

**TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA UIS-QUIRÚRGICOS ESPECIALIZADOS EN  
EL MEJORAMIENTO SUPERFICIAL DEL ACERO AISI 316 LVM USADO PARA  
LA FABRICACIÓN DE PRÓTESIS.**

**EDGAR YESID GÓMEZ BERNAL**

**FABIÁN ANDRÉS MANTILLA BADILLO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2015**

**TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA UIS-QUIRÚRGICOS ESPECIALIZADOS EN  
EL MEJORAMIENTO SUPERFICIAL DEL ACERO AISI 316 LVM USADO PARA  
LA FABRICACIÓN DE PRÓTESIS.**

**EDGAR YESID GÓMEZ BERNAL**

**FABIÁN ANDRÉS MANTILLA BADILLO**

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de Ingeniero  
Metalúrgico.**

**Director:**

**PhD. Darío Yesid Peña Ballesterero.**

**Codirector:**

**Ing. Hugo Armando Estupiñán Duran.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2015**

## **DEDICATORIA**

Con todo mi amor y cariño dedico este trabajo a mi madre Flor María, nada de esto hubiese sido posible sin ella.

A mi hermano Leonardo por su apoyo incondicional.

A Gimena Lizarazo y a José Bagarozza, personas que me dieron la oportunidad para seguir avanzando.

A mis amigos y familiares por su apoyo moral, económico e incondicional.

Edgar Yesid Gómez Bernal

## **DEDICATORIA**

Primero que todo a Dios, por darme la vida, la salud, la sabiduría, por ser la guía durante mi vida y mi etapa como estudiante, por permitirme terminar satisfactoriamente mi carrera de ingeniería y obtener éste logro tan importante.

A mi familia: mis padres Clara Inés y Gabriel, a mi hermana Clara Lizeth que fueron mi apoyo incondicional y la razón para alcanzar éste título, los cuales durante mis estudios me brindaron permanentemente su amor, comprensión y colaboración, porque siempre creyeron en mí, en mis capacidades, porque siempre estarán orgullosos de la persona que soy y siempre serán mi motivo para salir adelante.

A todos mis familiares y amigos que siempre estuvieron allí, y que ayudaron para la realización de éste logro.

A Gisel Camila, quien siempre me brinda su amor, compañía y apoyo incondicional y se ha convertido en parte de mi felicidad, en una razón más para alcanzar mis metas.

Fabián Andrés Mantilla Badillo

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por darnos la vida, la sabiduría, el conocimiento, la salud y por ser la guía para alcanzar éste gran logro en nuestras vidas.

A nuestro director de Proyecto Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros y codirector Ing. Hugo Armando Estupiñán que nos brindaron su colaboración y acompañamiento para la realización de nuestra investigación; brindándonos su motivación, paciencia y tiempo para gestionar lo necesario para cumplir satisfactoriamente con este trabajo.

A la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. por proporcionar las probetas necesarias para la investigación y realización del proyecto.

Al personal de Laboratorio del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) que nos permitieron desarrollar las pruebas necesarias para la elaboración de este trabajo.

Agradecemos al Laboratorio de Microscopía de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

A Juan Domingo Carreño, técnico del laboratorio de Microscopia de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales por su tiempo y servicios prestados.

A la Universidad Industrial de Santander por acogernos en su alma máter y de la cual nos sentimos muy orgullosos de pertenecer a ella, a los profesores que de una u otra manera nos brindaron su conocimiento y que contribuyeron durante nuestra etapa académica para formarnos como ingenieros, pero más importante, como persona.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN .....	18
1. OBJETIVOS .....	19
1.1. OBJETIVO GENERAL .....	19
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
2. MARCO TEÓRICO .....	20
2.1. ACEROS INOXIDABLES .....	20
2.2. ACERO INOXIDABLE AISI 316 LVM .....	20
2.3. PASIVIDAD .....	22
2.4. PASIVACIÓN Y COLORACIÓN DE ACEROS .....	23
2.5. MÉTODOS DE PASIVACIÓN Y COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES .....	24
2.5.1. Coloración térmica .....	24
2.5.2. Coloración química .....	25
2.5.3. Coloración electroquímica .....	25
2.5.4. Método INCO .....	26
2.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN .....	27
2.7. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA .....	29
3. ESTADO DEL ARTE .....	31

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	36
4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI 316 LVM .....	36
4.2. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS .....	37
4.3. TRATAMIENTO QUÍMICO.....	38
4.4. ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO .....	39
4.5. EVALUACIÓN DE LOS ACEROS PASIVADOS Y COLOREADOS.....	40
4.5.1. Espesor de la capa .....	40
4.5.2. Composición de la capa.....	40
4.5.3. Evaluación electroquímica .....	40
4.5.4. Adherencia.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI 316 LVM .....	43
5.1.1. Composición del acero AISI 316 LVM .....	43
5.1.2. Evaluación electroquímica .....	44
5.2. TRATAMIENTO QUÍMICO.....	46
5.2.1. Espesor y morfología de la capa de óxido .....	48
5.3. ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO .....	50
5.3.1. Composición de la capa de óxido .....	51
5.3.2. Evaluación electroquímica .....	52
5.4. ADHERENCIA.....	55

6. CONCLUSIONES.....	57
7. RECOMENDACIONES .....	58
BIBLIOGRAFÍA .....	59
ANEXOS.....	64

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Pasividad en potenciales oxidantes por encima de $E_p$ .....	23
Figura 2. Curva del proceso anódico de un metal que presenta pasivación.....	23
Figura 3. Curva de resistencia a la polarización .....	27
Figura 4. Curva de polarización potenciodinámica. ....	29
Figura 5. Coordenadas cromáticas psicométricas en función del tiempo de electrolisis (min).....	31
Figura 6. a) Probetas proporcionadas por Quirúrgicos Especializados y b) sus dimensiones.....	36
Figura 7. Microscopio óptico Olympus GX71.....	37
Figura 8. Probeta de acero inoxidable AISI 316 LVM montada en resina con contacto eléctrico en alambre de cobre. ....	38
Figura 9. Tratamiento químico. ....	38
Figura 10. Endurecimiento electroquímico.....	39
Figura 11. Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650. ....	40
Figura 12. Equipo de electroquímica Gamry Referencia 600 (centro) junto al horno (izquierda) usado para mantener una temperatura constante de 37°C durante las pruebas.....	41
Figura 13. Ensayos de adherencia. ....	42
Figura 14. Microestructura del acero AISI 316 LVM formado por granos de austenita. Los puntos negros corresponden a óxidos sobre la superficie del metal. .....	43
Figura 15. Curva potenciodinámica acero AISI 316 LVM. ....	45
Figura 16. Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM. ....	45

Figura 17. Aceros obtenidos por coloración química aplicando agitación discontinua con tiempos de coloración de a) 30, b) 40, c) 50 y d) 60 minutos.....	47
Figura 18. Coloraciones obtenidas por tratamiento químico aplicando agitación continua leve con tiempos de coloración de a) 40, b) 60 y c) 80 minutos.....	47
Figura 19. Aceros coloreados por tratamiento químico aplicando agitación discontinua con tiempos de coloración de a) 30, b) 50 y d) 60 minutos vistos al microscopio óptico a 500 aumentos.....	48
Figura 20. Medición del espesor de la capa de óxido por SEM. ....	49
Figura 21. Morfología de la capa de óxido vista al microscopio electrónico de barrido.....	49
Figura 22. Aceros coloreados por tratamiento químico de 60 minutos y endurecidos electroquímicamente con a) 2, b) 4 y c) 6 mA·cm <sup>-2</sup> durante 5 minutos. ....	50
Figura 23. Acero inoxidable AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico durante 60 minutos y posterior endurecimiento con 6 mA·cm <sup>-2</sup> durante 10 minutos. ....	51
Figura 24. Curvas potenciodinámicas aceros coloreados.....	52
Figura 25. Curvas potenciodinámicas acero coloreado y acero AISI 316 LVM. ....	55

## LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Composición química del acero AISI 316 LVM para la fabricación de implantes biomédicos .....	21
Tabla 2. Propiedades mecánicas aproximadas del acero AISI 316 LVM.....	21
Tabla 3. Propiedades físicas aproximadas del acero AISI 316 LVM.....	21
Tabla 4. Resultado de la espectroscopia de emisión por chispa. ....	44
Tabla 5. Parámetros electroquímicos acero AISI 316 LVM .....	46
Tabla 6. Composición química de la capa formada por tratamiento químico y por tratamiento químico y posterior endurecimiento. ....	51
Tabla 7. $E_{corr}$ , $I_{corr}$ , potencial y corriente de pasivación y $E_{pic}$ de los aceros coloreados. ....	53
Tabla 8. Velocidad de corrosión y resistencia a la polarización de los aceros coloreados. ....	54
Tabla 9. Resultados adherencia. ....	56

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Preparación fluido corporal simulado (SBF: Simulated Body Fluid). .....	64
Anexo B. Coloraciones obtenidas. ....	65
Anexo C. Espectros EDS. ....	67
Anexo D. Determinación de la velocidad de corrosión por el método de resistencia a la polarización lineal. ....	68
Anexo E. Graficas de la zona Tafel. ....	71
Anexo F. Gráficas de resistencia a la polarización. ....	73
Anexo G. Tablas para la determinación cualitativa de la adherencia por el método del cuchillo y el método de la cinta adhesiva. ....	76

## RESUMEN

**TITULO:** TRANSFERENCIA TECNOLÓGICA UIS-QUIRÚRGICOS ESPECIALIZADOS EN EL MEJORAMIENTO SUPERFICIAL DEL ACERO AISI 316 LVM USADO PARA LA FABRICACIÓN DE PRÓTESIS\*.

**AUTORES:** Edgar Yesid Gómez Bernal, Fabián Andrés Mantilla Badillo\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Acero AISI 316 LVM, coloración de aceros, anodizado, pasivación, método INCO.

**DESCRIPCION:** Se realizó la coloración de acero AISI 316 LVM mediante el método INCO variando el tiempo en la etapa de tratamiento químico, la densidad de corriente aplicada y el tiempo de endurecimiento electroquímico. Se determinó un tiempo mínimo aproximado de tratamiento químico bajo agitación discontinua y continua de 40 minutos y 60 minutos, respectivamente.

Se evaluó electroquímicamente aceros coloreados mediante tratamiento químico y aceros coloreados con la aplicación de densidad de corriente de 2 mA·cm<sup>-2</sup>, 4 mA·cm<sup>-2</sup> y 6 mA·cm<sup>-2</sup> durante 5 minutos en la etapa de endurecimiento electroquímico en solución SBF a 37°C; se evidenció un aumento en las propiedades electroquímicas a medida que se incrementaba la densidad de corriente aplicada, así mismo, se comprobó que el endurecimiento electroquímico mejora las propiedades frente a la corrosión con respecto a los aceros coloreados solamente por tratamiento químico.

Los aceros coloreados evaluados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) exhibieron capas formadas por nódulos de geometría irregular con presencia, de lo que podrían ser, porosidades.

Las capas formadas estaban compuestas principalmente por hierro y cromo, posiblemente en forma de óxidos, y otros elementos como molibdeno, manganeso y silicio en menor proporción. Luego del endurecimiento electroquímico, se evidenció un aumento en el porcentaje de cromo de los aceros coloreados por tratamiento químico, indicando un posible crecimiento de la capa debido a la deposición de cromo disuelto en la solución.

---

\*Trabajo de grado

\*\*Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director. PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Ing. Hugo Armando Estupiñán.

## ABSTRACT

**TITLE:** TECHNOLOGY TRANSFERENCE UIS-QUIRIRGICOS ESPECIALIZADOS IN SUPERFICIAL IMPROVEMENT OF STAINLESS STEEL AISI 316LVM USED FOR THE MANUFACTURE OF PROSTHESES \*

**AUTHORS:** Edgar Yesid Gómez Bernal, Fabian Andrés Mantilla Badillo\*\*

**KEY WORDS:** AISI 316 LVM steel, coloration of stainless steels, passivation, INCO method.

**DESCRIPTION:** Stainless steels AISI 316 LVM were colored by INCO process varying the time of the chemical process, the current density in cathodic hardening treatment and the time of cathodic hardening treatment. It was determined an approximate minimum time of chemical process applying discontinuous agitation and continuous agitation of 40 minutes and 60 minutes, respectively.

Stainless steels colored by chemical process and by INCO process to different current densities ( $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) in the cathodic hardening treatment were evaluated electrochemically in SBF at  $37^{\circ}\text{C}$ ; an increased of electrochemical properties occurred according as the current density in hardening treatment was increased, likewise, it was found that cathodic hardening treatment improved the corrosion properties of steels colored by chemical process.

Colored stainless steels were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), these exhibited films formed by nodules of irregular geometry with presence of porosities, apparently.

The films was mostly composed for iron and chromium, possibly as oxides, and other elements such as molybdenum, manganese and silicon in minority. After cathodic hardening treatment, it was evidenced an increase in the percentage of chromium of colored stainless steel with respect to colored steel by chemical process, indicating a possible growth of the films due to the deposition of chromium dissolved in the solution.

---

\*Degree Project.

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science. Director. PhD. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector. Eng. Hugo Armando Estupiñán.

## INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables austeníticos han sido ampliamente usados en la industria biomédica para la fabricación de implantes e instrumentación quirúrgica. Aceros inoxidables austeníticos con bajo contenido en carbono, como los aceros AISI 316L y AISI 316LVM, han sido desarrollados con el objetivo de reducir la formación de carburos que conllevan a una disminución en la resistencia a la corrosión.

El acero 316LVM es reconocido por ser de gran utilidad en el industria quirúrgica y también como biomaterial debido a su alta resistencia a la corrosión intergranular por su bajo contenido de carbono inferior al 0.05 %w/w.

Dentro del cuerpo, el implante de acero 316 LVM estará expuesto a un ambiente altamente agresivo y bajo esfuerzos fluctuantes y de magnitud considerable, por lo que su deterioro superficial será rápido y luego de un tiempo en servicio, el material no cumplirá satisfactoriamente su función y que, en el peor de los casos, el material se agrietará o se fracturará. Para evitar este problema, se suele realizar un tratamiento superficial con el fin de mejorar propiedades como la resistencia a la corrosión y, de este modo, extender la vida útil del implante.

El objetivo del presente trabajo es definir los parámetros para la obtención de acero inoxidable AISI 316 LVM coloreado y pasivado aplicando el método INCO. El cual consiste en la formación de una capa de óxido uniforme mediante un tratamiento químico inicial en una solución de ácido sulfúrico y crómico a una temperatura determinada y posteriormente un endurecimiento electroquímico mediante la aplicación de corriente continua en una solución ácida.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar las variables óptimas para la obtención de acero inoxidable 316 LVM coloreado mediante el método INCO.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar el tiempo adecuado de tratamiento químico para el cual se obtiene superficies de coloración homogénea.
- Definir la relación existente entre la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento electroquímico y las propiedades electroquímicas.
- Determinar la composición y el espesor de la capa de óxido formada.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ACEROS INOXIDABLES

Los aceros inoxidables son aleaciones de hierro que contienen como mínimo un 10,5% w/w de cromo. Estos aceros son clasificados según su estructura cristalina como aceros martensíticos, ferríticos, austeníticos y aceros dúplex (austenita y ferrita)<sup>1</sup>.

El cromo, presente en el acero, se combina con el oxígeno formando una película de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre la superficie del acero inoxidable, la cual es capaz de regenerarse y pasivar el metal<sup>2</sup>.

Los aceros inoxidables son ampliamente utilizados en la fabricación de implantes ortopédicos para la fijación o sustitución de huesos y articulaciones, placas de fractura, tornillos ortopédicos, entre otros, debido a su resistencia a la corrosión, tensión, fatiga y al desgaste. Entre las ventajas del uso del acero inoxidable como implante, tenemos su coste, ya que es menor en comparación con los demás materiales, asimismo presenta mayor maquinabilidad, disponibilidad, una aceptable biocompatibilidad y en general, poseen muy buenas propiedades<sup>3</sup>.

En el campo de los biomateriales los aceros inoxidables como el acero AISI 316LVM y 316L son ampliamente usados como implantes temporales, ya que, al ser expuestos durante largos periodos de tiempo a los fluidos corporales, se degradan lentamente por el efecto corrosivo por la interacción con tales fluidos<sup>4</sup>, en cambio las aleaciones de Cr-Co, como también el Titanio y sus aleaciones, son para uso de implantes generalmente permanentes<sup>5</sup>, debido a que presentan una menor velocidad de corrosión en comparación con los aceros inoxidables.

### 2.2. ACERO INOXIDABLE AISI 316 LVM

El acero 316LVM es un acero austenítico fundido al vacío con el fin de obtener la composición deseada requerida para la fabricación de prótesis quirúrgicas. Este acero posee una excelente resistencia a la corrosión cuando es expuesto a tejidos

---

<sup>1</sup> JONES, Denny A. Materials selection and design. En: Principles and prevention of corrosion. 2a ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1996. p. 513-548.

<sup>2</sup> KALPAKJIAN, S. y SHMID, S. R. Manufactura, ingeniería y tecnología. 4a ed. Naucalpan de Juárez, México: Pearson Educación, 2002. 1152 p.

<sup>3</sup> TIWARI, S.K., *et al.* Development and characterization of sol-gel silica- alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications. En: Surface & Coatings Technology. 2007, vol. 201, p. 7582-7588.

<sup>4</sup> RATNER, B., *et al.* Biomaterials Science: An Introduction to Material in Medicine. San Diego: Academic Press, 1996. 484 p.

<sup>5</sup> APERADOR, W., *et al.* Determinación por visión artificial del factor de degradación en aleaciones biocompatibles. En: Información tecnológica. 2013, vol. 24, no.2, p. 109-120.

y fluidos corporales. Su principal característica es la alta resistencia a la corrosión intergranular y a la corrosión en general debido a su bajo contenido en carbono<sup>6</sup>. A continuación se presenta las propiedades mecánicas y físicas aproximadas del acero 316LVM<sup>7</sup>.

**Tabla 1.** Composición química del acero AISI 316 LVM para la fabricación de implantes biomédicos

Elemento	C	Si	Mn	Cr	Ni
<b>%Peso</b>	< 0,03	< 0,75	< 2,0	17,0-19,0	13,0-15,0
Elemento	Mo	Cu	Ni	P	S
<b>% Peso</b>	2,25-3,0	< 0,5	< 0,1	< 0,025	< 0,01

**Tabla 2.** Propiedades mecánicas aproximadas del acero AISI 316 LVM.

Dureza (Brinell) HB	Límite de fluencia min. (Kp/mm <sup>2</sup> )	Resistencia a la tracción (Kp·mm)	Alargamiento L= 5d. Min %	Contracción Min %
<b>160</b>	22	50-70	45	50

**Tabla 3.** Propiedades físicas aproximadas del acero AISI 316 LVM.

Peso específico (g/cm <sup>3</sup> )	Módulo de elasticidad a 20°C (Kp/mm)	Resistencia eléctrica a 20°C (Ω·mm <sup>2</sup> /m)	Conductividad térmica a 20°C (cal/cm·s·°C)	Calor específico a 20°C (cal/g·°C)
<b>7,95</b>	20,300	0,75	0,035	0,12

**Tomado y modificado de:** W. Aperador, M. Melgarejo y C. Ramírez, Martín. Evaluación mecánica y electroquímica de una placa de acero 316 LVM previamente utilizada en el organismo humano.

<sup>6</sup> APERADOR, W., *et al.* Biomateriales basados en fermanal, una opción para la fabricación de implantes quirúrgicos. En: Revista mexicana de Ingeniería química. 2013, vol. 12, no. 2, p. 337-344.

<sup>7</sup> APERADOR, W., *et al.* Evaluación mecánica y electroquímica de una placa de acero 316 LVM previamente utilizada en el organismo humano. En: El hombre y la máquina. 2012, no. 38, p. 51-58.

El alto contenido de cromo en el acero 316LVM como en la acero 316L, le otorga a estos aceros una resistencia a la corrosión por pasividad, pero cabe resaltar que la capa pasiva formada no es tan robusta como en el caso de Titanio y sus aleaciones y como en las aleaciones de Co-Cr, lo que hace susceptible al acero a la corrosión por picado cuando se somete a procedimientos de implantes a largo plazo, permitiendo en ciertas condiciones una significativa liberación de iones o átomos al tejido expuesto<sup>8</sup>. Cabe resaltar que el acero inoxidable 316LVM ha tenido una gran aplicabilidad en el campo de los biomateriales ya que éste presenta mejores propiedades frente al uso de los aceros inoxidables comunes para el uso como prótesis; en donde estas aplicaciones frecuentemente requieren la remoción del implante al momento que ocurra la cura del hueso<sup>9</sup>, por lo que el acero inoxidable 316LVM ha sido usado para la fabricación de implantes temporales como platinas de fractura y tornillos para la fijación de huesos y cadera.

### 2.3. PASIVIDAD

La pasividad es la propiedad presente en determinados metales y aleaciones que les permite permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y disolverse con determinada velocidad a través de mecanismos de corrosión electroquímica<sup>10</sup>. En estos metales, la velocidad de corrosión decrece por encima del potencial de pasivación ( $E_p$ ) al pasar del estado activo a un estado pasivo como se muestra en la Figura 1, y por debajo se corroen a una velocidad relativamente alta<sup>11</sup>.

---

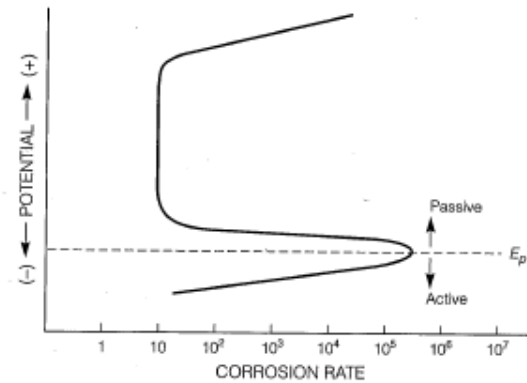
<sup>8</sup> LARA, Laura, *et al.* Comportamiento electroquímico en ringer's de recubrimientos de HAP obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316 LVM anodizado. En: Scientia et Technica Año XIII, no. 36, 2007, p. 273-278.

<sup>9</sup> COOK, S.D. The in vivo performance of 250 internal fixation devices; a fellow up study. En: Biomaterials. 1986, vol. 8, p. 177-184.

<sup>10</sup> GONZALEZ, José. Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid, España: C.S.I.C., 1989. 524 p.

<sup>11</sup> JONES, Denny A. The technology and evaluating of corrosion. En: Principles and prevention of corrosion. 2a ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1996. p. 1-39.

**Figura 1.** Pasividad en potenciales oxidantes por encima de  $E_p$ .

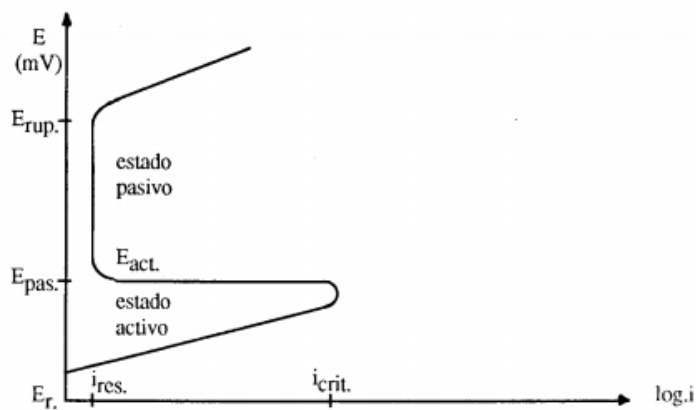


Tomado de: Denny A. Jones. Principles and prevention of corrosion.

#### 2.4. PASIVACIÓN Y COLORACIÓN DE ACEROS

El fenómeno de pasivación se genera como consecuencia de la formación de una capa compacta de un pequeño espesor de óxido, adherente y de baja porosidad, la cual aísla el metal del medio en el cual interactúa. En algunos casos la capa pasiva se rompe ya sea mecánicamente o por la interacción con agentes agresivos, generando en la superficie un conjunto de orificios que conllevan al rompimiento local de la capa y por ende una corrosión por picado. El picado se presenta por encima de cierto potencial llamado potencial de ruptura ( $E_{rup}$ ) o potencial de picado, que representa el valor del potencial donde inician los picados en el electrodo pasivo, el cual siempre es más positivo que el potencial de corrosión ( $E_{rup} > E_{corr}$ ) como se muestra en la Figura 2.

**Figura 2.** Curva del proceso anódico de un metal que presenta pasivación.



Tomado de: F. Rauchle y M. I. Díaz. Pasivación y pasividad.

La capa formada naturalmente puede ser modificada con el fin de lograr una mayor estabilidad y obtener propiedades para aplicaciones específicas, lo cual es posible mediante la variación del espesor y composición de la capa sometiendo el acero a tratamientos superficiales cuyo objetivo principal es el aumento de la resistencia a la corrosión. Las películas de óxido de cromo formadas en la superficie del acero inoxidable tienen una variedad de aplicaciones que permiten al acero ser usado en la protección frente a la corrosión, adsorción selectiva de compuestos y fines decorativos debido a la amplia gama de colores que se pueden obtener acorde al espesor de la capa<sup>12</sup>.

La pasivación en los aceros inoxidables se puede obtener mediante varios tratamientos superficiales. Uno de éstos tratamientos consiste en obtener películas de óxido de cromo sobre la superficie del metal al introducirlo en una solución ácida y, dependiendo del método, la aplicación de corriente. El color es una propiedad adicional obtenida como consecuencia del crecimiento de la capa de óxido, cuyo control se puede realizar variando los parámetros del proceso<sup>13</sup>.

## **2.5. MÉTODOS DE PASIVACIÓN Y COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES.**

Se han desarrollado diferentes métodos que permiten la coloración y pasivación de aceros inoxidables dentro de los cuales se encuentran: coloración térmica, coloración química, coloración electroquímica y el método INCO.

**2.5.1. Coloración térmica.** La coloración térmica es el método más antiguo de coloración para los aceros, el cual consiste en someter el acero inoxidable a diversas temperaturas en hornos con el fin de favorecer la formación de óxidos en la superficie y así generar el crecimiento de la capa de óxido<sup>14</sup>.

Modificando la temperatura a la cual se expone el acero se pueden obtener diversos espesores de capa de óxido y por ende diversas coloraciones.

---

<sup>12</sup> DOFF, J., *et al.* Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. *En: Electrochimica Acta.* 2011, vol. 56, p. 3225-3237.

<sup>13</sup> OGURA, K., *et al.* Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. *En: Electrochimic. Act.* 1996, vol. 41, no. 18, p. 2849-2853.

<sup>14</sup> DIAZ LORENZ, Marta. Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas. Trabajo de grado. Ingeniería de materiales. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Ciencia de los Materiales, 2004. 84 p.

**2.5.2. Coloración química.** Este método consiste en sumergir la muestra del acero inoxidable en una solución ácida que está conformada por ácido sulfúrico y ácido crómico, la cual genera la formación de una delgada capa de óxido que se produce mediante mecanismo de disolución y reducción en donde se tiene la disolución del acero y la reducción del ácido crómico<sup>15</sup>.

El color obtenido depende de variables como la composición de la solución, el tiempo de inmersión, la temperatura de la solución y la condición superficial del acero<sup>16</sup>. Mediante varias investigaciones se ha determinado que la temperatura adecuada para este tratamiento se encuentra entre los 70° y 80°C<sup>17</sup>. El inconveniente que presenta este método es que la capa formada presenta alta porosidad por lo que suele ser necesario realizar un tratamiento electroquímico posterior para mejorar sus propiedades superficiales.

**2.5.3. Coloración electroquímica.** Consiste en la formación y disolución de la capa de óxido de aceros inoxidables en solución de ácido crómico y ácido sulfúrico por la aplicación de una corriente alterna<sup>18</sup>. La corriente aplicada puede presentar una onda sinusoidal, triangular o cuadrada, la cual se le aplica al sustrato del acero a una temperatura ambiente o temperaturas comprendidas entre 70° y 80°C<sup>19</sup>.

La pieza a recubrir se dispone en el cátodo y los valores de densidad de corriente adecuados se encuentran alrededor de 1,5 mA·cm<sup>-2</sup> para el pico catódico y - 0,5 mA·cm<sup>-2</sup> para el pico anódico; la densidad para el pico catódico es mucho mayor que para el pico anódico, debido a que el pico anódico representa la disolución del óxido formado y si este valor se acerca al valor del pico catódico se estaría disolviendo en exceso el óxido formado, lo que daría por resultado un proceso altamente ineficiente, en donde se tendría un aumento en el tiempo del proceso y un alto consumo de energía<sup>20</sup>.

El electrolito usado para éste método es una solución ácida de ácido sulfúrico (≈5 M) y ácido crómico (≈2,5 M). El color obtenido en el método electroquímico depende directamente del espesor final de la película, pero cabe resaltar que está

---

<sup>15</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. En: Corrosion Science. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

<sup>16</sup> DOFF, J., *et al.* Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. En: Electrochimica Acta. 2011, vol. 56, p. 3225-3237.

<sup>17</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. En: J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no. 4, p. 472-480.

<sup>18</sup> *Ibidem.*

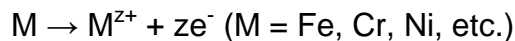
<sup>19</sup> *Ibidem.*

<sup>20</sup> OGURA, K., *et al.* Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. En: Electrochimic. Act. 1996, vol. 41, no. 18, p. 2849-2853.

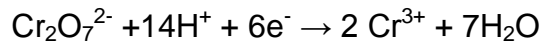
asociado al tiempo del proceso y el periodo de la onda de corriente, que además determina las propiedades electroquímicas y mecánicas finales de la capa<sup>21</sup>. De manera general, a menor periodo, el tiempo de la coloración para obtener determinado color se hace menor debido a que la velocidad de formación de la capa de óxido es mayor a medida que se disminuye el periodo.

Químicamente, la formación de la capa de óxido ocurre de la siguiente manera<sup>22, 23</sup>.

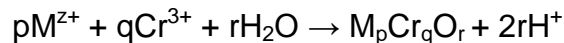
Cuando se aplica la corriente catódica el metal se oxida y libera electrones:



Cuando se aplica la corriente anódica los iones de óxido de cromo junto con el hidrogeno disuelto y los electrones en la solución se reducen y forman iones de  $\text{Cr}^{3+}$  y agua:



Por último, los iones generados en ambas reacciones se hidrolizan para formar la capa pasiva:



**2.5.4. Método INCO.** El método INCO es un método de coloreado electroquímico por corriente continua en el cual se puede obtener una gran variedad de colores sobre un acero inoxidable y se basa en el uso de una solución de ácido sulfúrico y ácido crómico.

Este método consta de dos etapas: La primera es un tratamiento químico y la segunda consta de un tratamiento electroquímico. En la primera etapa el acero es sumergido en una solución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CrO}_3$  con una concentración de 5 M y 2,5 M respectivamente, a una temperatura entre 70 y 80°C; durante esta etapa llamada coloración química, ocurre el crecimiento de la capa de óxido y el tiempo de inmersión es el factor que determinará el espesor de la capa y por consiguiente el color obtenido en la superficie del acero, cabe resaltar que la capa obtenida durante este proceso es porosa, por lo que es necesario someterla a una segunda

---

<sup>21</sup> RABELO, Rosa, *et al.* Characterization of interference thin films grown on stainless steel surface by alternate pulse current in a sulphochromic solution. *En: Materials Research*. 2008, vol. 11, no. 4. p. 421-426.

<sup>22</sup> OGURA, K., *et al.* Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. *En: Electrochimic. Act.* 1996, vol. 41, no. 18, p. 2849-2853.

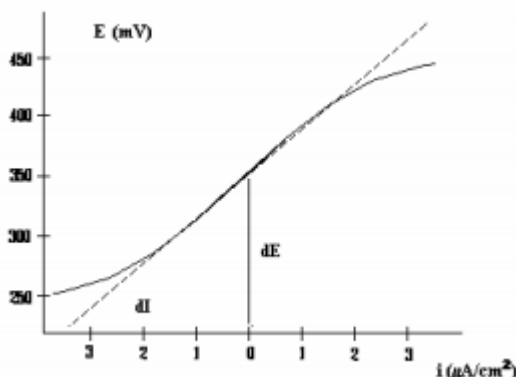
<sup>23</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *En: Corrosion Science*. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

etapa llamada endurecimiento electroquímico<sup>24</sup>; que consiste en pasar corriente directa a través de la muestra con una densidad de corriente catódica entre los 2 y 6 mA·cm<sup>-2</sup> en una solución ácida a temperatura ambiente. En esta etapa ocurre el endurecimiento de la capa mediante el taponamiento de los poros, y crecimiento de la capa, cabe resaltar que también ocurre un cambio en la coloración y, al igual que en el paso anterior, el color obtenido dependerá los parámetros del proceso<sup>25</sup>.

## 2.6. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Es una técnica electroquímica para el monitoreo de la corrosión que permite medir la tasa de corrosión de forma directa y en tiempo real. La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se determina mediante la ecuación de Stern-Geary, la cual establece la relación entre el potencial y la densidad de corriente en estado estacionario<sup>26</sup>. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio  $E_{corr}$ , a otro valor de potencial, ya sea catódica o anódicamente, registrando las variaciones de potencial ( $\Delta E$ ) y de corriente ( $\Delta I$ ) del sistema debido al desplazamiento<sup>27</sup>, como se muestra en la Figura 3, con el objetivo de determinar la pendiente de la curva cuando la corriente que pasa a través del sistema es cero.

**Figura 3.** Curva de resistencia a la polarización



**Tomado de:** Yáñez Zamora, Cynthia Síntesis y caracterización de películas delgadas del sistema  $ZrO_2$ : 8%  $Y_2O_3$  mediante la técnica sol-gel.

<sup>24</sup> RABELO, Rosa, *et al.* Characterization of interference thin films grown on stainless steel surface by alternate pulse current in a sulphochromic solution. *En: Materials Research*. 2008, vol. 11, no. 4. p. 421-426.

<sup>25</sup> LORENZO, B. y RIVERO, J. Coloreado de acero AISI 304 mediante la técnica de barrido triangular de corriente. Trabajo de grado. Ingeniero de materiales. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar. 2010, 88 p.

<sup>26</sup> GENESCÁ, Juan y RODRIGUEZ, F. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión: Resistencia a la polarización. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, 2002. p. 28-33.

<sup>27</sup> JONES, Denny A. The technology and evaluating of corrosion. *En: Principles and prevention of corrosion*. 2a ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1996. p. 1-39.

La ecuación para calcular la  $i_{corr}$  a partir de la curva de resistencia a la polarización se obtiene mediante la ley de Ohm:

$$E = I \times R$$

Despejando la resistencia (R) se tiene:

$$R = E / I$$

Donde E es el potencial, I la corriente y R la resistencia.

Si los electrodos son corroídos a alta velocidad los iones metálicos pasaran fácil y rápidamente a la solución, por lo que un pequeño potencial aplicado producirá un aumento grande en la corriente, corresponde a una alta velocidad de corrosión y por lo tanto una baja resistencia a la polarización. Lo siguiente se ve expresado por la ecuación de Stern-Geary<sup>28</sup>:

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta i)}$$

Siendo:

$\Delta E$ : Incremento de la potencial

$\Delta i$ : incremento de corriente

Donde B es función de las constantes de Tafel, por lo tanto se tiene:

$$R_p = \frac{1}{2.303} \times \frac{b_a \times b_c}{b_a + b_c} \times \left( \frac{1}{i_{corr}} \right) \quad [\Omega \cdot \text{cm}^2]$$

De la resistencia a la polarización se puede determinar la densidad de corriente de corrosión y, a partir de ésta, se puede calcular la velocidad de corrosión con la siguiente ecuación.

$$V_{corr} = 0.1288 \times \frac{EW \times i_{corr}}{\rho}$$

Para el cálculo de la velocidad de corrosión tenemos que:

$V_{corr}$  = Velocidad de corrosión (mpy)

EW = Peso equivalente ( $\text{g} \cdot \text{eq}^{-1}$ )

$\rho$  = Densidad ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

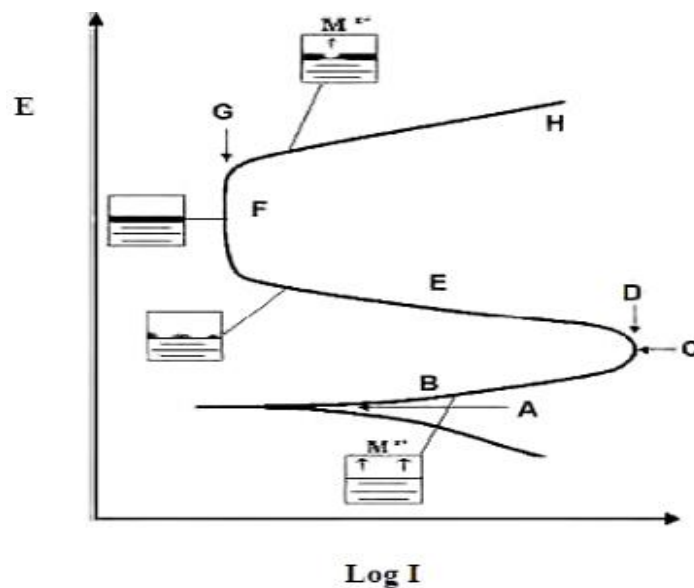
$i_{corr}$  = Densidad de corrosión ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )

<sup>28</sup> GALVELE, J.R. Tafel's Law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. En: Corrosion Science. 2005, vol. 47, p. 3053-3067.

## 2.7. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

Esta técnica consiste en hacer un barrido de potenciales dentro de un rango de valores que han sido determinados con anterioridad dependiendo del estudio deseado. En donde se espera que el metal se estabilice, es decir que alcance un potencial constante en donde las semireacciones anódica y catódica estén compensadas para que posteriormente mediante la aplicación de corriente se alejen del potencial de equilibrio dando la respuesta de la probeta expresada en intensidad (I) o densidad de corriente (i), mediante una curva que representa el potencial (E) frente a corriente en escala logarítmica (Log I)<sup>29</sup>. La Figura 4 representa una curva de polarización en donde es posible evidenciar las zonas de estudio más relevantes.

Figura 4. Curva de polarización potenciodinámica.



**Tomado de:** Dimaté Castellanos, Laura Marcela. Resistencia a la corrosión en recubrimientos comerciales metaceram y Proxom producidos con el sistema de proyección de técnica por llama.

Teniendo en cuenta la Figura 4, las zonas y puntos importantes que conforman la curva potenciodinámica son:

A) Potencial de corrosión.

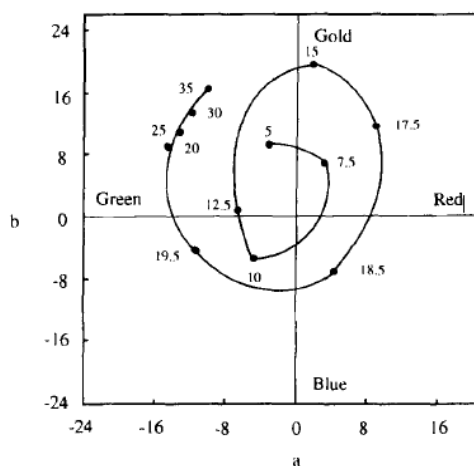
<sup>29</sup> SÁNCHEZ, Adrián. Montaje y puesta a punto de un potencióstato comercial para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica. Trabajo de grado. Ingeniería técnica industrial: Electrónica industrial. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Física, 2009. 69 p.

- B) Zona activa: En esta zona predomina la disolución del metal en la que se tiene que al aumentar la corriente aumenta el potencial, por ende la velocidad de corrosión.
- C) Potencial de pasivación, en este punto empieza a formarse una película delgada de óxido sobre la superficie.
- D) A partir de éste punto se inicia el proceso de pasivación.
- E) Zona activa-pasiva.
- F) Zona Pasiva; en esta zona la corriente se mantiene constante y se mantiene la misma velocidad de corrosión, la formación de la capa protectora impide que el material se siga consumiendo.
- G) Corriente de pasivación.
- H) La Zona de G-H comienza en el potencial de ruptura de la capa pasiva.

### 3. ESTADO DEL ARTE

En 1995, K. Ogura formó capas de óxido de distintos espesores sobre acero inoxidable AISI 304 a temperatura ambiente por el método de corriente pulsante de onda triangular y usando como electrolito una solución de ácido sulfúrico (5M) y ácido crómico (2.5 M). Experimentalmente, Ogura fijó los valores máximos y mínimos de los picos de la onda de corriente a  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $-0.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  respectivamente. Además, se concluyó que el espesor de la capa de óxido formada para un tiempo de electrolisis constante es directamente proporcional al  $\text{Log } \tau / \text{min}$ , donde  $\tau$  es el periodo de la onda de corriente. De esta manera, Ogura logró estimar los parámetros para la obtención de AISI 304 coloreado en función del tiempo del proceso (ver Figura 5)<sup>30</sup>.

**Figura 5.** Coordenadas cromáticas psicométricas en función del tiempo de electrolisis (min).



**Tomado de:** K. Ogura. Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method.

En 1994, J.H. Wang, J.G. Duh y H.C. Shin realizaron un estudio comparativo entre los tres métodos de coloración: Método químico, método INCO (método químico seguido de tratamiento electroquímico con corriente directa) y método por corriente pulsante. Bajo las condiciones de estudio, las mejores propiedades electroquímicas luego del coloreado fueron presentadas por la capa formada por el método INCO, seguida de la capa formada por el método por corriente pulsante y, por último, la capa formada por coloreado químico. También, se evidenció que un tratamiento posterior de endurecimiento de la capa en cualquiera de los casos

<sup>30</sup> OGURA, K., *et al.* Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. En: Electrochimic. Act. 1996, vol. 41, no. 18, p. 2849-2853.

aumento considerablemente la resistencia a la corrosión por picado al reducir la difusión de los reactivos que intervienen en el proceso de corrosión<sup>31</sup>.

En 1996, Linh y Duh depositaron películas coloreadas sobre acero inoxidable AISI 304 mediante el método de corriente pulsante en una solución de 2.5M CrO<sub>3</sub> y 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 75°C. En su investigación, determinaron que el tiempo para obtener películas de igual espesor es mayor usando alta frecuencia en la corriente aplicada que usando bajas frecuencias<sup>32</sup>.

Linh y colaboradores demostraron que la concentración de Fe presente sobre la película coloreada decrece con el tiempo de coloreado. También hallaron que los iones de CrO<sup>+</sup> y FeO<sup>+</sup> están presentes en las películas de óxido y que sus concentraciones incrementan a medida que aumenta el tiempo del coloreado<sup>33</sup>.

En 2004, Kikuti y col. obtuvieron acero AISI 304 coloreado por tres distintos métodos: coloración química, método por corriente pulsante y coloración por potencial pulsante, en una solución de ácido crómico (2.5 M) y ácido sulfúrico (5 M). La coloración química fue realizada a 70°C a distintos tiempo de inmersión y la coloración por el método electroquímico fue llevada a cabo a temperatura ambiente variando el tiempo del proceso. En su estudio determinaron que es posible la obtención de una amplia gama de acero coloreado y que la coloración por el método químico presenta la mayor rata de crecimiento de la película en comparación a los métodos electroquímicos<sup>34</sup>.

De las pruebas electroquímicas realizadas en solución salina concluyeron que los aceros AISI 304 coloreados por coloración química presentan un amplio rango de potencial libre de corrosión por picado pero presentan el valor más negativo de potencial de corrosión<sup>35</sup>.

E. Kikuti y colaboradores estudiaron la influencia del endurecimiento electroquímico en la composición y estructura de las capas de óxido formadas por el método de corriente pulsante triangular sobre acero AISI 304 en 2006. Las capas de óxido fueron formadas en solución acida de ácido crómico y ácido sulfúrico aplicando corriente triangular pulsante entre 2 mA·cm<sup>-2</sup> y -0.8 mA·cm<sup>-2</sup>. La etapa de endurecimiento catódico se llevó a cabo en una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y

---

<sup>31</sup> WANG, J. H., *et al.* Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. En: Surface and Coatings Technology. 1996, vol. 78, p. 248-254.

<sup>32</sup> LIN, C. J. y DUH, J.G. Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method. En: Surface and Coatings Technology. 1996, vol. 85, p. 175-182.

<sup>33</sup> *Ibidem.*

<sup>34</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. En: J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no. 4, p. 472-480.

<sup>35</sup> *Ibidem.*

ácido crómico aplicando una densidad de corriente de  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Del estudio realizado se concluyó que la capa formada luego del endurecimiento era más compacta, presentaba menos porosidad y presentaba un incremento en el contenido de cromo en comparación con las capas sin endurecimiento posterior. Además, las pruebas de impedancia electroquímica realizadas explicaron la formación de una capa de óxido externa luego del endurecimiento electroquímico<sup>36</sup>.

En 2007, Zuohui Cheng y colaboradores realizaron anodizados sobre acero AISI 304 usando una solución de ácido sulfúrico, ácido crómico y otros aditivos a  $70^\circ\text{C}$  en un proceso de un solo paso usando una celda doble, la cual consistía en un circuito para realizar los anodizados y un circuito para el endurecimiento de la capa de óxido, ambos circuitos en corriente directa. Zuohui varió la densidad de corriente catódica aplicada al sistema y obtuvo películas de óxido de menor porosidad a medida que la densidad de corriente aplicada era mayor. Además, los aceros coloreados usando altos valores densidades de corriente presentaron mayor resistencia al desgaste que los aceros coloreados a menores densidades de corriente<sup>37</sup>.

Por otra parte, los análisis composicionales realizados reportaron un incremento en el contenido de cromo a mayores densidades de corriente catódicas indicando un aumento en la deposición de óxido sobre la superficie del acero a medida que se incrementaba la corriente aplicada<sup>38</sup>.

En 2010, J. Doff y colaboradores lograron la formación de capas de óxido sobre acero AISI 316L por el método de potencial pulsante de onda cuadrada en una solución de ácido sulfúrico 5M a  $60^\circ\text{C}$ . La velocidad de formación de la capa fue del orden de  $1 \text{ a } 10 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  obteniendo capas de óxido con poros de tamaño en el orden de los nanómetros. Las capas formadas eran compuestas principalmente de cromo y molibdeno en forma de sulfatos, óxidos e hidróxidos. Se comparó la formación de películas bajo condiciones anódicas y condiciones catódica, revelando un mayor enriquecimiento de cromo en la película formada bajo condiciones catódicas<sup>39</sup>.

En 2010, Karina O. Vasconcelos y colaboradores compararon las propiedades electroquímicas del acero AISI 304 anodizado por el método de corriente pulsante de onda triangular en presencia y ausencia de ácido crómico en el electrolito. Los

---

<sup>36</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. En: Corrosion Science. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

<sup>37</sup> CHENG, Z., *et al.* A one-step process for chemical coloring on stainless Steel. En: Surface and Coatings Technology. 2008, vol. 202, p. 4102-4106.

<sup>38</sup> *Ibíd.*

<sup>39</sup> DOFF, J., *et al.* Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. En: Electrochimica Acta. 2011, vol. 56, p. 3225-3237.

tres aceros evaluados (acero sin colorear, acero coloreado en ácido crómico y ácido sulfúrico y acero coloreado en ausencia de ácido crómico) presentaron un potencial de picado similar, pero mayores al  $E_{pic}$  del acero sin colorear<sup>40</sup>.

Por otro lado, el acero anodizado en ausencia de ácido crómico presentó un mayor rango de potencial libre de corrosión por picado pero su potencial de corrosión fue menor en comparación con el  $E_{corr}$  del acero anodizado en presencia de ácido crómico. De las pruebas electroquímicas, se dedujo que las películas crecidas en ausencia y presencia de cromo presentaron distinta área expuesta, observándose mayor área expuesta en las capas de óxido formadas en presencia de ácido crómico<sup>41</sup>.

Luis Padilla realizó un estudio sobre la coloración de aceros AISI 316L y 304 por el método INCO en 2011. Padilla logró obtener capas de óxido de distintos colores sobre los aceros, para ello, sumergió los aceros en una solución de ácido crómico y ácido sulfúrico a diferentes tiempos de inmersión y a una temperatura de 80°C, y realizó un posterior endurecimiento electroquímico en una solución ácida a temperatura ambiente aplicando diferentes densidades de corriente<sup>42</sup>.

Su estudio reveló que un mayor tiempo de inmersión suponía un mayor crecimiento de la capa de óxido formada, pero un tiempo prolongado de inmersión producía corrosión intergranular en el acero. Las pruebas electroquímicas revelaron una mejoría en las propiedades electroquímicas en ambos aceros de la zona pasiva respecto a los aceros sin colorear, específicamente, en un aumento del rango de pasividad y en un aumento en el potencial de picado<sup>43</sup>.

En 2011, Pachón y Vega realizaron recubrimientos de óxido de cromo sobre aceros AISI 316L y AISI 420 nitrurado mediante la técnica de corriente pulsante triangular, en electrolito de  $H_2SO_4 + Cr_2O_3$ , variando los tiempos de exposición y los espaciados entre ondas ( $\tau$ ). Determinaron que en el acero AISI 316LVM el espesor de la capa aumenta con el tiempo de electrolisis, en cambio para el acero 420 a tiempos cortos de anodizado el espesor tiende a aumentar pero a tiempos superiores de 30 minutos el espesor disminuye lo cual es asociado a una disolución parcial de la capa en circunstancias fuertemente oxidantes. También concluyeron que para un  $\tau$  mayor la película presentaba un menor espesor, ya que se necesitó un mayor tiempo para que ocurriese el proceso anódico y

---

<sup>40</sup> VASCONCELOS, Karina, *et al.* Pitting corrosion resistance of coloured oxide films grown on stainless steel in sulphuric acid in the presence and absence of chromic acid. *En: J. Braz. Chem. Soc.* 2010, vol. 21, no. 3, p. 469-475.

<sup>41</sup> *Ibídem.*

<sup>42</sup> PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 101 p.

<sup>43</sup> *Ibídem.*

catódico, relacionándolo con una menor velocidad del barrido durante el proceso de electrolisis. Llegando a la conclusión que manejando el espaciado entre ondas es posible controlar el espesor de la capa en el acero, en un tiempo de electrolisis constante, permitiendo la obtención de coloraciones bajo ciertos parámetros<sup>44</sup>.

---

<sup>44</sup> PACHÓN FERREIRA, Adriana Lucia y VEGA VEGA, Adriana Paola. Crecimientos de óxidos en aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L por la técnica de corriente pulsante para fines quirúrgicos. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 115 p.

## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente proyecto consistió en la determinación de parámetros para la obtención de acero inoxidable AISI 316 LVM pasivado y coloreado homogéneamente aplicando el método INCO, el cual consta de dos pasos: coloración química y endurecimiento electroquímico.

Cabe resaltar que cada equipo utilizado fue calibrado previo a su utilización para la realización de cada proceso.

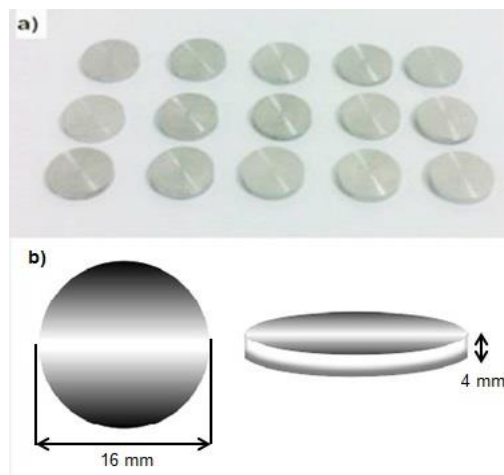
Los equipos, material de laboratorio, las instalaciones y personal técnico fueron facilitados por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), el Laboratorio de Microscopia de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y el Grupo de Investigación en Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS).

El desarrollo del presente proyecto se llevó a cabo como se describe a continuación:

### 4.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI 316 LVM

Las muestras de acero inoxidable AISI 316 LVM fueron proporcionadas por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. de la ciudad de Bucaramanga. Las probetas eran cilíndricas con dimensiones de 4 mm de altura y 16 mm de diámetro (Ver Figura 6).

**Figura 6.** a) Probetas proporcionadas por Quirúrgicos Especializados y b) sus dimensiones.



Las probetas fueron sometidas a ensayo de emisión por chispa y se realizó un análisis microestructural del acero.

El ensayo de emisión por chispa fue realizado en el Instituto Para La Investigación y La Innovación En Ciencia y Tecnología De Materiales de la Universidad Pedagógica y Tecnológica De Colombia - INCITEMA.

Para realizar el análisis microestructural una de las probetas fue desbastada usando papel abrasivo para luego ser pulida sucesivamente en alúmina de 3  $\mu\text{m}$  y 0.05  $\mu\text{m}$ . Luego, la superficie fue atacada según la norma ASTM E407<sup>45</sup> en una celda electroquímica con una solución de ácido oxálico (10% W/V) aplicando un potencial de 6 V durante 5 segundos con el fin de revelar los límites de grano de la austenita. Finalmente, el acero atacado fue visto en el microscopio óptico Olympus GX71 mostrado en la Figura 7.

**Figura 7.** Microscopio óptico Olympus GX71.



#### **4.2. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS PROBETAS**

Antes de someter el acero al proceso de pasivación y coloración, las probetas fueron sucesivamente desbastadas usando papeles abrasivos con granulometrías de 120, 240, 400, 600 y 1200.

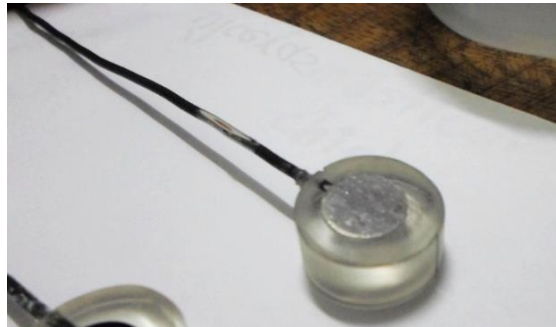
Luego, las superficies fueron desengrasadas cuidadosamente usando alcohol isopropílico y enjugadas con agua destilada. Por último, las probetas se dejaron secar al aire.

---

<sup>45</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E407. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2015. 22 p.

Algunas probetas fueron montadas en resina epoxi junto con un cable de cobre, como se observa en la Figura 8, con el fin de facilitar la realización de las pruebas electroquímicas.

**Figura 8.** Probeta de acero inoxidable AISI 316 LVM montada en resina con contacto eléctrico en alambre de cobre.



#### **4.3. TRATAMIENTO QUÍMICO**

El tratamiento químico consistió en la inmersión de las probetas en una solución acida de ácido crómico (2,5 M) y ácido sulfúrico (5 M) en tiempos comprendidos entre 30 y 80 minutos a una temperatura de 80°C aproximadamente.

El montaje realizado se puede apreciar en la Figura 9, el cual consistió en un vaso de precipitado, un montaje para las probetas, un termómetro de mercurio y una plancha de calentamiento y agitación (Scilogex MS7-H550-Pro).

**Figura 9.** Tratamiento químico.



En esta etapa se realizó un análisis preliminar del tiempo necesario para la obtención de superficies homogéneas y la influencia de la agitación en el proceso; para ello se realizaron inmersiones con agitación discontinua por periodos de tiempo de 30, 40, 50 y 60 minutos, e inmersiones con agitación continua por periodos de tiempo de 40, 60 y 80 minutos.

Para aplicar agitación al sistema discontinuo se usó un agitador magnético agitando el sistema cada 10 minutos aplicando 500 revoluciones por minuto durante 20 segundos.

Para el sistema continuo se hizo uso de la agitación magnética aplicando 200 revoluciones por minuto aproximadamente.

Al terminar el proceso las probetas fueron enjugadas con agua destilada y secadas al aire sobre papel absorbente.

#### **4.4. ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO**

Para esta etapa del proceso, se realizó un montaje en una celda usando un contra electrodo de grafito en una solución acida de ácido crómico (2,5 M) y ácido sulfúrico (5 M). El proceso se realizó a temperatura ambiente y, con ayuda de una fuente (Thermo EC 570-90), se aplicó corriente directa (ver Figura 10).

**Figura 10.** Endurecimiento electroquímico.



Probetas previamente coloreadas usando un tiempo de coloración constante en la etapa de coloración química fueron sometidas a endurecimiento electroquímico y se varió la densidad de corriente aplicada al sistema, de este modo, las densidades de corriente aplicadas fueron de 2, 4 y 6 mA·cm<sup>-2</sup>.

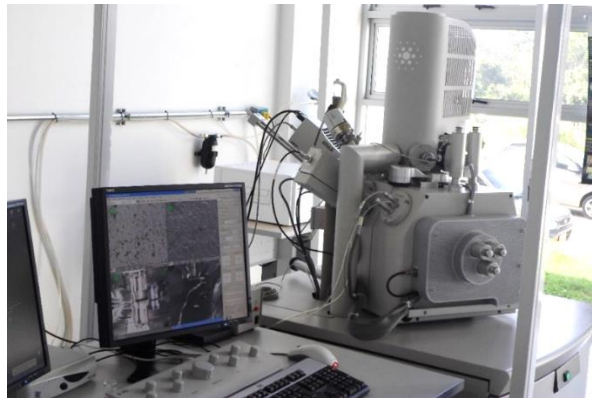
Al igual que en el tratamiento químico, luego de terminado el proceso las probetas fueron enjuagadas con agua destilada y secadas al aire.

#### 4.5. EVALUACIÓN DE LOS ACEROS PASIVADOS Y COLOREADOS

**4.5.1. Espesor de la capa.** La medición del espesor se realizó usando la técnica de microscopía electrónica de barrido realizada en el Laboratorio de Microscopía del Parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Para ello, los aceros coloreados fueron cortados en perfil, montados en resina epoxi y desbastados cuidadosamente usando papeles abrasivos y alúmina de 3  $\mu\text{m}$ .

**4.5.2. Composición de la capa.** Usando la técnica de EDS del microscopio electrónico Quanta FEG 650, mostrado en la Figura 11, se determinó la cantidad porcentual de los elementos que componen la capa de óxido formada.

**Figura 11.** Microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650.



**4.5.3. Evaluación electroquímica.** Con el objetivo de determinar las propiedades electroquímicas se realizaron pruebas electroquímicas en un medio que simulaba las condiciones dentro del cuerpo humano a 37°C. La solución para las pruebas fue preparada siguiendo las instrucciones dadas por Tadashi Kokubo en su artículo “How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity”<sup>46</sup>.

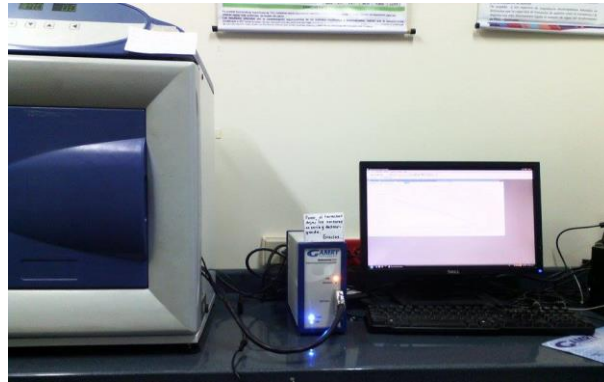
Las pruebas electroquímicas se realizaron usando el equipo GAMRY 300 (ver Figura 12), y se llevaron a cabo pruebas de resistencia la polarización y curvas potenciodinámicas. Para ello, se realizó un montaje usando un recipiente de vidrio,

---

<sup>46</sup> KOKUBO, Tadashi y TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? En: Biomaterials. 2006, vol. 16, p. 2907-2915.

un electrodo de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl 3M.

**Figura 12.** Equipo de electroquímica Gamry Referencia 600 (centro) junto al horno (izquierda) usado para mantener una temperatura constante de 37°C durante las pruebas.



Para la realización de las pruebas, primero se dejó estabilizar el sistema con un circuito de potencial abierto (ocp) durante 1 hora. Luego, se realizó la resistencia a la polarización realizando un barrido entre -0.01 V y +0.01 V respecto al  $E_{ocp}$  a una velocidad de 0,167 mV/s.

Para las curvas potenciodinámicas se realizó un barrido con una velocidad de barrido de 0,4 mv/s y se usó un rango de barrido de -0.8 V a 1.1 V respecto al potencial de circuito abierto.

**4.5.4. Adherencia** Con el objetivo de evaluar la adherencia de las capas se realizaron dos ensayos cualitativos:

- ✓ **Ensayo de adhesión por cuchillo para capas sobre sustrato metálico, hormigón y sustratos duros: ASTM D6677<sup>47</sup>**

Con ayuda de un bisturí, se dibujó una “X” sobre la superficie de la capa hasta el sustrato. Luego, se procedió a levantar la capa con el bisturí desde el centro de la “X” (ver Figura 13a).

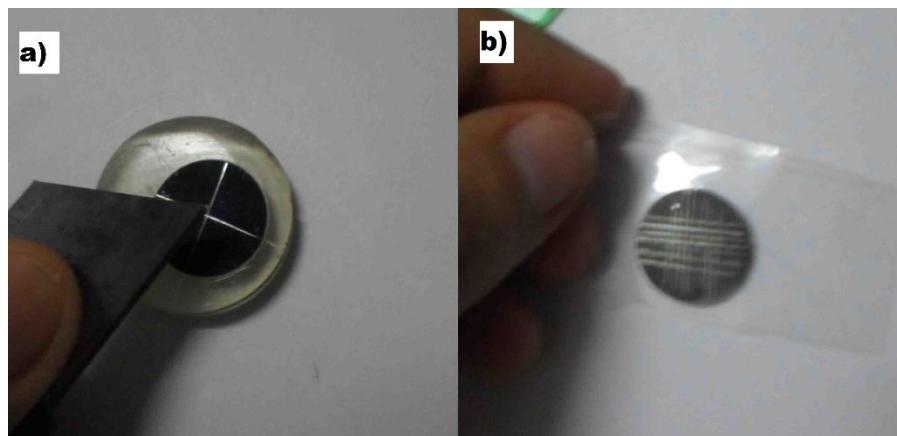
---

<sup>47</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Evaluating Adhesion by Knife. ASTM D6677. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2012. 2 p.

✓ **Ensayo de adhesión por cinta adhesiva para capas sobre sustrato metálico: ASTM D3359<sup>48</sup>**

Usando un bisturí y una regla se dibujó una malla de 1 mm aproximadamente sobre la superficie de la capa. Después, se pegó la cinta adhesiva sobre la superficie y se presionó ligeramente para asegurar el contacto entre la cinta y la superficie. Luego, se retiró la cinta formando un ángulo de 180° con la superficie evaluada (ver Figura 13b).

**Figura 13.** Ensayos de adherencia.



---

<sup>48</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM D3359. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2009. 8 p.

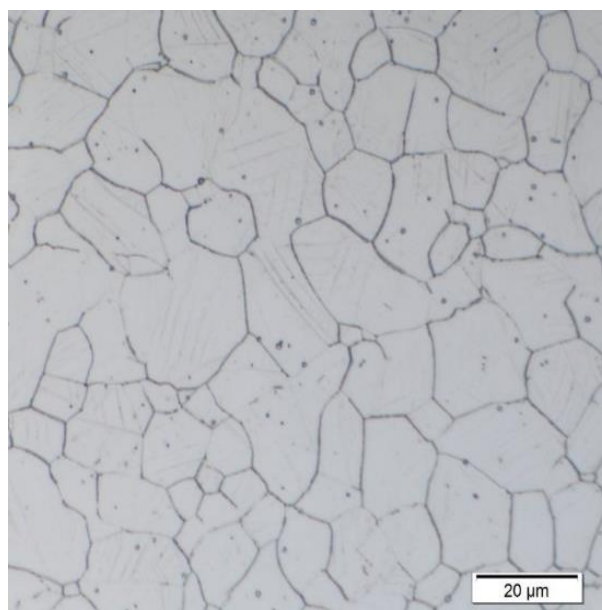
## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO AISI 316 LVM

Con el fin de caracterizar el acero otorgado por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A., se realizó análisis microestructural, análisis composicional por espectroscopia de emisión por chispa y se evaluó el comportamiento electroquímico del acero en solución de fluido corporal simulado a 37°C.

El análisis metalográfico reveló la microestructura mostrada en la Figura 14, en la que se evidenció la presencia de austenita sin ningún tipo de inclusiones y un tamaño de grano alrededor de 6.5.

**Figura 14.** Microestructura del acero AISI 316 LVM formado por granos de austenita. Los puntos negros corresponden a óxidos sobre la superficie del metal.



**5.1.1. Composición del acero AISI 316 LVM.** La Tabla 4 muestra el resultado de la espectroscopia de emisión por chispa y se comparan con los rangos de porcentajes aceptables para el acero AISI 316 LVM, los cuales deben satisfacer el cumplimiento de la norma ASTM F138 para aceros usados en implantes<sup>49</sup>.

---

<sup>49</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants. ASTM F138. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2013. 5 p.

En relación a la Tabla 4 se puede observar que los porcentajes obtenidos corresponden a los porcentajes aceptables con excepción de las cantidades de molibdeno y níquel alejándose una décima del valor admisible.

**Tabla 4.** Resultado de la espectroscopia de emisión por chispa.

Elemento	% W/W Emisión por chispa	% W/W Aceptables
Al	0.00123	-
C	< 0.005	< 0.03
Co	0.067	-
Cr	16.82	17.0 – 19.0
Cu	0.284	< 0.5
Fe	61.8	Balance
Mn	1.67	< 0.2
Mo	3.69	2.25 – 3.5
N	0.101	< 0.1
Nb	0.00493	-
Ni	15,15	13.0 – 15.0
P	0.0210	< 0.025
S	< 0,001	< 0.01
Si	0.416	< 0.75
Sn	0.00264	-
Ti	0.00614	-
V	0.0378	-
W	0.0268	-

Un factor a tener en cuenta esta dado por la norma ASTM F138, dicho factor está relacionado con la resistencia a la corrosión por picado y, cuanto mayor sea su valor, mayor es la resistencia a la corrosión del acero. Para aceros inoxidables usados en la fabricación de implantes quirúrgicos se debe cumplir que:

$$\%Cr + 3.3 \times \%Mo \geq 26.0$$

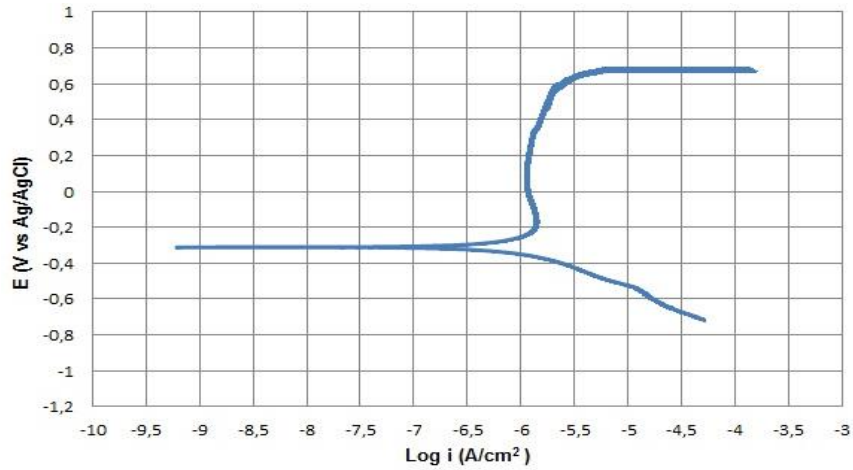
En este caso,

$$16.82 + 3.3 \times 3.69 = 28.997 \geq 26.0$$

Por lo que se concluye que el acero cumple con los requisitos en cuanto a composición especificados por la norma ASTM F138.

**5.1.2. Evaluación electroquímica.** La curva potenciodinámica obtenida en la evaluación electroquímica del acero AISI 316 LVM se muestra en la Figura 15.

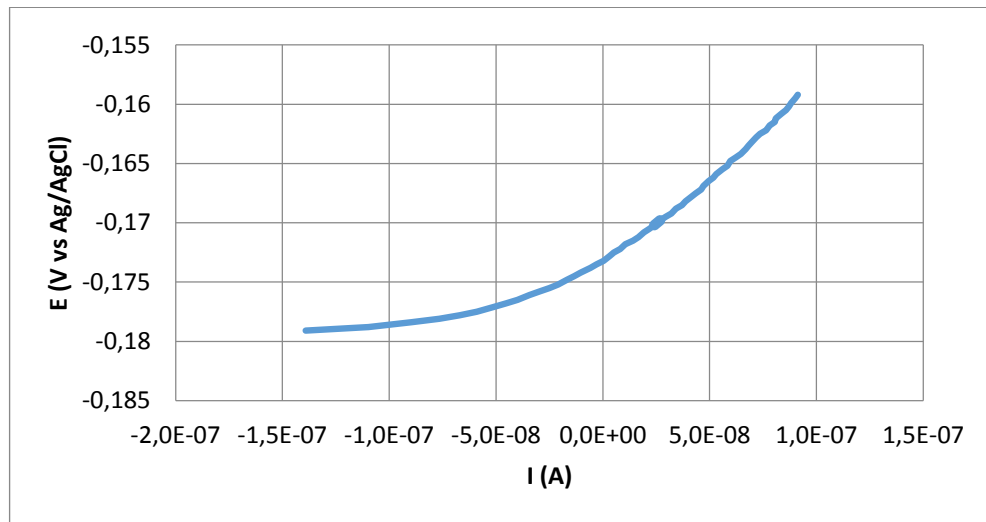
**Figura 15.** Curva potenciodinámica acero AISI 316 LVM.



En la zona activa, el acero 316 LVM presenta un potencial de corrosión de -311 mV vs Ag/AgCl y una densidad de corriente de corrosión de  $0.563 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . En la zona de pasivación se ubica el potencial de picado alrededor de 620 mV y el potencial de pasivación a -180 mV definiendo el intervalo de la zona pasiva de aproximadamente 800 mV; la mínima densidad de corriente en la zona pasiva se ubica alrededor de los 100 mV con un valor de  $1.119 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La Figura 16 muestra la curva obtenida en el ensayo de resistencia a la polarización. El valor de la  $R_p$  fue de  $106563 \Omega\cdot\text{cm}^2$ , y a partir de este valor se calculó la velocidad de corrosión (ver Anexo D), la cual fue de 0.0389 mpy.

**Figura 16.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM.



La tabla 5 muestra los parámetros electroquímicos del acero AISI 316 LVM determinados por las pruebas realizadas:

**Tabla 5.** Parámetros electroquímicos acero AISI 316 LVM

Parámetro electroquímico	Valor
Potencial de corrosión	-311 mV Vs Ag/AgCl
Corriente de corrosión	0.563 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Potencial de pasivación	$\approx$ -180 mV Vs Ag/AgCl
Corriente de pasivación	1.119 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Potencial de picado	$\approx$ 620 mV
Resistencia a la polarización	106563 $\Omega\cdot\text{cm}^2$
ba	0.0273
bc	0.1178
Velocidad de corrosión	0.0389 mpy

## 5.2. TRATAMIENTO QUIMICO

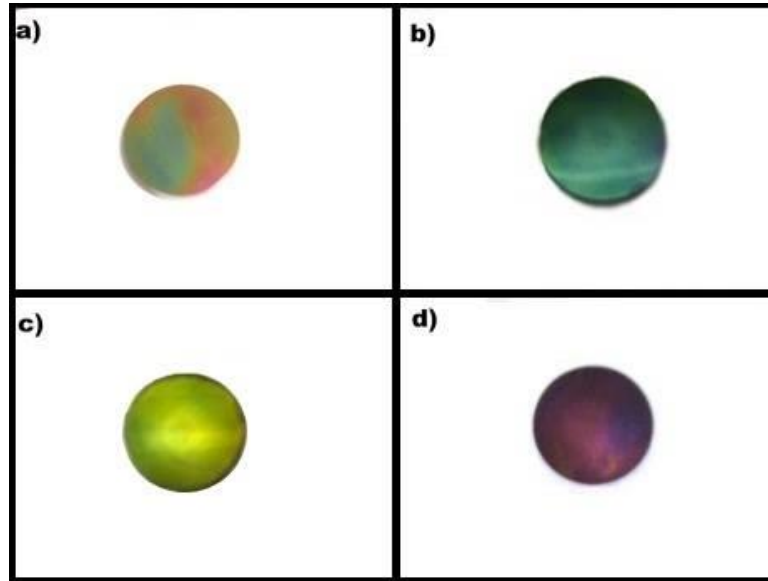
Con el objetivo de determinar las variables óptimas para la obtención de capas homogéneas en un tiempo mínimo, y teniendo en cuenta que los valores de temperatura del proceso y concentración de la solución acida, fueron fijados a 80°C y 2,5 M CrO<sub>3</sub> – 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivamente, se realizaron coloraciones químicas variando el tiempo y el tipo de agitación aplicada.

Se aplicaron 2 tipos de agitación: agitación discontinua, que consistió en la aplicación de agitación cada 10 minutos con ayuda de un agitador magnético a 500 rpm durante 20 segundos, y agitación continua leve, aplicando agitación constante al sistema a 200 rpm.

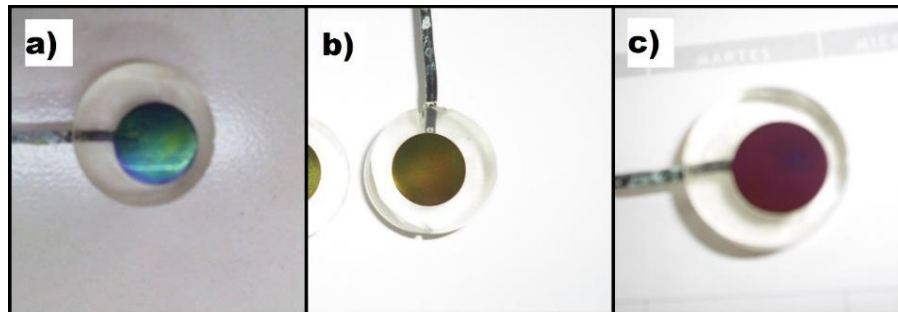
La Figura 17 muestra los aceros obtenidos en la etapa de coloración química bajo agitación discontinua con distintos tiempos de inmersión. La Figura 17a corresponde al acero obtenido con tiempo de inmersión de 30 minutos, en éste se puede apreciar una falta de homogeneidad en la coloración revelando tonos anaranjados y verdes grisáceos. Por otro lado, las Figuras 17b, 17c y 17d corresponde a aceros con tiempos de inmersión de 40, 50 y 60 minutos respectivamente, y en ellos se puede observar un color definido y homogéneo.

La Figura 18 muestra los aceros obtenidos luego de someterlos a coloración química bajo agitación constante con distintos tiempo de inmersión. La Figura 18a muestra un acero coloreado durante 40 minutos con una coloración no homogénea, éste presenta tonos azules en los bordes y tonos verdes en el centro. En contraste, los acero coloreados durante 60 (Figura 18b) y 80 minutos (Figura 18c) muestran un color definido y más homogéneo.

**Figura 17.** Aceros obtenidos por coloración química aplicando agitación discontinua con tiempos de coloración de a) 30, b) 40, c) 50 y d) 60 minutos.



**Figura 18.** Coloraciones obtenidas por tratamiento químico aplicando agitación continua leve con tiempos de coloración de a) 40, b) 60 y c) 80 minutos.

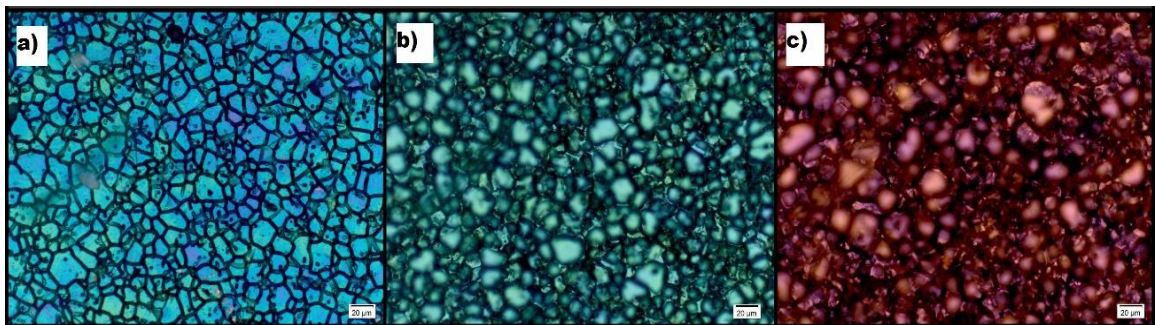


Comparando las coloraciones obtenidas, los aceros coloreados bajo agitación continua durante 40 minutos presentaron falta de homogeneidad, por el contrario, las coloraciones realizadas bajo agitación discontinua durante el mismo intervalo de tiempo presentaron coloraciones homogéneas. De lo anterior, se dedujo que la agitación aplicada al sistema influye en el tiempo necesario para lo obtención de coloraciones homogéneas; en este sentido, un aumento en agitación del sistema traería consigo un incremento en el tiempo mínimo de coloración. Por lo tanto, la agitación es un parámetro que debe tenerse en cuenta al momento de realizar la

etapa química de coloración por inmersión, además este debe ser fijado y mencionado con el fin de facilitar los procedimientos para llevar a cabo la coloración del acero.

Las vistas al microscopio de los aceros coloreados revelaron que la falta de homogeneidad se ocasionó por falta de crecimiento de la película de óxido y que, por ende, un mayor tiempo de inmersión supone un mayor crecimiento de la capa de óxido (ver Figura19).

**Figura 19.** Aceros coloreados por tratamiento químico aplicando agitación discontinua con tiempos de coloración de a) 30, b) 50 y d) 60 minutos vistos al microscopio óptico a 500 aumentos.



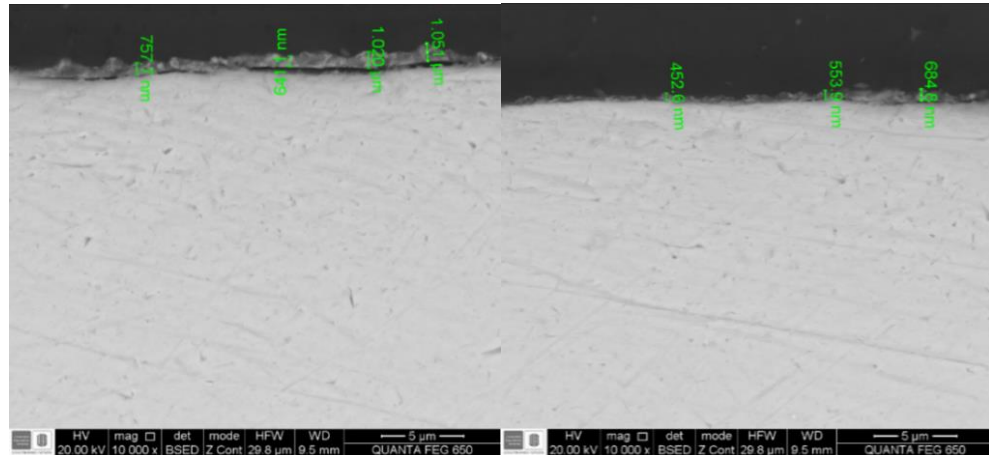
Resultados similares fueron obtenidos por Padilla<sup>50</sup> durante la coloración de acero AISI 304 a 80°C en solución acida de ácido crómico y ácido sulfúrico: a 40 minutos de inmersión obtuvo una coloración no homogénea y, en contraste, a 50 minutos de inmersión las superficies presentaron un color uniforme.

**5.2.1. Espesor y morfología de la capa de óxido.** Como se describe en el desarrollo experimental del presente proyecto, probetas fueron cortadas en perfil y montadas en resina para la medición del espesor. En la Figura 20 se puede observar el perfil de la capa formada sobre la superficie del metal por tratamiento químico en un tiempo de coloración de 60 minutos bajo agitación constante leve. El espesor promedio de la capa estuvo alrededor de 730 nm. Se evidenció que la capa formada no presentó uniformidad en su espesor aunque el acero coloreado presentó una coloración homogénea.

---

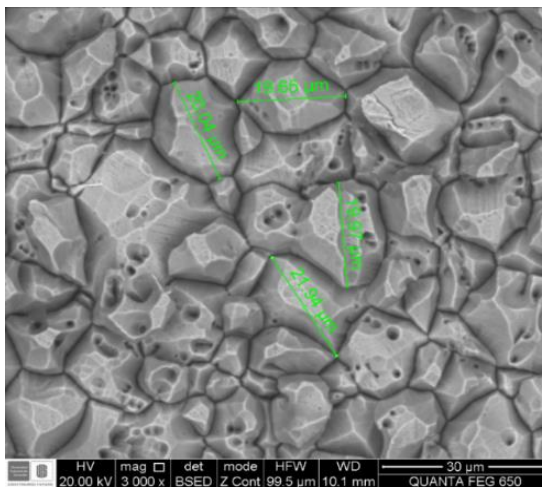
<sup>50</sup> PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 101 p.

**Figura 20.** Medición del espesor de la capa de óxido por SEM.



Respecto a la morfología, la superficie del sustrato está cubierta por nódulos con geometría irregular con algunas porosidades de tamaño considerable, tal como lo revelo las vistas al microscopio electrónico (ver Figura 21). Algunos investigadores sugieren que el crecimiento de la capa de óxido ocurre preferencialmente sobre los granos del sustrato metálico produciendo una estructura delimitada por los límites de grano del metal<sup>51, 52</sup>.

**Figura 21.** Morfología de la capa de óxido vista al microscopio electrónico de barrido.



<sup>51</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *En: Corrosion Science*. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

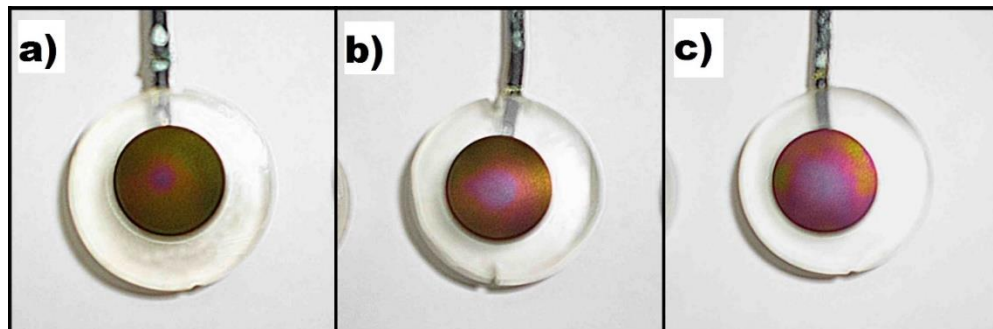
<sup>52</sup> CONRRADO, Rosangela, *et al.* Corrosion resistance of coloured films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. *En: Electrochimica Acta*. 2003, vol.48, p. 2417-2424.

### 5.3. ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO

En esta etapa aceros coloreados químicamente durante 60 minutos usando agitación continua leve fueron endurecidos electroquímicamente aplicando densidades de corriente de 2, 4 y 6 mA·cm<sup>-2</sup> durante 5 minutos.

La Figura 22 muestra los aceros obtenidos luego del endurecimiento. El acero coloreado químicamente era de color amarillo oscuro como se puede apreciar en la Figura 18b, al aplicar el endurecimiento la tonalidad fue cambiando a violeta, en este sentido, en la Figura 22a se aprecia la aparición de un punto violeta en el centro y que se torna en una mancha más grande en las Figuras 22b y 22c.

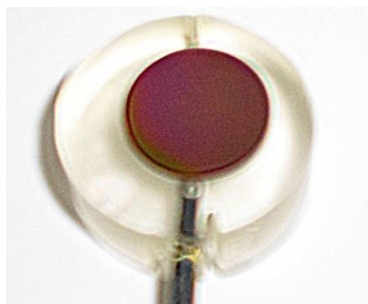
**Figura 22.** Aceros coloreados por tratamiento químico de 60 minutos y endurecidos electroquímicamente con a) 2, b) 4 y c) 6 mA·cm<sup>-2</sup> durante 5 minutos.



Por las coloraciones obtenidas, se dedujo que la obtención de una capa homogénea también depende de esta etapa, ya que al aplicar 6 mA·cm<sup>-2</sup> se obtuvo una capa con una coloración más homogénea que al aplicar 2 mA·cm<sup>-2</sup> y el cambio de tonalidad se fue dando gradualmente a medida que se aumentaba la densidad de corriente aplicada.

En este sentido, para obtener un acero coloreado homogéneamente fue necesario realizar el endurecimiento electroquímicamente aplicando una densidad de corriente de 6 mA·cm<sup>-2</sup> durante 10 minutos, resultado que es mostrado en la Figura 23, por lo que se estimó que alrededor de esta valor estaría el tiempo mínimo en el que se obtienen superficies homogéneas bajo los parámetros de estudio.

**Figura 23.** Acero inoxidable AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico durante 60 minutos y posterior endurecimiento con  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 10 minutos.



**5.3.1. Composición de la capa de óxido.** La Tabla 6 muestra la composición de las capas formadas por tratamiento químico durante 60 minutos de inmersión y la capa formada por tratamiento químico y posterior endurecimiento con  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 10 minutos.

**Tabla 6.** Composición química de la capa formada por tratamiento químico y por tratamiento químico y posterior endurecimiento.

Elemento	% W/W Tratamiento Químico	%W/W Tratamiento Químico + Endurecimiento
O	9,42	8,77
Si	0,7	0,56
Mo	2,76	2,22
Cr	17,68	20,59
Mn	1,44	1,83
Fe	51,58	51,59

De los resultados obtenidos se dedujo que las capas formadas se componen principalmente de hierro y cromo, posiblemente en forma de óxidos. Cabe resaltar la presencia de elementos como el silicio, molibdeno y manganeso en la capa, elementos que participan en la formación de la capa, tal y como describe J. Doff y colaboradores en su investigación<sup>53</sup>, estos elementos pueden estar presentes en forma de óxidos e hidróxidos.

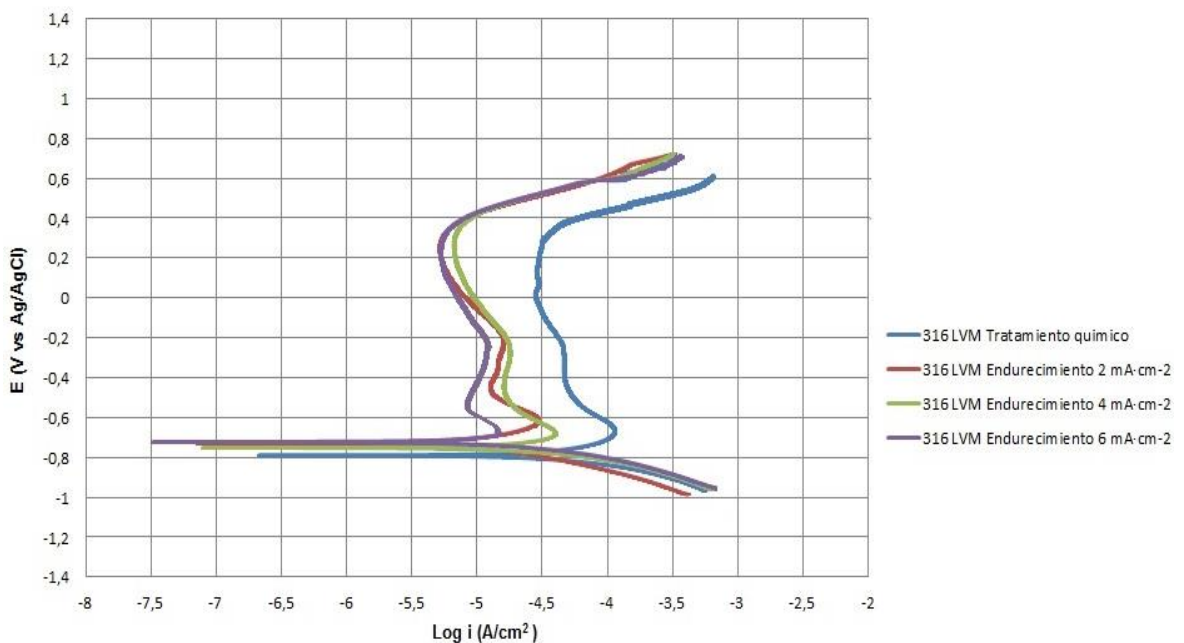
Luego de realizar el endurecimiento electroquímico se evidencia un aumento en la cantidad de cromo en la capa, resultado obtenido también por E. Kikuti y

<sup>53</sup> DOFF, J., *et al.* Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. *En: Electrochimica Acta.* 2011, vol. 56, p. 3225-3237.

colaboradores luego de realizar endurecimiento catódico al acero previamente coloreado por el método de corriente triangular<sup>54</sup>. Esto se debe a que durante el endurecimiento electroquímico ocurre un crecimiento de la capa de óxido, teniendo como aportador principal al crecimiento, el cromo en forma de ion disuelto en la solución acida.

**5.3.2. Evaluación electroquímica.** La Figura 24 muestra las curvas potenciodinámicas obtenidas en la evaluación del acero coloreado químicamente durante 60 minutos bajo a agitación continua y de los aceros coloreados por inmersión durante 60 minutos y posterior endurecimiento aplicando 2, 4 y 6 mA·cm<sup>-2</sup>. De igual manera la Tabla 7 muestra los datos de interés tomados de las curvas obtenidas.

**Figura 24.** Curvas potenciodinámicas aceros coloreados.



<sup>54</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *En: Corrosion Science*. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

**Tabla 7.**  $E_{\text{corr}}$ ,  $I_{\text{corr}}$ , potencial y corriente de pasivación y  $E_{\text{pic}}$  de los aceros coloreados.

Tratamiento	$E_{\text{corr}}$ (V vs Ag/AgCl)	$I_{\text{corr}}$ ( $A * 10^{-5}$ )	Potencial de Pasivación (V Vs Ag/AgCl)	Corriente de Pasivación ( $A * 10^{-3}$ )	Potencial de picado (V Vs Ag/AgCl)
T. Químico	-0.7897	7.8834	$\approx -0.65$	0.05	0.4 – 0.45
T. Q. + Endu. Elec. $2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	-0.7514	5.3958	$\approx -0.67$	0.015	0.4 – 0.45
T. Q. + Endu. Elec. $4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	-0.7295	3.5265	$\approx -0.62$	0.01	0.4 – 0.45
E T. Q. + Endu. Elec. $6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	-0.7226	1.7258	$\approx -0.67$	0.009	0.4 – 0.45

De las curvas potenciodinámicas de los aceros coloreados se evidenció que el acero con tratamiento químico y endurecido usando  $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  presentó el mayor potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ). A su vez, los aceros coloreados por tratamiento químico y posterior endurecimiento con 2 y  $4\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  presentaron potenciales mayores al potencial de corrosión del acero que fue tratado químicamente.

El inicio de la pasivación de los aceros coloreados se ubicó alrededor de  $-0.65\text{ V}$  Vs. Ag/AgCl pero a diferentes corrientes, por ejemplo, el acero con tratamiento químico reportó el inicio de la pasivación a  $0.22\text{ mA}$  y el acero sometido a tratamiento químico y endurecido electroquímicamente usando  $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  a  $0.029\text{ mA}$ . Así mismo, el acero con endurecimiento a  $6\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  presentó la menor corriente de pasivación con un valor alrededor de  $0.009\text{ mA}$ .

En la zona de pasivación de los aceros coloreados por tratamiento químico y aceros coloreados por tratamiento químico y posterior endurecimiento, en los potenciales comprendidos entre  $-600\text{ mV}$  y  $100\text{ mV}$  Vs. Ag/AgCl aproximadamente, se evidenció un aumento la corriente de pasivación, esto se debe a que los óxidos que componen la capa se hacen solubles, lo que trae consigo una disolución de la capa que protege el metal y un aumento en el paso de corriente. Este aumento en la corriente de pasivación también ha sido reportado por E. Kikuti y colaboradores en la coloración de AISI 304 por corriente triangular<sup>55</sup>.

En la Tabla 8 se muestran las velocidades de corrosión calculadas a partir de la resistencia a la polarización (ver Anexo D). Se evidencia que las velocidades disminuyen a medida que se incrementaba la densidad de corriente aplicada y un

<sup>55</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *En:* Corrosion Science. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

aumento en la resistencia del acero coloreado a la polarización. El acero coloreado por tratamiento químico presentó la mayor velocidad de corrosión por lo que un tratamiento electroquímico posterior mejora las propiedades del material frente a la corrosión, hecho que también ha sido sustentado por J. H. Wang y colaboradores<sup>56</sup>.

**Tabla 8.** Velocidad de corrosión y resistencia a la polarización de los aceros coloreados.

Tratamiento	Rp [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	ba	bc	Velocidad de corrosión (mpy)
T. QUIMICO	20877	0.0326	0.0984	0.2196
Endurecimiento 2mA·cm <sup>-2</sup>	28117	0.0303	0.0901	0.1509
Endurecimiento 4mA·cm <sup>-2</sup>	39707	0.0265	0.1013	0.0990
Endurecimiento 6mA·cm <sup>-2</sup>	43182	0.0229	0.102	0.0810

De los aceros coloreados, el acero que presentó las mejores propiedades electroquímicas fue el acero coloreado químicamente con posterior endurecimiento a 6 mA·cm<sup>-2</sup>, demostrando de esta forma que existe una mejora en las propiedades electroquímicas a medida que se aplica mayor densidad de corriente durante el proceso de endurecimiento electroquímico. Esto se debe a que la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento está relacionada con el crecimiento de la capa de óxido, un aporte mayor de corriente al sistema conlleva a un mayor crecimiento de la capa de óxido<sup>57</sup>.

Por otro lado, en comparación con los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica del AISI 316 LVM, se nota una reducción en las propiedades electroquímicas de los aceros coloreados.

El potencial de corrosión reporta una disminución, hecho que también fue reportado por E. Kikuti en la coloración por método químico de AISI 304<sup>58</sup>, así

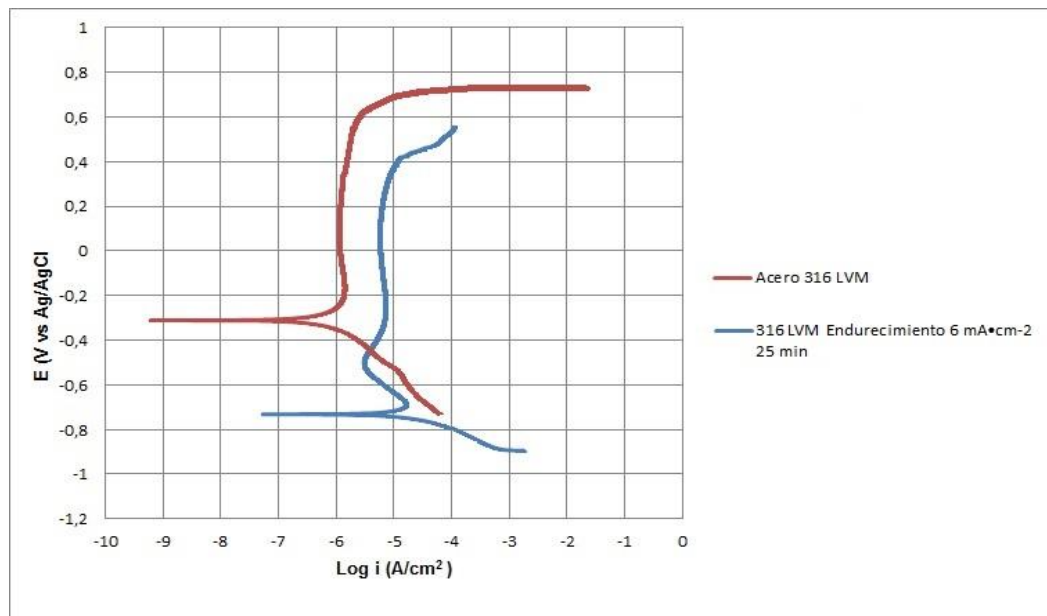
<sup>56</sup> WANG, J. H., *et al.* Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. *En*: Surface and Coatings Technology. 1996, vol. 78, p. 248-254.

<sup>57</sup> PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 101 p.

<sup>58</sup> KIKUTI, Elaine, *et al.* Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. *En*: J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no. 4, p. 472-480.

mismo el potencial de picado disminuye, hecho que también ha sido reportado por Sheffel en la anodización de acero AISI 430 en solución acida<sup>59</sup>. La disminución de estas propiedades se debe a la formación de una capa altamente porosa que incrementa el área superficial de contacto y la cinética electroquímica del acero coloreado. Sin embargo, los aceros coloreados presentaron un intervalo de pasividad más amplio que el del acero AISI 316 LVM debido a que la capa formada opuso resistencia al inicio de la corrosión por picado, el intervalo de la zona de pasividad de los aceros coloreados oscilo alrededor de 900 mV y 1000 mV. En la Figura 25 se puede observar la comparación entre la curva potenciodinámica del acero AISI 316 LVM y el acero coloreado por tratamiento químico (80 min) y endurecido electroquímicamente aplicando  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  durante 25 minutos evidenciando la reducción en las propiedades electroquímicas luego del tratamiento.

**Figura 25.** Curvas potenciodinámicas acero coloreado y acero AISI 316 LVM.



#### 5.4. ADHERENCIA

En la Tabla 9 se muestran los resultados de los ensayos de adhesión, los cuales están expresados de acuerdo a las normas ASTM (ver Anexo G).

<sup>59</sup> SCHEFFEL, Pier, *et al.* Anodización de aceros inoxidables como tratamiento superficial para la obtención de estructuras porosas. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2014, vol. 32 (2), p. 189-195.

**Tabla 9.** Resultados adherencia.

Acero coloreado	Adherencia por cuchillo	Adherencia por cinta adhesiva
T. Químico (60 min)	10	5B
T. Químico (60 min) + End. Elec. 15 min – 6mA·cm <sup>-2</sup>	10	4B
T. Químico (60 min) + End. Elec. 20 min – 6mA·cm <sup>-2</sup>	10	4B
T. Químico (80 min) + End. Elec. 30 min – 6mA·cm <sup>-2</sup>	10	5B

Las capas formadas por el método INCO sobre acero AISI 316 LVM presentaron alta adhesión y los resultados obtenidos no presentaron tendencia alguna al variar el tiempo del endurecimiento electroquímico o el tiempo de coloración química. Además, luego de realizado el ensayo de adherencia por cinta adhesiva, las capas no revelaron cambios en la coloración; esta característica es de suma importancia, ya que facilita el transporte y embalaje de los aceros coloreados.

La alta adherencia exhibida por las capas se debe posiblemente a que la interacción entre el sustrato y la capa se da nivel atómico<sup>60</sup>, ya que la adherencia es de tipo químico.

---

<sup>60</sup> TIRADO ARIZA, David Fernando. Estudio de la influencia de las técnicas de deposición, corriente directa y corriente pulsante inversa, en la adherencia del cobre sobre zamak y níquel sobre cobre. Trabajo de grado. Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2006. 64 p.

## 6. CONCLUSIONES

- ✓ Se logró la formación de capas de óxido sobre acero inoxidable AISI 316 LVM por el método INCO, los aceros presentaron distintas coloraciones al variar parámetros del proceso como el tiempo de coloración química y el tiempo de endurecimiento electroquímico.
- ✓ El tiempo de tratamiento químico para la obtención de aceros coloreados homogéneamente debe ser mayor a 40 minutos aplicando agitación discontinua y a 60 minutos aplicando agitación continua aproximadamente.
- ✓ Las capas formadas están compuestas mayoritariamente de hierro y cromo posiblemente en forma de óxidos, además de elementos como el Si, Mn y Mo en cantidades menores. También, se evidenció un aumento en el contenido de cromo en un 3% aproximadamente luego del endurecimiento electroquímico.
- ✓ La aplicación del endurecimiento electroquímico en el método INCO mejora las propiedades frente a la corrosión del acero coloreado solo por tratamiento químico al disminuir la velocidad de corrosión en la zona activa, aumentar el potencial de corrosión y reducir la corriente de pasivación en la zona pasiva.
- ✓ La reducción en las propiedades electroquímicas del acero coloreado respecto al acero AISI 316 LVM se puede atribuir a la formación de una capa porosa que generó una mayor interacción con el medio al incrementar su área de contacto.
- ✓ Debido a los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica, se sugiere no usar acero inoxidable AISI 316 LVM coloreado por el método INCO bajo los parámetros estudiados en la fabricación de implantes o de instrumentación quirúrgica.

## 7. RECOMENDACIONES

- ✓ Realizar pruebas mecánicas a los aceros coloreados tales como: Resistencia al desgaste, evaluación cuantitativa de la adherencia y determinación de la dureza de la película de óxido.
- ✓ Realizar y evaluar coloraciones aplicando el método electroquímico con corriente alterna (ACE) con el objetivo de comparar los resultados obtenidos por los dos métodos: INCO y ACE.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E407. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2015. 22 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Wrought 18 Chromium-14 Nickel-2.5 Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants. ASTM F138. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2013. 5 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Evaluating Adhesion by Knife. ASTM D6677. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2012. 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM D3359. West Conshohocken, Pensilvania: ASTM International, 2009. 8 p.

APERADOR, W., *et al.* Biomateriales basados en fermanal, una opción para la fabricación de implantes quirúrgicos. En: Revista mexicana de Ingeniería química. 2013, vol. 12, no. 2, p. 337-344.

APERADOR, W., *et al.* Determinación por visión artificial del factor de degradación en aleaciones biocompatibles. En: Información tecnológica. 2013, vol. 24, no.2, p. 109-120.

APERADOR, W., *et al.* Evaluación mecánica y electroquímica de una placa de acero 316 LVM previamente utilizada en el organismo humano. En: El hombre y la máquina. 2012, no. 38, p. 51-58.

CHENG, Z., *et al.* A one-step process for chemical coloring on stainless Steel. En: Surface and Coatings Technology. 2008, vol. 202, p. 4102-4106.

CONRRADO, Rosangela, *et al.* Corrosion resistance of coloured films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. En: Electrochimica Acta. 2003, vol.48, p. 2417-2424.

COOK, S.D. The in vivo performance of 250 internal fixation devices; a fellow up study. En: Biomaterials. 1986, vol. 8, p. 177-184.

DIAZ LORENZ, Marta. Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas. Trabajo de grado. Ingeniería de materiales. Barcelona: Universidad Politécnica de Catalunya. Departamento de Ciencia de los Materiales, 2004. 84 p.

DOFF, J., *et al.* Formation and composition of nanoporous films on 316L stainless steel by pulsed polarization. En: Electrochimica Acta. 2011, vol. 56, p. 3225-3237.  
GALVELE, J.R. Tafel's Law in pitting corrosion and crevice corrosion susceptibility. En: Corrosion Science. 2005, vol. 47, p. 3053-3067.

GENESCÁ, Juan y RODRIGUEZ, F. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión, Resistencia a la polarización. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, México, 2002. 28-33.

GONZALEZ, José. Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid, España: C.S.I.C., 1989. 524 p.

JONES, Denny A. Principles and prevention of corrosion. 2a ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall, 1996. 572 p.

KALPAKJIAN, S. y SHMID, S. R. Manufactura, ingeniería y tecnología. 4a ed. Naucalpan de Juárez, México: Pearson Educación, 2002. 1152 p.

KIKUTI, Elaine, *et al.* Chemical and electrochemical coloration of stainless steel and pitting corrosion resistance studies. En: J. Braz. Chem. Soc. 2004, vol. 15, no. 4, p. 472-480.

KIKUTI, Elaine, *et al.* Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. En: Corrosion Science. 2007, vol. 49, p. 2303-2314.

KOKUBO, Tadashi y TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? En: Biomaterials. 2006, vol. 16, p. 2907-2915.

LARA, Laura, *et al.* Comportamiento electroquímico en ringer's de recubrimientos de HAP obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable 316 LVM anodizado. En: Scientia et Technica Año XIII, no. 36, 2007, p. 273-278.

LIN, C. J. y DUH, J.G. Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method. En: Surface and Coatings Technology. 1996, vol. 85, p. 175-182.

LORENZO, B. y RIVERO, J. Coloreado de acero AISI 304 mediante la técnica de barrido triangular de corriente. Trabajo de grado. Ingeniero de materiales. Sartenejas: Universidad Simón Bolívar. 2010, 88 p.

OGURA, K., *et al.* Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. En: Electrochimic. Act. 1996, vol. 41, no. 18, p. 2849-2853.

PACHÓN FERREIRA, Adriana Lucia y VEGA VEGA, Adriana Paola. Crecimientos de óxidos en aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L por la técnica de corriente pulsante para fines quirúrgicos. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 115 p.

PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2011. 101 p.

RABELO, Rosa, *et al.* Characterization of interference thin films grown on stainless steel surface by alternate pulse current in a sulphochromic solution. En: Materials Research. 2008, vol. 11, no. 4. p. 421-426.

RATNER, B., *et al.* Biomaterials Science: An Introduction to Material in Medicine. San Diego: Academic Press, 1996. 484 p.

SÁNCHEZ, Adrián. Montaje y puesta a punto de un potencióstato comercial para llevar a cabo medidas de corrosión electroquímica. Trabajo de grado. Ingeniería técnica industrial: Electrónica industrial. Madrid: Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Física, 2009. 69 p.

SARMIENTO, Jorge y SANABRIA, Jorge. Desarrollo de un proceso de anodizado electrolítico sobre los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 LVM. Trabajo de grado. Ingeniero metalúrgico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, 2008. 124 p.

SCHEFFEL, Pier, *et al.* Anodización de aceros inoxidable como tratamiento superficial para la obtención de estructuras porosas. En: Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2014, vol. 32 (2), p. 189-195.

TIRADO ARIZA, David Fernando. Estudio de la influencia de las técnicas de deposición, corriente directa y corriente pulsante inversa, en la adherencia del cobre sobre zamak y níquel sobre cobre. Trabajo de grado. Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química, 2006. 64 p.

TIWARI, S.K., *et al.* Development and characterization of sol-gel silica- alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications. En: Surface & Coatings Technology. 2007, vol. 201, p. 7582-7588.

VASCONCELOS, Karina, *et al.* Pitting corrosion resistance of coloured oxide films grown on stainless steel in sulphuric acid in the presence and absence of chromic acid. En: J. Braz. Chem. Soc. 2010, vol. 21, no. 3, p. 469-475.

WANG, J. H., *et al.* Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. En: Surface and Coatings Technology. 1996, vol. 78, p. 248-254.

WANG, J.H. y DUH, J.G. Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method. En: Surface and coatings technology. 1995, vol.73, ed. 1-2, p.46-51.

## ANEXOS

### Anexo A. Preparación fluido corporal simulado (SBF: Simulated Body Fluid).

Para la preparación de 1L de fluido corporal simulado, usado como medio en las pruebas electroquímicas, se usaron los siguientes reactivos:

**Tabla A-1.** Reactivos usados en la preparación de 1L de fluido corporal simulado

Orden	Reactivo	Cantidad	Pureza (%)
1	NaCl	8.035 g	99.5
2	NaHCO <sub>3</sub>	0.355 g	99.5
3	KCl	0.225 g	99.5
4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.231 g	99.0
5	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.311 g	98.0
6	HCl (1 M)	39 ml	-
7	CaCl <sub>2</sub>	0.292 g	95.0
8	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.072 g	99.0
9	((HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (NH <sub>2</sub> )) (Tris)	6.118 g	99.0
10	HCl (1 M)	0 – 5 ml	-

**Tomado y traducido de:** TADASHI KOKUBO Y HIROAKI TAKADAMA. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?

Antes de iniciar la preparación de la solución, los recipientes y demás implementos a usar durante la preparación fueron esterilizados con una solución diluida de hipoclorito durante 4 horas.

Para comenzar con la preparación se calentó 700 ml de agua destilada en un baño de maría hasta llegar a una temperatura de 36.5 °C, la cual se mantuvo durante todo el proceso de disolución de los reactivos. Luego, los reactivos desde el 1 hasta el 8 (ver Tabla A-1) fueron disueltos uno a uno, teniendo especial cuidado en la adición del CaCl<sub>2</sub>, el cual fue agregado a la solución lentamente, y los reactivos higroscópicos, como el K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> y el MgCl<sub>2</sub>, los cuales fueron pesados y agregados a la solución lo más rápido posible.

Para la adición de los reactivos 9 y 10, se aforó la solución hasta 900 ml y se agregó tris hasta llegar a un pH de 7.45 ± 0.01. Posteriormente se agregó HCl hasta disminuir el pH hasta 7.3 ± 0.5. Como sobró Tris, se volvió añadir manteniendo el pH por debajo de 7.45, y se volvió agregar HCl hasta un pH mayor a 7.3. De este modo se repitió este proceso hasta disolver los 6.119 g de Tris en la solución.




Por último, se realizó un ajuste de pH con HCl hasta exactamente 7.40 a 36.5 °C. La solución fue aforada a 1L con agua destilada y dejó enfriar a temperatura ambiente durante media hora aproximadamente. Luego, fue empacada en un recipiente plástico, el cual fue esterilizado previamente, y guardada en el frigorífico a 5°C aproximadamente.

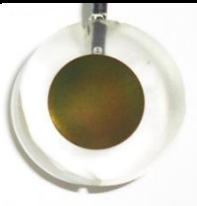

### Anexo B. Coloraciones obtenidas.

- Coloraciones obtenidas por coloración química:

La etapa de coloración química se realizó por inmersión del acero en solución de crómico (2.5 M) y ácido sulfúrico (5 M) a 80°C. La agitación discontinua se realizó con el uso de un agitador magnético aplicando 500 rpm cada 10 minutos al sistema durante 20 segundos mientras que en la agitación continua se aplicó 200 rpm constantemente al sistema.

**Tabla B-1.**Coloraciones obtenidas por coloración química.

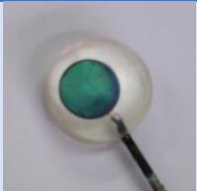
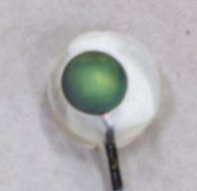
Tipo de agitación	Tiempo de tratamiento químico (min)	Coloración
Agitación discontinua	40	 Verde
	50	 Amarillo
	60	 Violeta

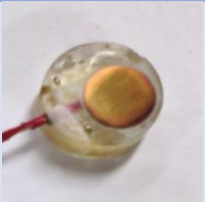
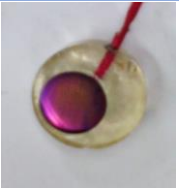
<b>Agitación continua</b>	60	 Amarillo oscuro
	80	 Violeta

- Coloraciones obtenidas por el método INCO.

A continuación se muestran las coloraciones obtenidas para el acero inoxidable 316LVM colorado y pasivado mediante el método INCO. Tanto el tratamiento químico como el endurecimiento electroquímico se llevó a cabo en solución de ácido crómico (2.5 M) y ácido sulfúrico (5 M), el tratamiento químico se realizó a 80°C aplicando agitación continua (200 rpm aprox.) y la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento fue de 6 mA·cm<sup>-2</sup>.

**Tabla B-2.** Coloraciones obtenidas mediante el método INCO.

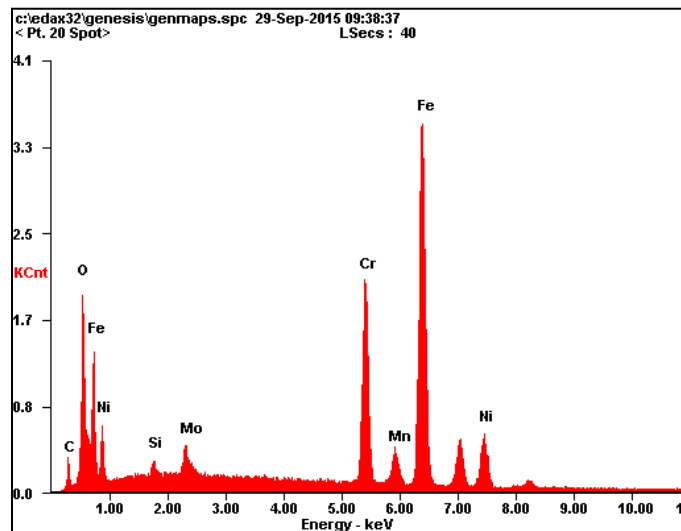
Tiempo de tratamiento químico (min)	Tiempo de endurecimiento electroquímico (min)	Coloración obtenida
60	15	 Verde Azulado
60	20	 Verde

80	30	 Dorado
80	40	 Violeta

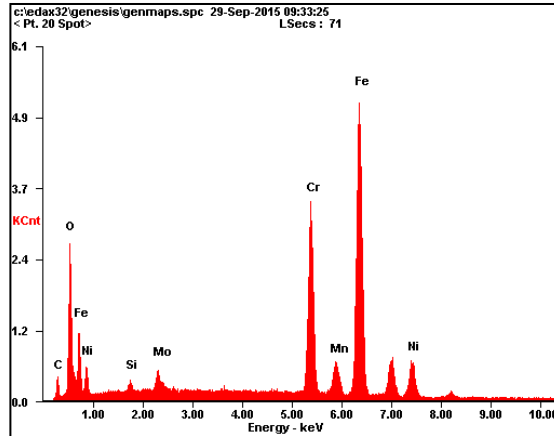
### Anexo C. Espectros EDS.

Las siguientes figuras corresponden a espectros de EDS generales del acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico y coloreado por tratamiento químico y posterior endurecimiento electroquímico, los cuales fueron tomados en el laboratorio de microscopia del Parque Tecnológico de Guatiguará – Sede UIS Guatiguará.

**Figura C-1.** Espectro EDS acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico durante 60 minutos.



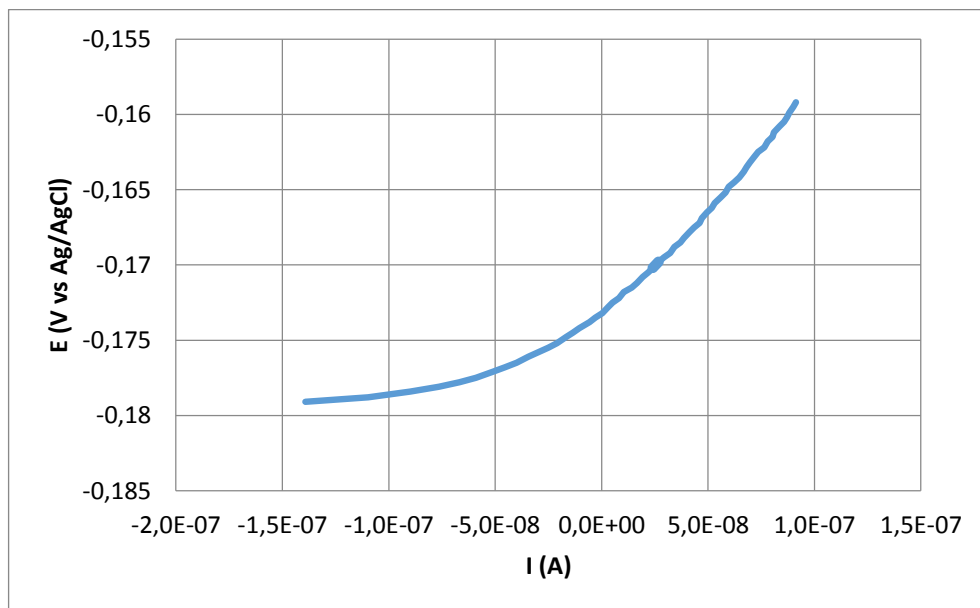
**Figura C-2.** Espectro EDS acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico durante 60 minutos y posterior endurecimiento electroquímico ( $d=6 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $t=10$  min).



**Anexo D. Determinación de la velocidad de corrosión por el método de resistencia a la polarización lineal.**

Para determinar el valor de la densidad de corriente se calculó el valor de la resistencia a la polarización. El cual se calculó determinando el valor de la recta tangente en la curva  $i=0$ .

**Figura D-1.** Curva de la resistencia a la Polarización del acero 316LVM.



La curva obtenida se ajustó a un polinomio de segundo grado a la curva, éste polinomio se derivó y luego se calculó el límite de ésta derivada cuando x tiende a cero, el cual representa el valor de la resistencia a la polarización.

$$y = 4 \times 10^{11} x^2 + 106674 x - 0.1724$$

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 8 \times 10^{11} x + 106674$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial y}{\partial x} = 106674$$

$$R_p = 106674 \Omega \cdot cm^2$$

Se realizó un promedio con el valor de las resistencias a la polarización obtenidas en las curvas de las pruebas realizadas dando como resultado:

$$R_p = 106563 \Omega \cdot cm^2$$

Mediante la ecuación de Stern-Geary se obtuvo la densidad de corriente de corrosión donde B es función de las constantes de Tafel.

$$R_p = \frac{B}{i_{corr}}$$

Entonces se tiene:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$B = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)}$$

$$B = \frac{0.0273 \times 0.1178}{2.303 \times (0.0273 + 0.1178)} = 9.63645 \times 10^{-3}$$

$$i_{corr} = \frac{9.63645 \times 10^{-3}}{106563} = 9.04287 \times 10^{-7} A \cdot cm^2 = 0.09043 \mu A \cdot cm^2$$

Luego,

$$V_{corr} = 0.1288 \times \frac{26.58 \times 0.09043}{7.95}$$

$$V_{corr} = 0.0389 \text{ mpy}$$

- **Beta anódica y beta catódica:**

La beta anódica y beta catódica fueron calculadas por el método de extrapolación de la curva catódica de Tafel como sigue:

A partir de la curva de la zona Tafel del acero AISI 316 LVM se determinó el valor del potencial de corrosión:

$$E_{\text{corr}} = - 0.311 \text{ V Vs Ag/AgCl}$$

Para realizar el cálculo de la pendiente de Tafel catódica se tomaron 20 datos menores a -0.311 V y se realizó una regresión lineal con estos datos.

**Tabla D-1.** Valores utilizados para la determinación de la pendiente catódica.

I (A)	E (V Vs Ag/AgCl)	Log I
$3.03 \times 10^{-06}$	$-3.69 \times 10^{-01}$	-5.51841406
$3.01 \times 10^{-06}$	$-3.69 \times 10^{-01}$	-5.52186657
$2.99 \times 10^{-06}$	$-3.68 \times 10^{-01}$	-5.5249102
$2.97 \times 10^{-06}$	$-3.68 \times 10^{-01}$	-5.5279753
$2.94 \times 10^{-06}$	$-3.67 \times 10^{-01}$	-5.53106219
$2.92 \times 10^{-06}$	$-3.67 \times 10^{-01}$	-5.53417118
$2.90 \times 10^{-06}$	$-3.67 \times 10^{-01}$	-5.53820144
$2.88 \times 10^{-06}$	$-3.66 \times 10^{-01}$	-5.54121112
$2.85 \times 10^{-06}$	$-3.66 \times 10^{-01}$	-5.54469823
$2.83 \times 10^{-06}$	$-3.65 \times 10^{-01}$	-5.54790675
$2.81 \times 10^{-06}$	$-3.65 \times 10^{-01}$	-5.55098468
$2.79 \times 10^{-06}$	$-3.65 \times 10^{-01}$	-5.55501889
$2.77 \times 10^{-06}$	$-3.64 \times 10^{-01}$	-5.55799084
$2.74 \times 10^{-06}$	$-3.64 \times 10^{-01}$	-5.56161589
$2.72 \times 10^{-06}$	$-3.63 \times 10^{-01}$	-5.56511188
$2.70 \times 10^{-06}$	$-3.63 \times 10^{-01}$	-5.56847542
$2.68 \times 10^{-06}$	$-3.63 \times 10^{-01}$	-5.57170319
$2.66 \times 10^{-06}$	$-3.62 \times 10^{-01}$	-5.57544502
$2.64 \times 10^{-06}$	$-3.62 \times 10^{-01}$	-5.57905459
$2.62 \times 10^{-06}$	$-3.61 \times 10^{-01}$	-5.5818645

Tomando los datos de E (V) vs Log i se realizó la regresión lineal y se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = - 0.1178 \text{ Log I} - 1.0189$$

Luego se tomaron 9 valores a igual distancia entre el potencial de corrosión y el límite de la zona Tafel catódica (< 50 mv) y teniendo en cuenta que  $i_a = i_c - i_{app}$  se construyó la siguiente tabla:

**Tabla D-2.** Valores de corriente de la recta anódica calculados a partir de la recta catódica.

$i_{app}$	$E \times 10^{-01}$	$i_c \times 10^{-06}$	$i_a = i_c - i_{app}$	$\log i_a$
$2.34 \times 10^{-06}$	-3.56	2.3679	$2.89 \times 10^{-08}$	-7.5391046
$2.08 \times 10^{-06}$	-3.51	2.1558	$7.78 \times 10^{-08}$	-7.10880346
$1.80 \times 10^{-06}$	-3.46	1.9475	$1.49 \times 10^{-07}$	-6.82540808
$1.54 \times 10^{-06}$	-3.41	1.7731	$2.30 \times 10^{-07}$	-6.63813405
$1.27 \times 10^{-06}$	-3.36	1.6048	$3.39 \times 10^{-07}$	-6.46999966
$1.00 \times 10^{-06}$	-3.31	1.4497	$4.50 \times 10^{-07}$	-6.34694128
$7.58 \times 10^{-06}$	-3.26	1.3199	$5.62 \times 10^{-07}$	-6.25049025
$4.99 \times 10^{-06}$	-3.21	1.1923	$6.94 \times 10^{-07}$	-6.15880229
$2.57 \times 10^{-06}$	-3.16	1.0834	$8.26 \times 10^{-07}$	-6.08289393

Realizando regresión lineal se obtuvo la ecuación que definió la ecuación de la recta anódica y se halló la beta anódica:

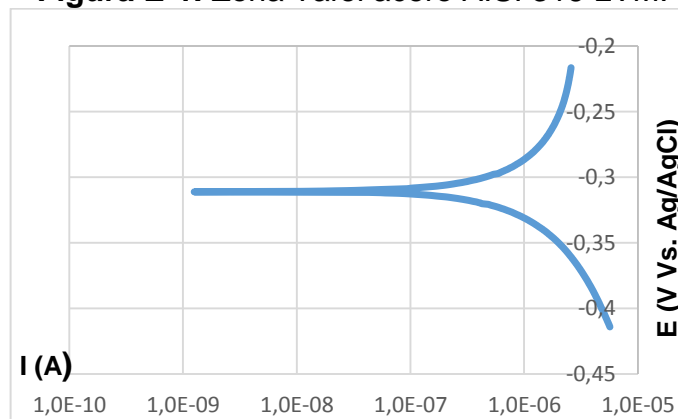
$$y = 0.0273 \text{ Log } I - 0.1561$$

$$b_a = 0.0273$$

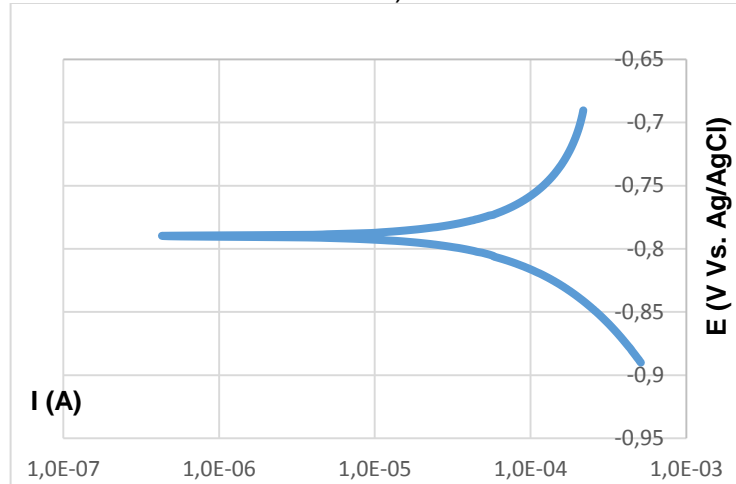
### Anexo E. Graficas de la zona Tafel.

A continuación se muestran las gráficas de la zona Tafel del acero AISI 316 LVM y de los aceros coloreados.

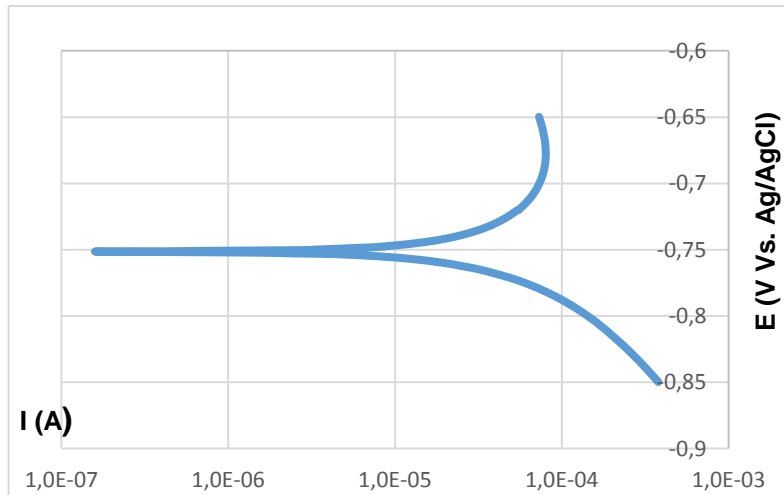
**Figura E-1.** Zona Tafel acero AISI 316 LVM.



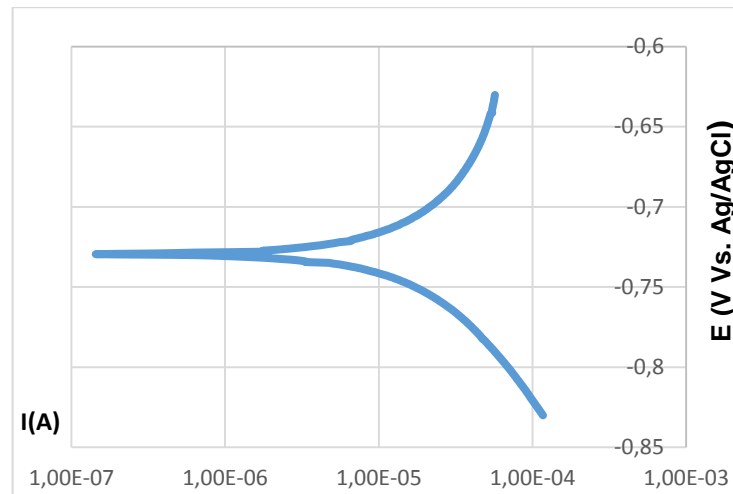
**Figura E-2.** Zona Tafel acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min).



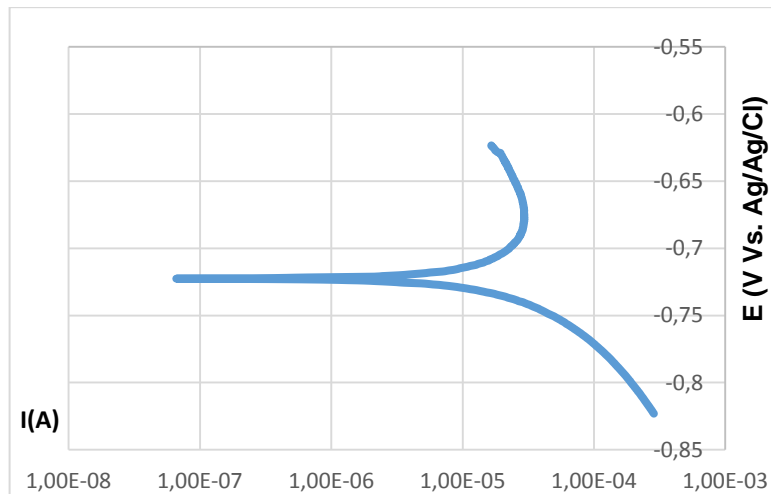
**Figura E-3.** Zona Tafel acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura E-4.** Zona Tafel acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



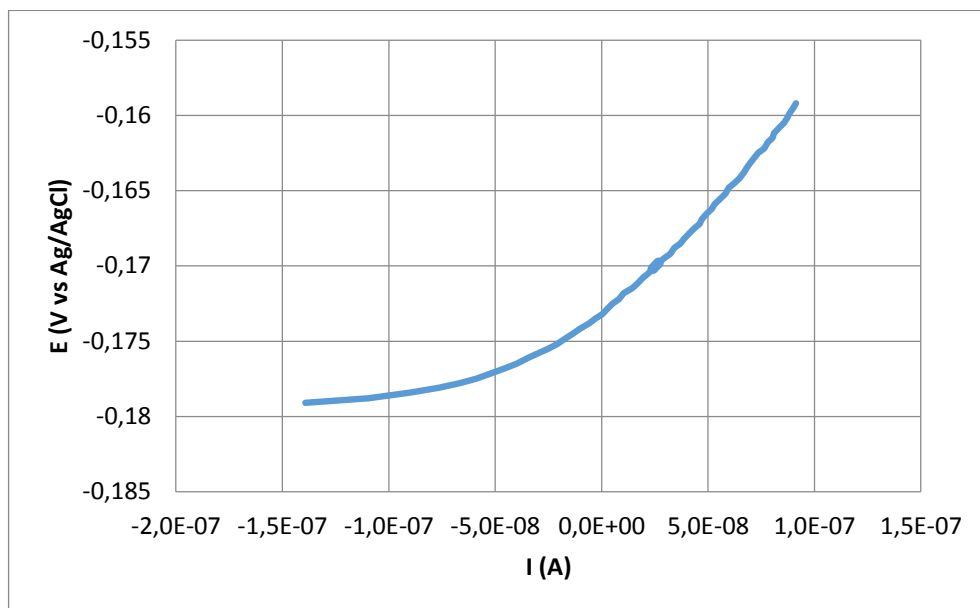
**Figura E-5.** Zona Tafel acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



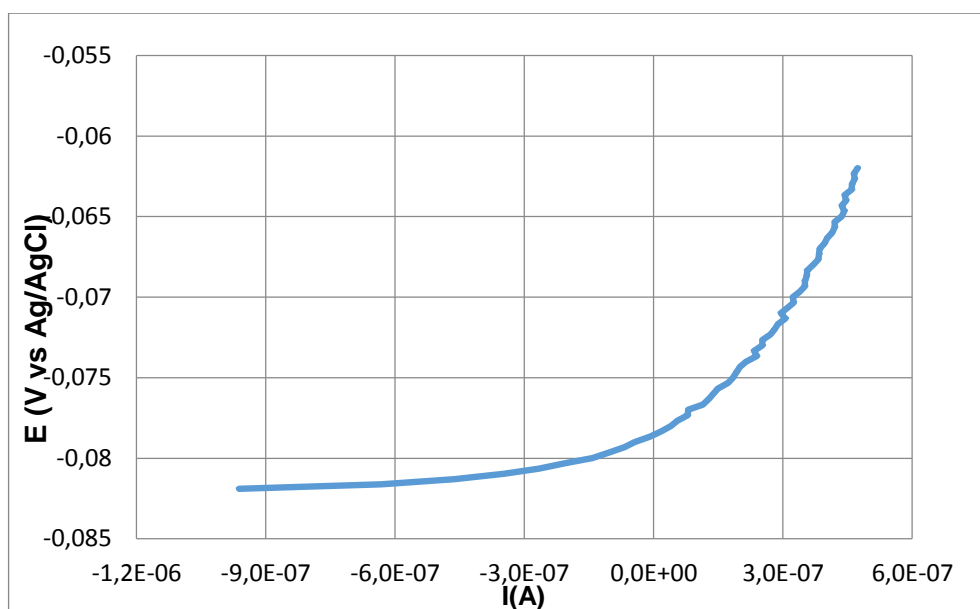
### **Anexo F. Gráficas de resistencia a la polarización.**

A continuación se muestran las gráficas de resistencia a la polarización del acero AISI 316 LVM y de los aceros coloreados.

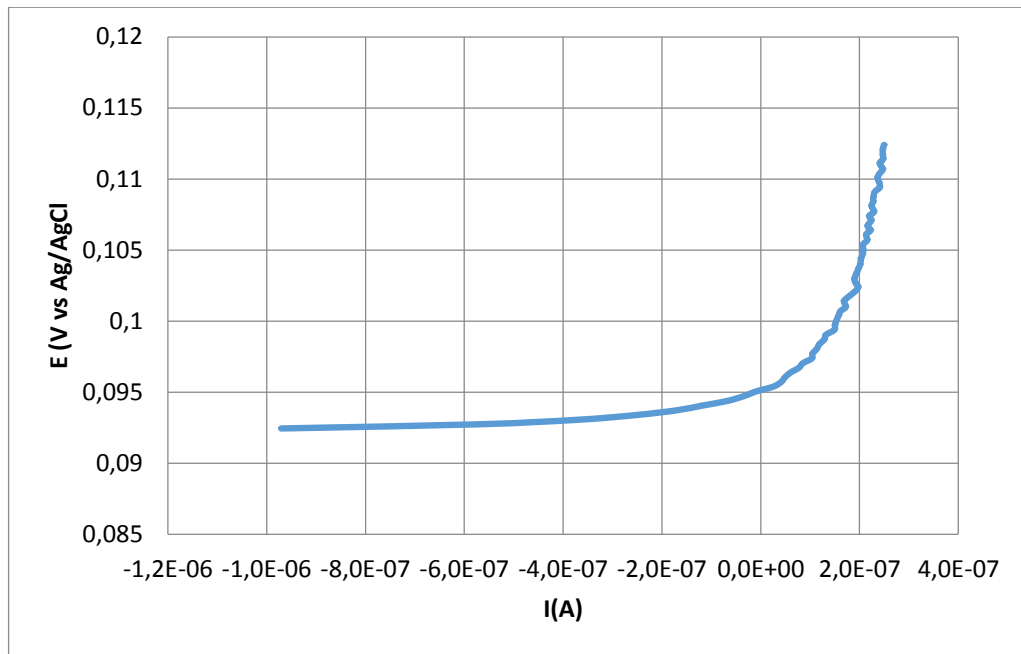
**Figura F-1.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM.



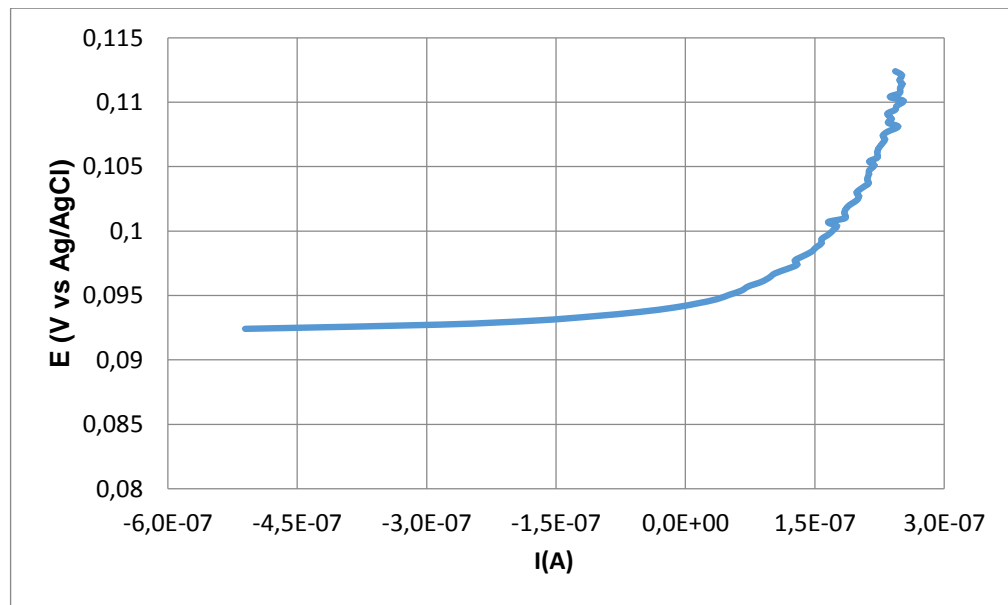
**Figura F-2.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min).



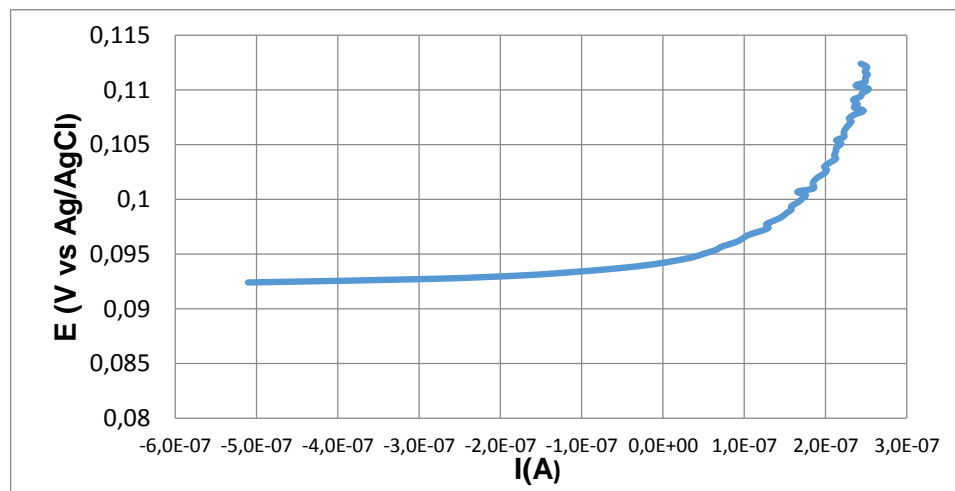
**Figura F-3.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura F-4.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figura F-5.** Resistencia a la polarización acero AISI 316 LVM coloreado por tratamiento químico (60 min) y posterior endurecimiento con  $6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



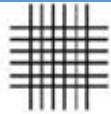
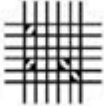



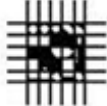
**Anexo G. Tablas para la determinación cualitativa de la adherencia por el método del cuchillo y el método de la cinta adhesiva.**

**Tabla G-1.** Determinación del valor cualitativo de la adherencia por el método del cuchillo.

Valor	Descripción
10	La capa es extremadamente difícil de remover; fragmentos no más grandes que 0.8 mm por 0.8 mm son removidos con gran dificultad
8	La capa es difícil de remover; fragmentos en el rango de 1.6 x 1.6 mm a 3.2 x 3.2 mm pueden removerse con dificultad.
6	La capa es algo difícil de remover; fragmentos en el rango de 3.2 x 3.2 mm a 6.3 x 6.3 mm pueden ser removidos con ligera dificultad.
4	La capa es algo difícil de remover; cantidades en exceso de fragmentos de 6.3 x 6.3 mm pueden ser removidos al ejercer una ligera presión con el cuchillo.
2	La capa es fácilmente removida; una vez levantada con la hoja del cuchillo se pueden emplear las manos para arrancar trozos de longitud de al menos 6.3 mm
0	La capa puede ser fácilmente separa del sustrato en trozos de más de 6.3 mm de longitud.

**Tomado y traducido de:** Norma ASTM D6677: Standard Test Method for Evaluating Adhesion by Knife – ASTM International.

**Tabla G-2.** Determinación del valor cualitativo de la adherencia por el método de la cinta adhesiva.

Clasificación	Porcentaje de área removida	Superficie luego del ensayo
5B	0% Nada	
4B	Menor al 5%	
3B	5 – 15%	
2B	15 – 35%	
1B	35 – 65%	
0B	Más del 65%	

**Tomado y traducido de:** Norma ASTM D3359: Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test – ASTM International.