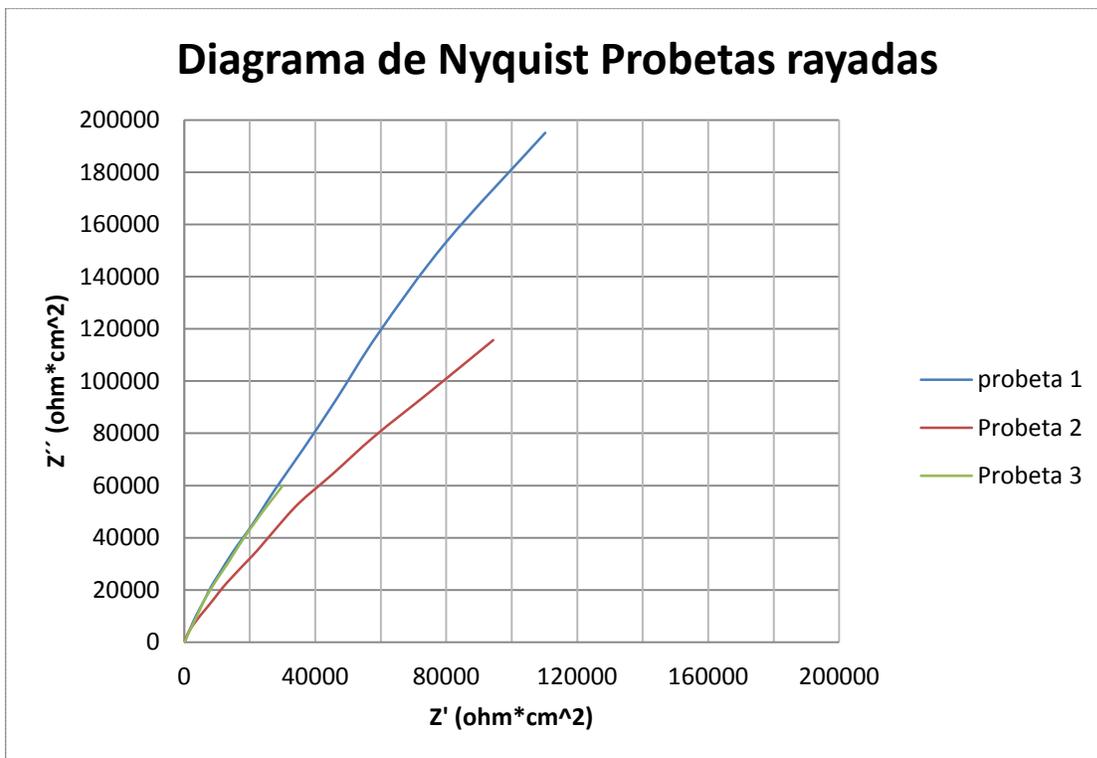


Figura 5.28. Diagrama de Nyquist de probetas rayadas.

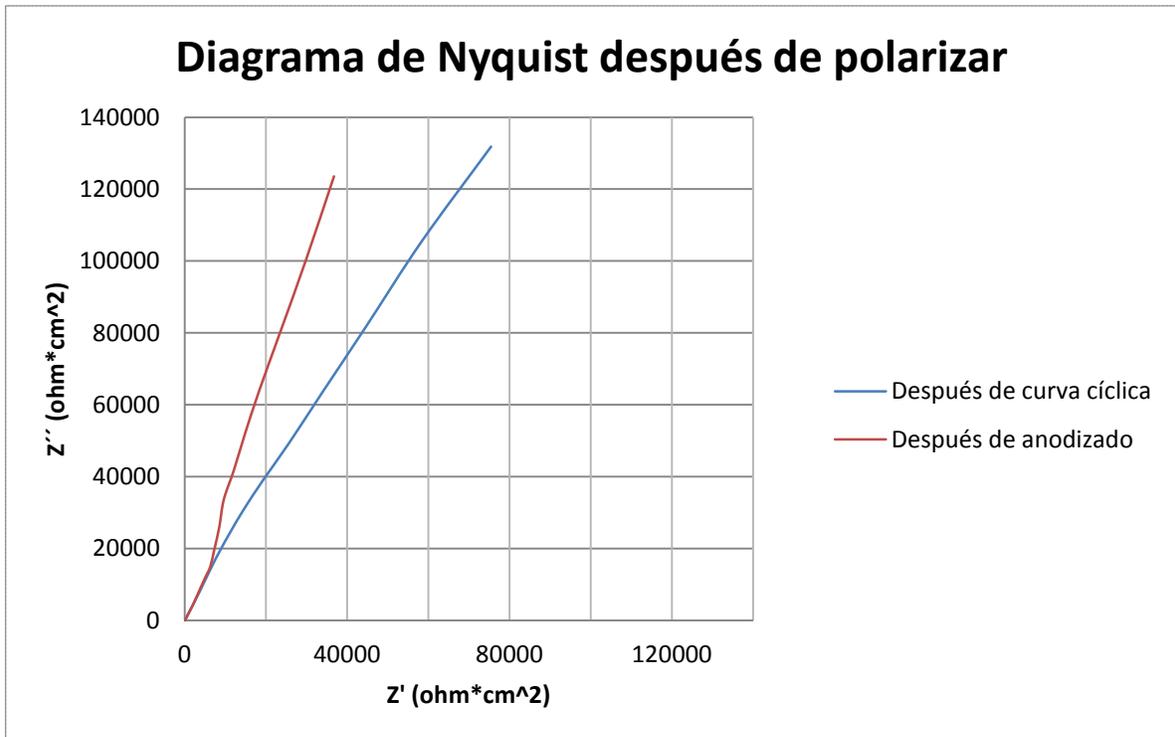


Figura 5.29. Diagrama de Nyquist después de polarizar.

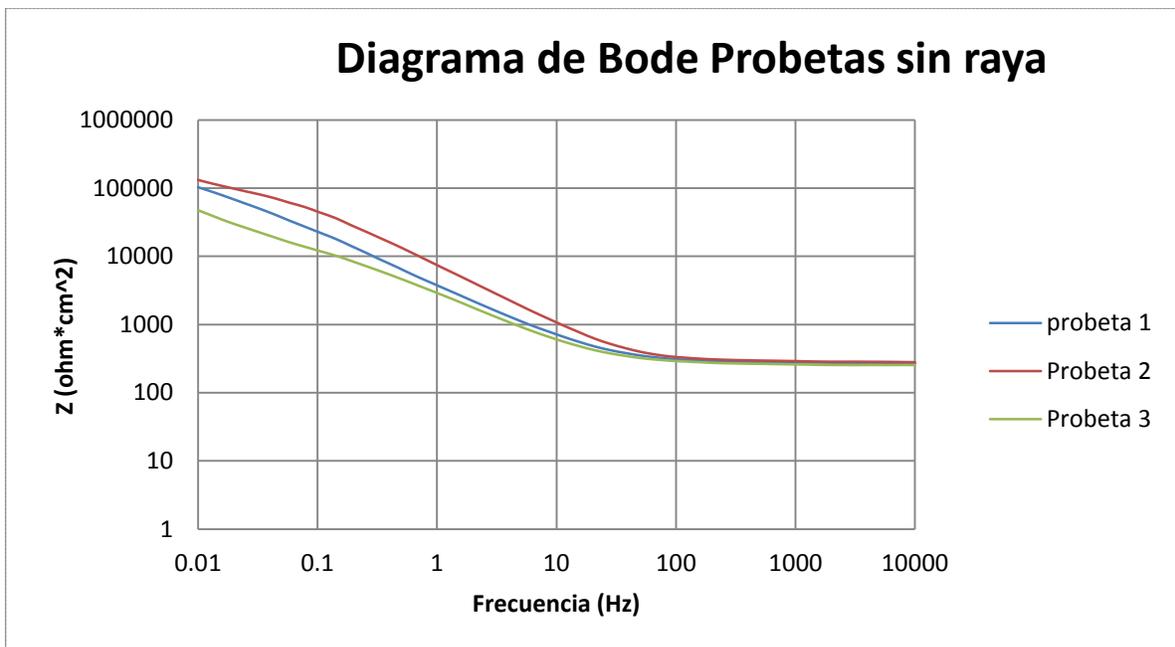


Figura 5.30. Diagrama de Bode de probetas sin raya.

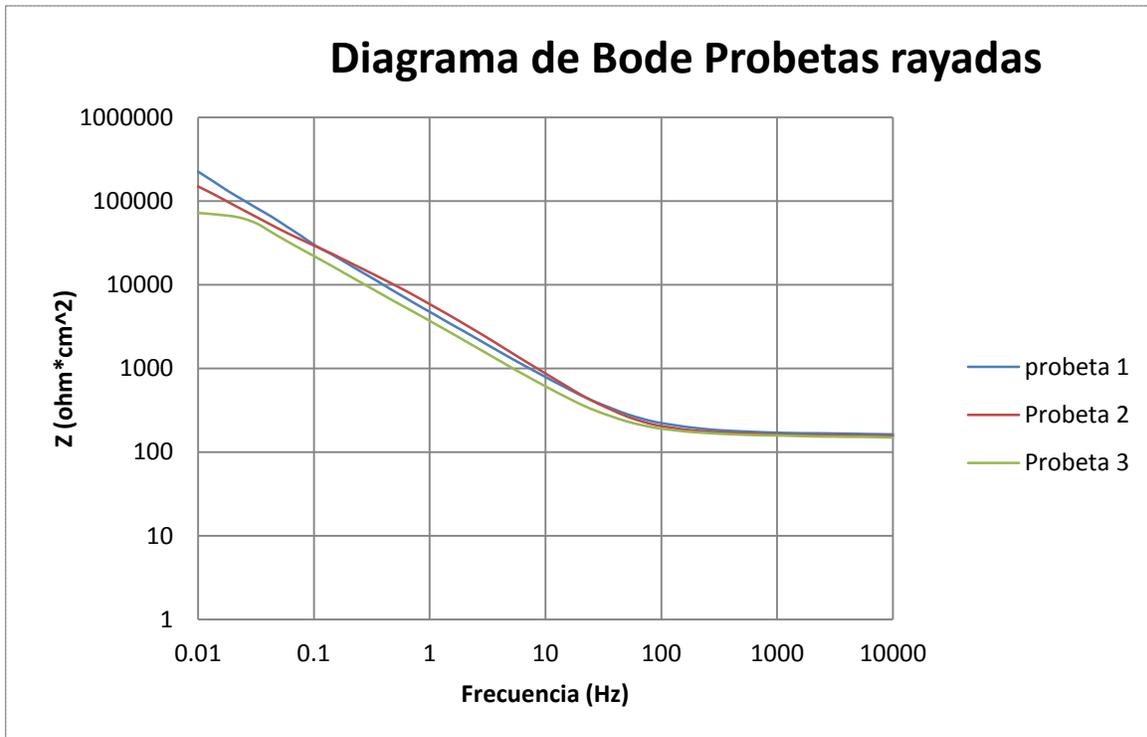


Figura 5.31. Diagrama de Bode de probetas rayadas.

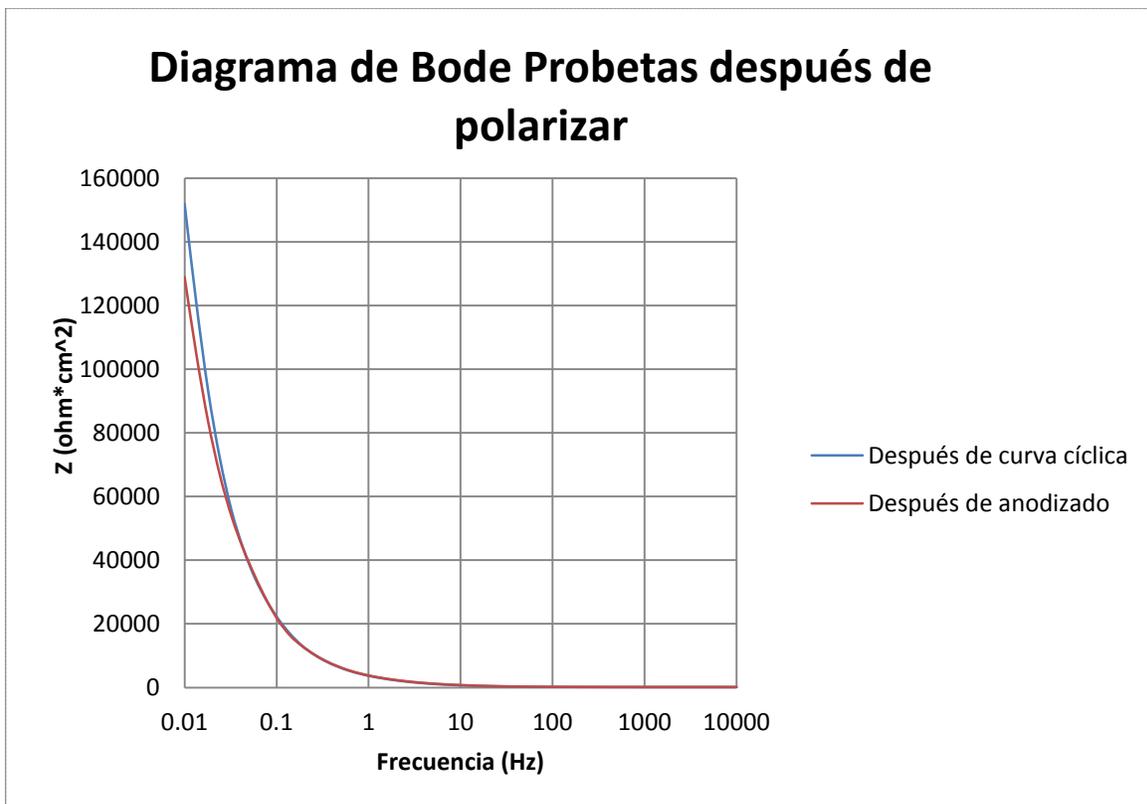


Figura 5.32. Diagrama de Bode de probetas después de polarizar.

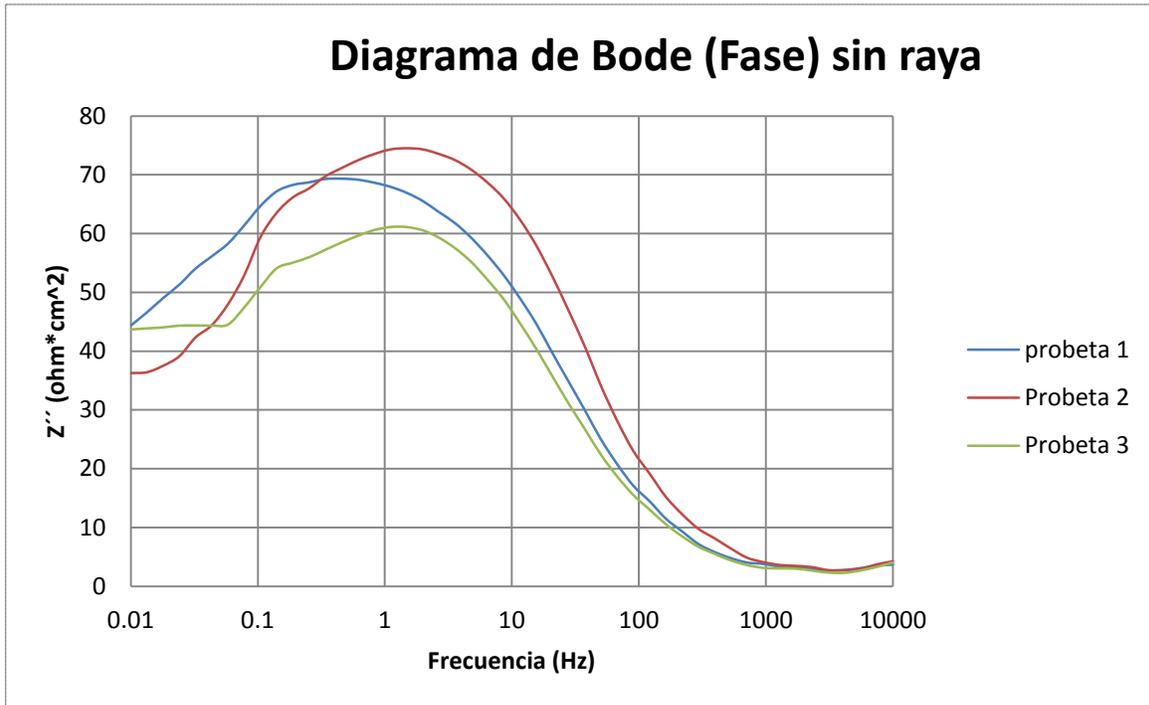


Figura 5.33. Diagrama de Bode (fase) en probetas sin rayar.

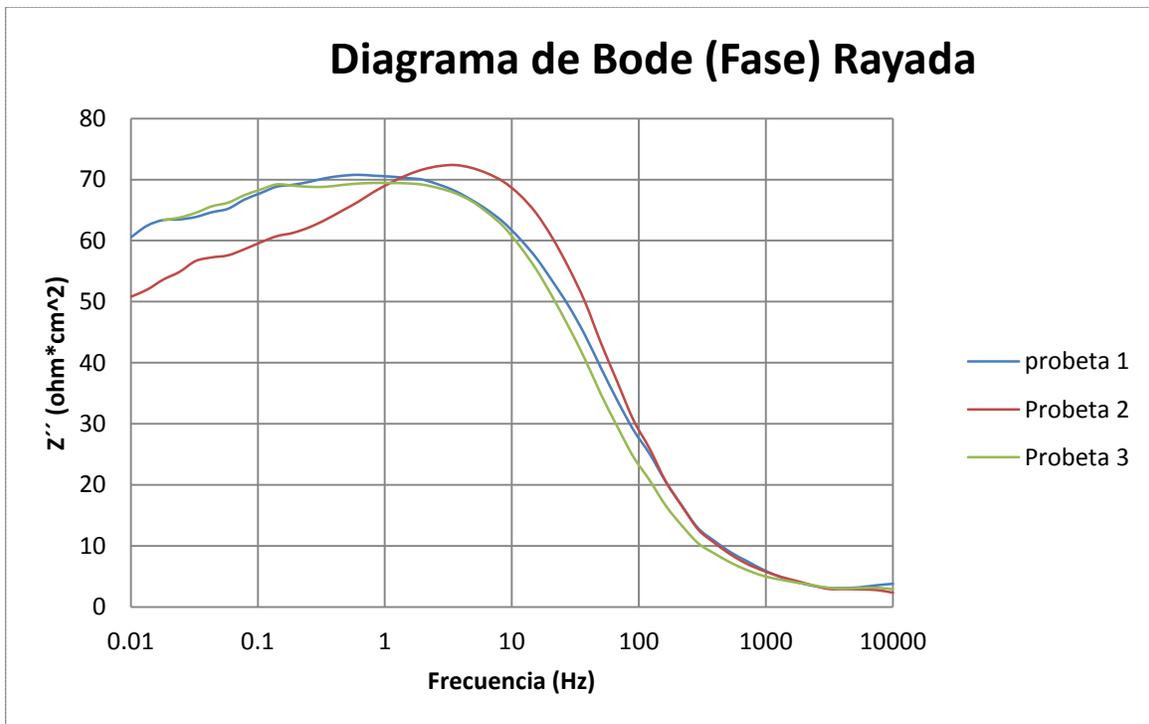


Figura 5.34. Diagrama de Bode (Fase) en probetas rayadas.

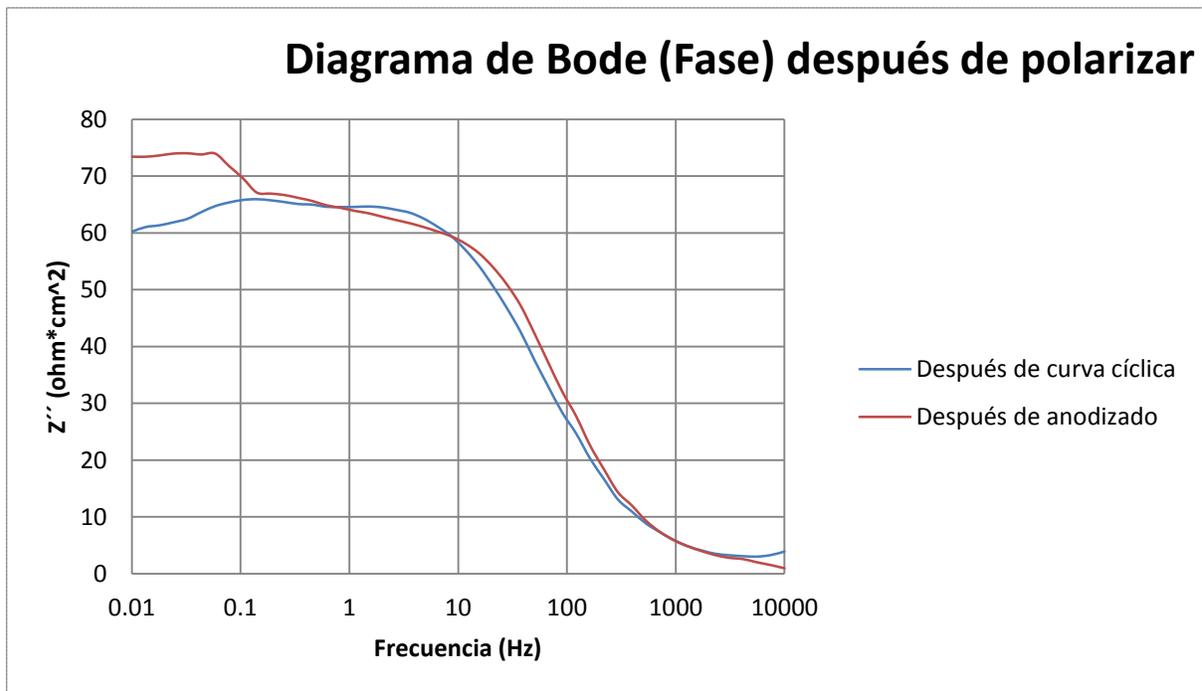


Figura 5.35. Diagrama de Bode (Fase) después de polarizar.

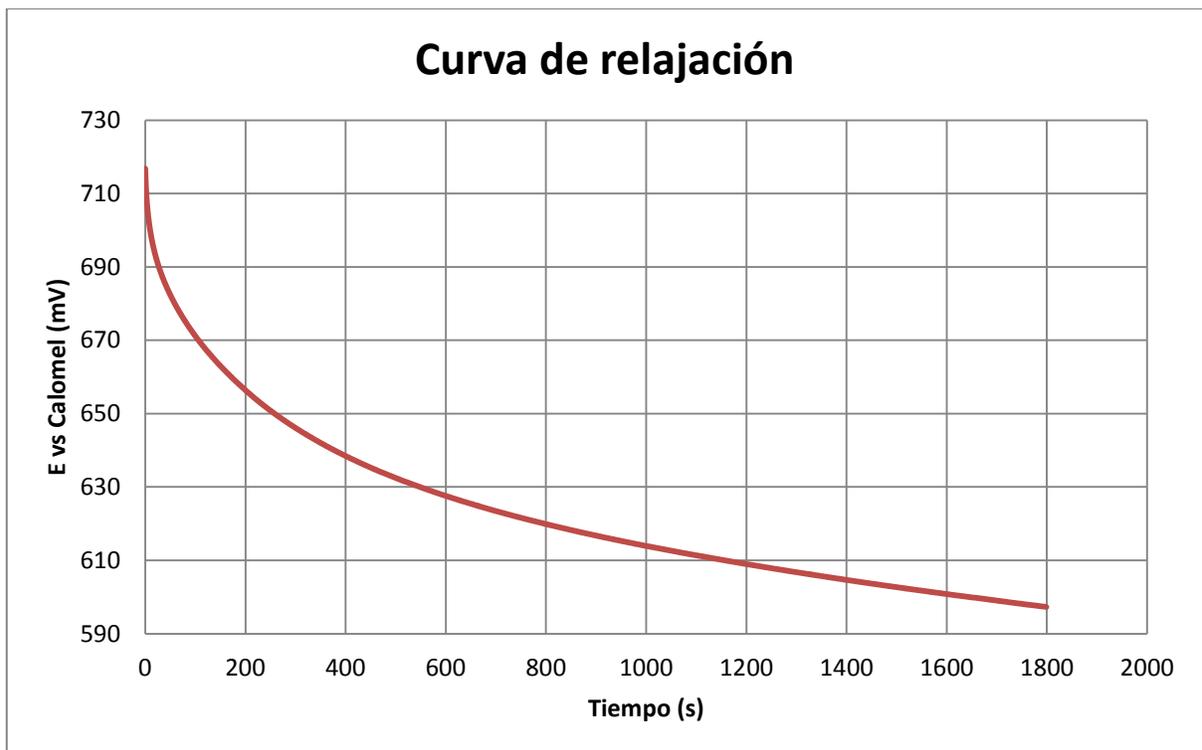


Figura 5.36. Curva de relajación después de anodizado.

Para un análisis más profundo sobre el caso. Se procedió a calcular pendientes de tafel utilizando el método coulóstático [15], el cual consiste en polarizar una probeta hasta un determinado potencial, de tal manera que la doble capa electroquímica se cargue para posteriormente analizar la curva potencial contra tiempo en donde se observe la manera en la que se está descargando el material. A esta curva se le llama curva de relajación y está mostrada en la figura 5.36.

El cálculo de las pendientes de Tafel se determina siguiendo el siguiente algoritmo.

$$b_c = \frac{2.3 * \Delta E(t)}{\ln\left(\frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3}\right)}$$

Donde ΔE es la diferencia de potencial al tiempo (t), la diferencia de potencial debe de estar en un intervalo entre 0 – 10 mV, a partir de resultados experimentales se procuró que todas las ΔE fueran lo más cercanas posibles a 5 mV , el tiempo t_1, t_2, t_3 es aquel se debe de tomar para cumplir este cambio en el potencial.

Los resultados de la técnica coulóstática se muestran a continuación en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Resultados del método coulóstático de la curva de relajación.

Tiempo (s)	E1 (mV)	E2 (mV)	dE (mV)	t1 (s)	t2 (s)	t3 (s)	t1-t2 (s)	t2-t3 (s)	ln(t1-t2/t3-t4)	b catódica (mV/década)
2	710.28	706.47	3.81	2	4	8	-2	-4	-0.693147181	-12.6423366
4	706.47	701.6	4.87	4	8	16	-4	-8	-0.693147181	-16.1596272
8	701.6	695.53	6.07	8	16	32	-8	-16	-0.693147181	-20.1414655
16	695.53	688.11	7.42	16	32	64	-16	-32	-0.693147181	-24.6210336

La pendiente catódica de esta aleación en el medio fisiológico utilizado obtiene valores de -12 a -24 mV por década.

Los diagramas de Nyquist se presentarán con el ajuste de semicírculos de los fenómenos que se cree que están involucrados en la superficie durante el ensayo.

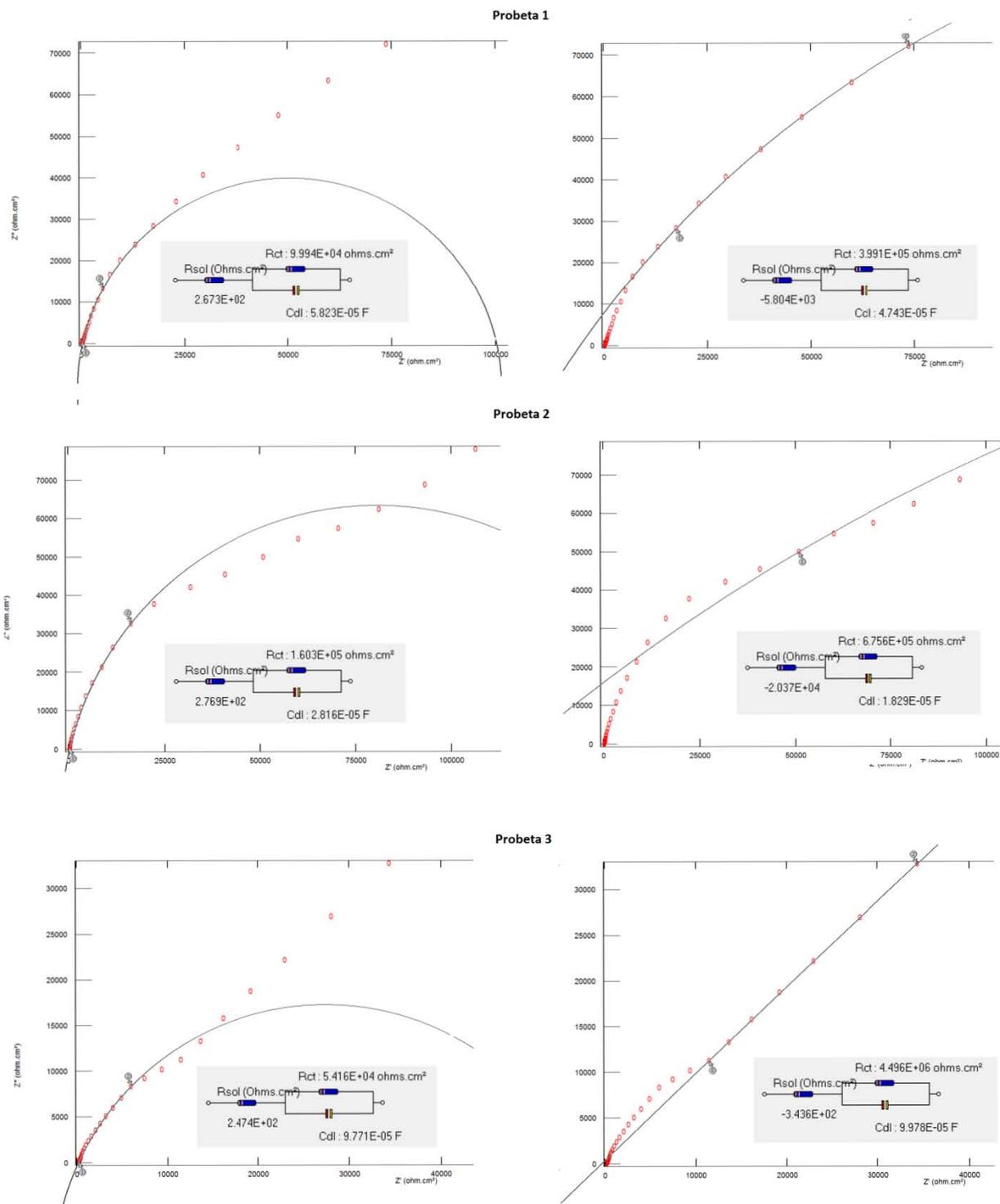


Figura 5.37. Probetas sin raya. Se muestran ajustes para dos semicírculos en el diagrama de Nyquist.

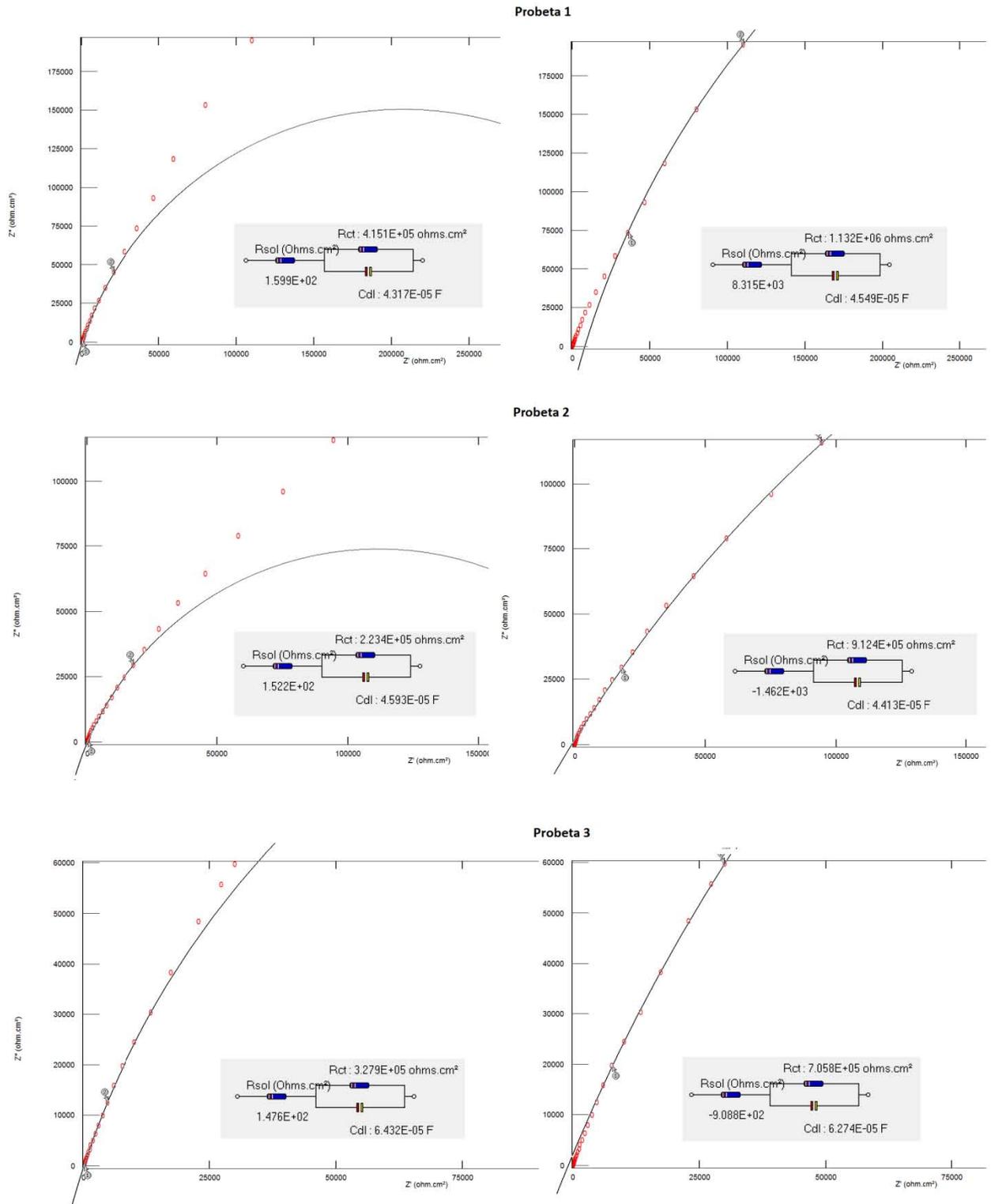


Figura 5.38. Probetas rayadas. Se muestran ajustes para dos semicírculos en el diagrama de Nyquist.

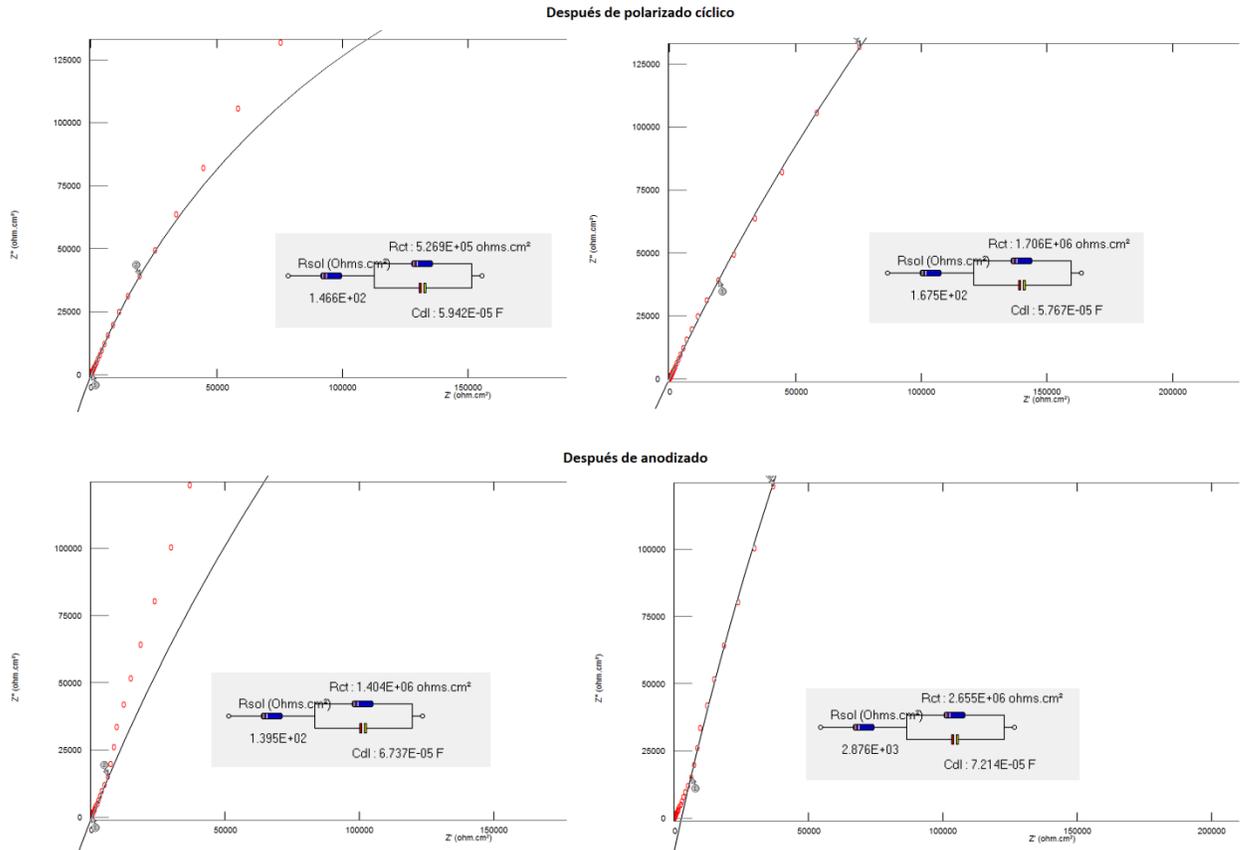


Figura 5.39. Probetas después de polarizar. Se muestran ajustes para dos semicírculos en el diagrama de Nyquist.

Por cuestiones de limitación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, no es posible separar con seguridad los dos procesos que se llevan a cabo, por lo que se trabaja con un solo semicírculo, aquel que es más predominante.

Es posible considerar en un diagrama de bode, que la diferencia entre las resistencias a máxima y a mínima frecuencia, es un valor aproximado de la resistencia a la transferencia de carga.

Los resultados de los valores obtenidos de los diagramas de Nyquist así como de los diagramas de Bode se muestran a continuación en la tabla 5.2 y 5.3.

Tabla 5.2. Se muestran los resultados de R_{ct} , constante de tiempo y velocidad de corrosión.

		A partir de Nyquist				
		R1 (ohm*cm ²)	Cdl (F/cm ²)	Rct (ohm*cm ²)	V corr (mpy)	Cte de tiempo
Sin raya	Probeta 1	2.66E+02	5.67E-05	3.02E+05	1.00E-03	1.71E+01
	Probeta 2	2.79E+02	2.91E-05	2.22E+05	1.36E-03	6.46E+00
	Probeta 3	1.59E+02	3.87E-05	1.62E+05	1.86E-03	6.28E+00
Rayadas	Probeta 1	1.59E+02	3.87E-05	2.26E+06	1.33E-04	8.76E+01
	Probeta 2	1.51E+02	4.19E-05	9.07E+05	3.33E-04	3.80E+01
	Probeta 3	1.47E+02	6.29E-05	7.62E+05	3.96E-04	4.79E+01
Después de anodizado		1.65E+02	5.76E-05	1.71E+06	1.77E-04	9.83E+01
Después de polarizado cíclico		2.87E+03	7.21E-05	2.65E+06	1.14E-04	1.91E+02

Tabla 5.3. Se muestran los resultados de R_{ct} y velocidad de corrosión obtenidos de los diagramas de Bode.

		A partir de Bode			
		R 1	R total	Rct (ohm*cm ²)	V corr (mpy)
Sin raya	Probeta 1	270.54	103100	1.03E+05	2.93E-03
	Probeta 2	280.31	131710	1.31E+05	2.29E-03
	Probeta 3	254.37	47450	4.72E+04	6.39E-03
Rayadas	Probeta 1	162.54	224070	2.24E+05	1.35E-03
	Probeta 2	154.69	149300	1.49E+05	2.02E-03
	Probeta 3	148.95	72000	7.19E+04	4.20E-03
Después de anodizado		140.03	128920	1.29E+05	2.34E-03
Después de curva cíclica		149.51	151920	1.52E+05	1.99E-03

6.- Análisis de resultados

6.1. Caracterización de la pieza.

En las figuras 5.1 a la 5.8 se muestran barridos de las secciones longitudinales y transversales en los que cabe destacar la existencia de silicio en la muestra, por lo que una metalografía correspondiente a una composición cercana a la que se está trabajando sería la mostrada en la introducción en la figura 1.4, esperaríamos encontrar intermetálicos “Laves” (fórmula AB_2) [5]. En la figura 5.2 se muestra la zona donde se realizó un mapeo por el MEB cuyo resultado se observa en la figura 5.3 en forma de perfil de composiciones. En éste, se puede observar ciertos “picos” o incrementos bruscos de molibdeno, los cuales coinciden en los mismos lugares donde el contenido de cobalto baja, por lo que es de esperarse que aquel intermetálico formado en esas zonas esté relacionado con la presencia de molibdeno y que no está acompañado de cobalto.

Observando las figuras 5.9 – 5.10, se encuentran similitudes tanto en la morfología como en la distribución de los intermetálicos en la matriz de cobalto a aquellos reportados en la literatura en la figura 1.3, la cual muestra una metalografía de una aleación de Co-27Cr-6Mo con un contenido significativo de impurezas de carbono (hasta un 0.55%), por lo que se puede es probable que el compuesto intermetálico en donde disminuye el contenido de cobalto se trate de carburos de molibdeno (Co_3Mo y Co_7Mo_6).

6.2 Interpretación del ensayo de la norma ASTM G-48.

El ensayo fue realizado simultáneamente para ambas temperaturas, la norma recomienda 25 °C y 50°C. Sin embargo por cuestiones ambientales se trabajó con temperaturas similares: 20°C con una variación de +,- 5°C y 60°C con una variación de +,-5°C.

El ensayo determina cualitativamente si una pieza presenta corrosión por crevice bajo un cierto arreglo de condiciones determinadas. Debido a que la corrosión por crevice puede presentarse o no en función de su arreglo geométrico, medio al que está expuesto y composición química de la muestra, se procuró mantener todas las variables iguales y evaluar el efecto de la temperatura, así como si se presenta crevice bajo ese arreglo en particular.

En el caso estudiado, no hubo corrosión por crevice en ninguno de los casos. Las muestras a temperatura ambiente salieron prácticamente intactas (figura 5.13) mientras que las muestras obtenidas del ensayo a 60°C parecían mostrar marcas grisáceas en donde se encontraba la liga es decir en la zona de aireación diferencial (figura 5.15) lo que posiblemente era de productos de corrosión por crevice, sin embargo la muestra fue lijada en esta zona y el polvo obtenido se mandó a difracción de rayos x para su evaluación, exponiendo al producto grisáceo como magnetita (figura 5.16), producto proveniente de la solución de

FeCl₃ en la cual el hierro se oxida formando la magnetita mientras que el agua se reduce a hidrógeno en la superficie del lingote de CoCrMo usándolo como cátodo.



Es posible que por cuestiones termodinámicas el uso de la liga y la temperatura hayan favorecido la oxidación del FeCl₃ a magnetita en la superficie donde estaba amarrada.

6.3. Ensayos electroquímicos.

Los ensayos electroquímicos se utilizan para una evaluación en donde se pueda analizar cuantitativamente los diferentes aspectos en la corrosión de un material.

Los ensayos de resistencia a la polarización son cuantitativos y su resultado implícito es la velocidad de corrosión, sin embargo generalmente utilizados en materiales en los que se sabe que se corroen de manera homogénea. En el caso de este estudio, se conoce que la corrosión que presenta una aleación de CoCrMo es localizada por su tendencia a formar capas pasivas. Sin embargo, un estudio de Rp puede dar un indicativo de la evolución de la capa pasiva en función del tiempo y del tratamiento de la superficie, ya sea lijada o no. Es por eso que se decide evaluar Rp bajo diferentes arreglos y se discutirán en 6.3.2.

El ensayo de curvas cíclicas es en cierta medida cualitativo. Es comparativo en cuanto a aquellos valores de potencial de picado y repasivación de diferentes materiales. En general un material que es afectado por corrosión localizada tiene dificultades para volver a formar su capa pasiva una vez que ha sido destruida, esto hace que su potencial de repasivación esté más abajo que el potencial en donde comienza la evolución de oxígeno. Este efecto se aprecia también con la distancia que hay de la curva de ida a la curva de regreso, los que son susceptibles a la corrosión localizada presentarán curvas muy alejadas una de la otra, permitiendo un incremento en la corrosión a un valor fijo de potencial anódico. El ensayo normalizado de la aleación así como ensayos del medio en particular se discuten en 6.3.3.

Por último, fue necesario realizar espectroscopia de impedancia electroquímica para evaluar la integridad de la capa pasiva formada por la aleación. Se realizaron diferentes pruebas en las cuales se intentó inducir el crevice formando una fisura o raya sobre la superficie, y comparándola con los resultados en probetas sin raya. Así como las rayadas se sometieron tanto a polarización cíclica y anodizado antes de la prueba de impedancia y los resultados se discuten en la sección 6.3.4.

6.3.1. Curvas de la norma ASTM G-61 [10].

La figura 5.17 muestra las curvas de polarización de 3 probetas diferentes bajo condiciones de la norma G-61, incluyendo el dispositivo formador de crevice (recubrimiento polimérico localizado), desoxigenación por arrastre con nitrógeno durante 1 hora y elevar el potencial lo suficiente para que la densidad de corriente alcanzada sea de 5 mA/cm^2 . Las curvas obtenidas comienzan a incrementarse en corriente en el potencial de evolución de oxígeno (aprox 700 mV), por lo que realmente no hay evidencia de un potencial de picado, la curva de regreso toma el mismo camino que la de ida y el potencial de reposo aumenta. Todo esto indica que la aleación no fue sujeta a una corrosión localizada.

Al compararla con la figura 5.18, en la cual se observa una histéresis notable se expone el comportamiento electroquímico que sigue una pieza susceptible a las picaduras según explica la norma G-61. Se observa que en la curva en este acero inoxidable la corriente comienza a aumentar de manera similar a las de la aleación de cobalto, cercano al potencial de liberación de oxígeno, sin embargo en un potencial cercano a los 1000 mV se presenta una pasivación, demostrada por la disminución en la corriente. Esto termina cuando la pieza llega a un potencial de picado cercano a los 1400 mV en donde la corriente aumenta aceleradamente con pocas variaciones en el potencial. Este picado se puede confirmar observando la curva de regreso, la cual presenta valores mayores de corriente a los mismos valores de potencial ya que la capa pasiva está picada y localmente está permitiendo el paso de la corriente en forma de reacción de oxidación, cosa que no ocurre con las aleaciones de CoCrMo ya que sus capas pasivas nunca fueron dañadas.

6.3.2. Potencial y Rp en función del tiempo.

En la figura 5.19, se muestra una gráfica de cómo la corrosión en 3 muestras disminuye con respecto al tiempo hasta que se estabiliza en una velocidad de corrosión muy baja (alrededor de $1\text{E}-03$ mpys), esta prueba se realizó con las probetas inmersas en saliva artificial para determinar el tiempo necesario para estabilizar el potencial en ellas y realizar pruebas posteriores aplicando ese valor. Esto es debido a que después de ser lijadas y al estar en contacto con un electrolito, la aleación de CoCrMo formará su capa pasiva. La gráfica 5.19 muestra que se tarda entre 15 y 25 minutos en formar completamente una capa estable.

En la figura 5.20 y 5.22 se muestran las gráficas de potencial contra tiempo antes y después de lijar inmersos en saliva artificial. El tiempo de estabilización en el potencial de reposo es prácticamente el mismo en ambos casos; entre 1000 y 1500 segundos (entre 16.66 a 25 minutos), y el cambio más notable entre las muestras lijadas a las no lijadas, es que las lijadas comienzan desde un potencial de reposo menos negativo, es decir son menos activas que aquellas no lijadas. Esto se puede explicar si se tiene en cuenta que las que no estaban lijadas es probable que su capa pasiva no estuviera bien formada debido a impurezas y pudieran ser más activas en contacto con el electrolito. Aquellas lijadas, fueron

lijadas con agua, su superficie fue más uniforme y pudo comenzar un proceso homogéneo de formación de capa pasiva, la cual resultó siendo más estable.

Los resultados en ambos casos coincidieron en que el tiempo de estabilización en el potencial, que es el tiempo de formación de una capa pasiva estable es de 15 a 30 minutos. Las pruebas realizadas en saliva artificial tanto para las curvas cíclicas en como las de impedancia electroquímica se dejaron estabilizar 25 minutos.

Los resultados de velocidad de corrosión del ensayo de resistencia a la polarización obtenidos potenciodinámicamente con el equipo Gill AC en el estado estable mostrados en las figuras 5.21 y 5.23 no evidencian cambios notables entre las piezas lijadas o no. Los valores de R_p en estado estacionario coincide con los obtenidos por métodos potencioestáticos mostrados en la tabla 5.1, por lo que la técnica de medición no parece afectar los resultados.

6.3.3. Curvas de polarización cíclicas.

Las curvas cíclicas mostradas en la figura 5.24 muestran el comportamiento de 3 probetas en saliva artificial. El potencial se elevó hasta solo un poco después de alcanzar la evolución de oxígeno y de regreso todas llegaron a potenciales de reposo mayores a los iniciales. La estabilidad de la aleación en saliva artificial es alta, sin embargo es necesario tratar de recrear las condiciones recomendadas por la norma G-61 en pruebas posteriores, es decir, utilizando dispositivos formadores de crevice, desoxigenando con nitrógeno y alcanzar el potencial al cual la densidad de corriente es de 5 mA/cm^2 .

Para un estudio más completo, se pretende estudiar cual es la influencia de las condiciones marcadas por la norma, es decir, qué tanto afecta que el electrolito esté o no desoxigenado y en cuanto a la corrosión localizada, si la aleación es susceptible a picaduras o solamente a la corrosión por crevice. Se demostró anteriormente en la figura 5.24 que la aleación no es susceptible a las picaduras, ya que en esta prueba no se emplearon dispositivos formadores de crevice, sin embargo en el ensayo de la norma, en donde se contaba con un medio mucho más agresivo, se utilizó un esmalte como dispositivo generador de crevice y este tipo de corrosión tampoco se presentó, por lo que se debe intentar un método más efectivo para descartar completamente la inexistencia de la corrosión por crevice.

Por experiencia, se cree que una manera más efectiva de inducir el crevice es generando una fisura o raya en la superficie de la probeta, de tal manera que exista una zona de estancamiento en donde se permita una aireación diferencial (lo cual se estudiará más tarde con estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica). Los resultados de las gráficas mostradas en las figuras 5.25 y 5.26 son ambas de probetas rayadas estudiando como variable la presencia o no de importantes contenidos de oxígeno en el medio fisiológico.

Las gráficas 5.25 y 5.26 son prácticamente iguales en cuanto a su comportamiento electroquímico; ligera pasivación cerca de los 100 mV (ligera por que la corriente disminuye muy poco y simplemente se mantiene cercana al mismo valor), para después presentar un aumento en la corriente en valores cercanos a 500 mV seguramente producto de una transpasivación proveniente del fenómeno anterior, cambio de pendiente en el potencial de liberación de oxígeno (cercano a los 700 mV), comportamiento que dura hasta que el potencial llega a un valor cercano a los 1400 mV en donde hay un nuevo cambio de pendiente de lo que es conocido como un comportamiento IR. La curva de regreso no presenta una histéresis notable, en la mayoría de los casos no presenta una histéresis en lo absoluto siendo la probeta 2 desoxigenada la excepción, y aún en esta, la histéresis no es significativa o representativa de la corrosión localizada como aquella mostrada en la figura 5.18 del acero inoxidable. En todos los casos el potencial de reposo de la curva de regreso es mucho más elevado, indicando la presencia de una capa pasiva mucho más estable e inerte que aquella con la que iniciaron.

El cambio más notable entre las dos gráficas está relacionado con el potencial de reposo inicial. En un medio con oxígeno el potencial es más electronegativo, es decir, de cierta manera el oxígeno hace que las probetas sean más activas, o visto de otra manera, que la capa pasiva formada en medios con oxígeno no está tan bien formada comparada con aquella que se forma en un medio desoxigenado. Todas las pruebas se hicieron dejando reposar en el medio durante 25 minutos por lo que la influencia de esto fue solamente por la presencia o no de oxígeno. Las capas pasivas irregulares tienden a formar resquicios en donde se presenta la aireación diferencial, es posible que durante su formación, este fenómeno se esté dando en alguna medida y esté impidiendo la correcta y rápida aparición de dicha capa pasiva.

6.3.4. Curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Para el estudio de la integridad de la capa pasiva antes y después de rayarlas, fue necesario realizar espectroscopia de impedancia electroquímica, de tal manera que fuera más claro el análisis del comportamiento capacitivo que contenían dichas probetas. Como se mencionó en la introducción (1.6), se hace una analogía de la probeta como un circuito eléctrico, el cual en la inter-fase probeta-medio existen en paralelo una resistencia a la transferencia de carga junto con la capacitancia de la doble capa electroquímica y estas se conectan con la resistencia del electrolito en serie.

En este caso en particular se cuenta con un material formador de capa pasiva, la cual estará expuesta a los fenómenos antes descritos.

La capa pasiva es por naturaleza una barrera que dificulta la transferencia de carga. Si la capa pasiva no está bien formada, los valores de R_{tc} serán bajos, facilitando así el flujo de iones provenientes de una reacción catódica y una anódica encontradas en direcciones opuestas. La doble capa electroquímica será

inestable debido este flujo de iones y en consecuencia su efecto capacitivo será mínimo.

A medida que la capa pasiva esté mejor formada, impedirá más la transferencia de carga, por lo que R_{tc} será mayor. Entonces se dará lugar a la formación de la doble capa electroquímica ya que el doble flujo de iones en tránsito no desestabilizará el arreglo organizado de iones de esta doble capa.

Sin embargo, valores extraordinariamente altos de R_{tc} , como aquellos encontrados en recubrimientos o pinturas o capa pasivas sumamente estables generan un fenómeno diferente. Al aislar el medio de la estructura cristalina del metal, la superficie del material ya no está cargada negativamente. El circuito de R_{tc} y C_{dl} en paralelo es inexistente ya que no hay reacción ni formación de doble capa, el recubrimiento se comporta como un capacitor puro, la reactancia capacitiva será muy alta y en el diagrama de Nyquist será representado solo por Z'' como una "recta" vertical (la recta es realmente solo el inicio de un semicírculo muy grande).

Valores de capacitancia usuales de fenómenos de doble capa electroquímica están en el orden de 1×10^{-5} Faradios mientras que valores en el orden de 1×10^{-9} representan típicamente recubrimientos y pinturas.

En las figuras 5.27, 5.28 y 5.29 se muestran los diagramas de Nyquist de los 3 experimentos realizados: probetas sin rayas, probetas con rayas y probetas anodizadas. Dentro de las probetas anodizadas se realizó una después de una curva cíclica y otra después de un barrido anódico simple.

En la figura 5.37 5.38 y 5.39 se muestran los ajustes para dos semicírculos en los diagramas de Nyquist. La razón por la cual se trazan dos semicírculos es debido a que uno solo no podía ajustar todos los puntos de la curva. En general se aprecia el inicio de un semicírculo que inmediatamente entra en conflicto con otro que comienza un poco después del primero. La forma general de los semicírculos encontrados se esquematiza a continuación en la figura 6.1. Los dos círculos simbolizan el origen de los semicírculos trazados y la línea roja es el comportamiento general que se puede observar en las gráficas.

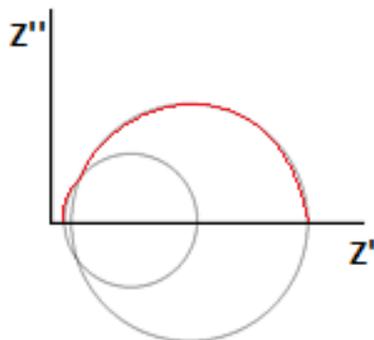


Figura 6.1. Representación de dos procesos que ocurren durante la EIS.

En las figuras 5.37 5.38 y 5.39 también se tienen los resultados a partir de las gráficas de la espectroscopia de impedancia electroquímica. Se puede observar que separando los dos procesos, los valores de capacitancia son muy similares entre ellos y están en el orden de 1×10^{-5} , lo cual indica que son procesos relacionados con la presencia de una doble capa electroquímica. Es probable que estos fenómenos relacionados con la doble capa sean muy similares y provengan de las dos reacciones que se llevan a cabo en la superficie: La catódica y la anódica. La razón por la que los dos semicírculos son de tamaños diferentes a pesar de estar asociados al mismo fenómeno es debido a que la reacción catódica y la anódica difícilmente se dan a la misma velocidad.

Debido a la similitud en los valores de capacitancia de los dos semicírculos y a las mismas limitaciones de la técnica, no es posible discernir los dos procesos y tratarlos por separados. Sin embargo, como se sabe que los procesos están relacionados con la doble capa electroquímica, se puede tratar como uno solo y seguiría el modelo del circuito de Randles, es decir un solo semicírculo.

Al observar que los valores de capacitancia no son tan bajos como los de recubrimientos y pinturas es válido inferir que a pesar de la pasivación, el material se está corroyendo, a velocidades muy bajas pero lo está haciendo. En la tabla 5.2 se muestran los resultados de las pruebas usando un solo semicírculo. Las velocidades de corrosión coinciden con aquellas obtenidas por R_p (5.3.2), lo cual verifica la igualdad de condiciones en el tratamiento de las probetas en ambas técnicas.

En la tabla 5.3 se muestran los resultados obtenidos del diagrama de Bode en el cual se asume que el semicírculo está terminado y se puede obtener una R_{ct} en todas las pruebas, dado que el primer valor de impedancia real indica la reactancia resistiva correspondiente al electrolito y el último valor de impedancia real es el de reactancia resistiva total. La diferencia entre ellas es un valor aproximado de R_{ct} y sirve para tomar de referencia cuando se trabajan diferentes pruebas y se quiere saber cuál es la influencia en la resistencia a la transferencia de carga y por tanto en la velocidad de corrosión.

En las tablas 5.2 y 5.3 se puede observar la influencia general que tiene el rayar las probetas y realizar polarizaciones.

Las probetas sin raya estaban lijadas y después inmersas durante 25 minutos, por lo que cabría esperar la formación de una capa pasiva estable. Las probetas rayadas también fueron previamente lijadas e inmersas 25 minutos y después lijadas con el afán de fisurar su capa pasiva, posteriormente se vuelve a hacer la inmersión, esperando que se formara un estancamiento que resultara en un aumento en la velocidad de corrosión. Sin embargo, lejos de que esto ocurriese, sucede lo contrario, las probetas rayadas parecen tener una mayor resistencia a la corrosión. A pesar de que la diferencia no es mucha, el resultado se repitió 3 veces, por lo que existe un mecanismo que da como resultado un efecto de mejor

pasivación en aquellas que fueron rayadas en comparación con las que solo fueron lijadas.

El fenómeno anterior se puede explicar entendiendo que es posible que, en efecto, se haya llevado a cabo un crevice en la zona rayada. La aireación diferencial produce una diferencia de potencial entre la zona de estancamiento y el resto de la superficie, por lo tanto, hay una reacción anódica acelerada. El fenómeno de crevice se da, sin embargo, no es condición suficiente para que el material se degrade, ya que está la cuestión de la estabilidad y anclaje de la capa pasiva. Sobre la fisura se vuelve a formar una capa pasiva, ahora aceleradamente, lo cual funge como una segunda barrera de transferencia de carga, favoreciendo así, la resistencia a la corrosión en el material. Esta propiedad de anclaje y estabilidad de formación de óxidos sobre la superficie es una propiedad que solo se puede medir con equipo muy especializado o indirectamente a través de realizar todas las pruebas posibles para determinar este comportamiento, ya que se trata de niveles microscópicos, sobre todo tomando en cuenta las diferentes condiciones en las que se puede generar una repasivación. La capacidad de repasivarse inmediata y establemente también fue demostrada en las curvas de polarización cíclicas (5.3.3) y es una característica ideal para la durabilidad de cualquier biomaterial en operación.

Por último se observa en la tabla 5.2 y 5.3 que en general la velocidad de corrosión en las probetas que fueron polarizadas fue menor. Esto es debido a que adicional al efecto de la rayadura mencionado anteriormente, se le otorga corriente para tratar de ser más agresivo con el material aprovechando la hendidura y de esta manera degradarlo. El resultado es el opuesto, seguramente al inicio se da el crevice y la reacción se da todavía más rápida que en los experimentos anteriores, sin embargo la capa pasiva que se forma es tan estable que ambos tratamientos son contrarrestados a favor de la protección del material.

La diferencia entre la probeta que fue polarizada cíclicamente con aquella que solo fue anodizada, es que la de la polarización cíclica tuvo más tiempo para estabilizarse y fue ligeramente más resistente a la corrosión, aunque solo se está hablando de $1E-5$ mpy de diferencia por lo que prácticamente el efecto es nulo.

7.- Conclusiones.

- La muestra fue caracterizada como una aleación con composición aproximada de Co-27Cr-6Mo con un contenido significativo de impurezas de carbono (hasta un 0.55%) y 1-3% Si. La cual está cercana a los rangos de su composición química nominal.
- La aleación no presentó crevice de acuerdo con la norma ASTM G-48 a temperatura ambiente y a 60°C, por lo que no es susceptible a corrosión localizada bajo este arreglo ni en función de la temperatura.
- De acuerdo con la norma ASTM G-61 la aleación no presenta susceptibilidad a la corrosión localizada dadas las características de su curva de polarización cíclica.
- La aleación no presenta susceptibilidad a la corrosión localizada por picaduras en el medio fisiológico de saliva artificial.
- La aleación no es susceptible al crevice por la presencia de oxígeno pero sí tiene un efecto retardador en la formación de la capa pasiva.
- La aleación no es susceptible al crevice al ser rayada.
- De acuerdo con la EIS el fenómeno existente en la superficie de la aleación sigue el modelo de Randles en donde se tiene un proceso controlado por activación.
- Al haber una doble capa electroquímica y no un capacitor puro, el material está reaccionando, aunque lo hace a una velocidad lenta, similar a la de la mayoría de los materiales pasivados.
- La aleación tiene una tendencia a repasivarse inmediatamente, la estabilidad y anclaje de la capa pasiva no permite la corrosión localizada.

8.- Bibliografía

1. ASM handbook vol. 9 metallography and microstructures
2. J Mater Sci (2010) "Investigation of solidification behavior and associate microstructures of Co-Cr-W and Co-Cr-Mo alloy systems using DSC technique. R. Liu. S.Q.Xi. Kapoor. X.J.Wu.
3. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 529, "Extended solid solubility of a Co-Cr system by mechanical alloying" J.A. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, G. Torres-Villaseñor, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo
4. http://www.dentaurum.de/files/mogu_uebers_en.pdf revisado 21/05/2013
5. Journal of the Brazilian Chemical Society, Vol 15, no.14 "Behavior of a Co-Cr-Mo biomaterial in simulated body fluid solutions studied by electrochemical and surface analysis techniques". Fernando Carlos Giacomelli; Cristiano Giacomelli; Almir Spinelli

6. American Society for Metals, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Thaddeus Massalski, ISBN1990 087170403X, 9780871704030
7. Springer Science and Business Media, *Investigation of solidification behavior and associate microstructures of Co–Cr–W and Co–Cr–Mo alloy systems using DSC technique* R. Liu • S. Q. Xi • S. Kapoor • X. J. Wu /Published online: 23 June 2010
8. ASM International, Materials (2000) “*Nickel, cobalt and their alloys*”. Park Davis JR
9. Technol, “*J Eng Mater Huang*” P, Liu R, Wu XJ, Yao MX (2007) 129(4):523
10. ASTM G48-03 *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel and Related Alloys by use of Ferric Chloride Solution.*
11. ASTM G61-86 *Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel, Cobalt based Alloys.*
12. ASTM G78-01 *Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and other Chloride-Containing Aqueous Enviroments.*
13. *Primera Jornada sobre Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión XVI Congreso Sociedad Mexicana Electroquímica “Técnicas Electroquímicas para el control y studio de la corrosión”* Y. Meas, F.J. Rodríguez, J Genescá, J. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E.A. Marínez, C. Arganiz, T. Pérez, A. Martínez, J.G. Chacón, C. Caona, F.M. Almeraya, J.G. González. Querétaro 2001.
14. *Corrosion and Protection Centre, “Corrosion Rates from Impedance Measurements: An introduction.”* K. Hladky, L.M. Callow, J.L. Dawson. Manchester 1980.
15. José Trinidad Pérez Quíroz, *Evaluación de acero inoxidable para la rehabilitación de estructuras de concreto reforzado. Tesis Doctoral, Facultad de Química UNAM 2009* pág. 96 – 101.