

**CRECIMIENTO DE ÓXIDOS EN ACEROS AISI 420 NITRURADO Y AISI 316L
POR LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE TRIANGULAR PARA FINES
QUIRÚRGICOS**

**ADRIANA LUCÍA PACHÓN FERREIRA
ADRIANA PAOLA VEGA VEGA**

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

2011

**CRECIMIENTO DE ÓXIDOS EN ACEROS AISI 420 NITRURADO Y AISI 316L
POR LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE TRIANGULAR PARA FINES
QUIRÚRGICOS**

**ADRIANA LUCÍA PACHÓN FERREIRA
ADRIANA PAOLA VEGA VEGA**

**Trabajo de Grado Modalidad Investigación, presentado como requisito para
optar al título de Ingeniera Metalúrgica**

**DIRECTOR
Msc. CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO**

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

2011

DEDICATORIA

EN PRIMER LUGAR AGRADECERLE A DIOS Y A LA VIRGEN POR LA VIDA Y POR PERMITIRME LLEGAR A ESTA ETAPATAN IMPORTANTE DE MI VIDA.

A MIS ABUELOS QUE ESTAN EL CIELO, YA QUE GRACIAS A ELLOS, ESTOY DONDE ESTOY, HOY EN DIA

A MI PAPÁ POR DEDICAR GRAN PARTE DE SU VIDA POR SUS ESFUERZOS, TAMBIEN MUCHAS GRACIAS POR SU APOYO INCONDICIONAL, POR SU COMPRESION Y ENTENDIMIENTO EN TODA ESTA TRAYECTORIA.

A MI MAMÁ POR SU APOYO, POR SUS PALABRAS DE ALIENTO Y POR SU COMPRESION.

A MI HERMANOS CARLOS, LAURA Y LINA POR ESCUCHARME Y DARME ESA VOZ DE ALIENTO PARA PODER SEGUIR CON MIS METAS Y POR PERMITIRME SER PARTE DE SUS VIDAS, LOS QUIERO MUCHO.

A MI SOBRINITO JUAN JOSE PORQUE HA LLEGADO PARA HACERNOS SONREIR COMO UN ANGELITO CAIDO DEL CIELO

A MIS TIOS Y TIAS POR SU APOYO INCONDICIONAL, POR AYUDARME A SALIR A ADELANTE EN TODOS LOS MOMENTOS DE MI VIDA, POR SER ESOS TIOS QUE CUALQUIER PERSONA QUISIERA TENER Y PUEDO DECIR Y TENGO LA FORTUNA DE DECIR QUE YO LOS TENGO.

A VLADIMIR POR ENSEÑARME QUE NO HAY QUE DESFALLECER POR LAS COSAS QUE SE QUIEREN.

A MIS AMIGOS DE LA UNIVERSIDAD PORQUE COMO ALGUIEN ME ENSEÑO AMIGOS SON MUY POCOS Y SON CONTADOS CON LOS DEDOS DE LA MANO.

Y A CADA UNA DE LAS PERSONAS QUE APORTARON UN GRANITO DE ARENA A LO LARGO DE ESTA TRAYECTORIA Y QUE EN ESTE MOMENTO SE ME ESCAPAN MUCHAS GRACIAS

ADRIANA LUCIA PACHÓN FERREIRA

Dedicatoria

A Dios.

Por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida. Por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorar cada día de mi vida.

A mis padres.

Por haberme educado y soportar mis errores. Gracias por sus consejos, por el amor que siempre me han brindado, por cultivar e inculcar ese sabio don de la responsabilidad.

¡Gracias por darme la vida!

A mi hijo.

Por ser el aliento de cada día, el motor, la inspiración y la fuerza para afrontar cada obstáculo con la esperanza de un futuro mejor

A mis maestros.

Gracias por su tiempo, por su apoyo así como por la sabiduría que me transmitieron en el desarrollo de mi formación profesional, en especial: al profesor Custodio Vásquez por haber guiado el desarrollo de este trabajo y llegar a la culminación del mismo, al profesor Dario Peña por su apoyo ofrecido en los momentos difíciles en este trabajo; al profesor Aguirre por su tiempo compartido y por impulsar el desarrollo de nuestra formación profesional.

A mis amigos.

Por estar siempre apoyándome y dándome aliento para seguir adelante: Luz Dary, Johana, Germán, Francy, Giovanni, Laura Quiróz, Yuly, Oscar, Jeanca, Luis Enrique.

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, al grupo de investigaciones en corrosión GIC que me dieron la oportunidad de formar parte de ellos y al grupo GOTS por su ayuda en la realización de este proyecto.

¡Gracias!

“No puedo cambiar la dirección del viento, pero sí ajustar mis velas para llegar siempre a mi destino”. (James Deam)

Adriana Paola Vega Vega.

AGEADECIMIENTOS

A nuestro Director de proyecto Custodio Vásquez, por dar su guía y conocimientos en el desarrollo de esta investigación.

Al grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, por brindar los servicios y asesoría.

Al profesor Dario Yesid Peña Ballesteros por su colaboración, paciencia y apoyo en los momentos difíciles del proyecto.

Al profesor Hugo Estupiñan por los aportes dados al proyecto

A todos los técnicos de la escuela en especial a: Ambrosio por su colaboración, Fermín, Juan Domingo, al grupo GOTS de la escuela de física, la empresa IMAT, Quirúrgicos Especializados S:A.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. OBJETIVOS	24
1.1 OBJETIVO GENERAL	24
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 ACEROS INOXIDABLES	25
2.1.1 Acero inoxidable austenítico AISI 316L	25
2.1.2 Acero inoxidable martensítico AISI 420	26
2.1.2.1 Acero inoxidable martensítico AISI 420 Nitruado	28
2.2 ANODIZADO	28
2.2.1 Películas anódicas tipo barrera	30
2.2.2 Películas anódicas tipo porosas	31
2.2.3 Mecanismo de oxidación	32
2.3 CORRIENTE PULSANTE (PC)	33
2.3.1 Corriente Triangular	34
2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	35
2.5 POLARIZACIÓN CÍCLICA	35

2.6 TÉCNICA DE ESPECTOMETRÍA DE ENERGIA DISPERSA (EDS)	37
3. ESTADO DEL ARTE	38
4. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1 BÚSQUEDA, REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN	42
4.2 SELECCIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS	42
4.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS ACEROS AISI 420 Y AISI 316L	45
4.3.1 Composición Química	45
4.3.2 Análisis Metalográfico	45
4.3.3 Dureza	46
4.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 420 NITRURADO Y AISI 316L	47
4.4.1 Dimensionamiento y corte de probetas	47
4.4.2 Recocido de las probetas de acero inoxidable 420	47
4.4.3 Pulido y limpieza	48
4.4.4 Electropulido	48
4.4.5 Nitruración gaseosa a alta temperatura del acero AISI 420, temple y revenido	49
4.4.6 Pulido fino para las probetas nitruradas del acero 420	49
4.5 RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ANODIZADO CON CORRIENTE PULSANTE TRIANGULAR	50

4.6 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MUESTRAS	51
4.6.1 Perfilometría	51
4.6.2 Caracterización Cromática	52
4.6.3 Morfología y Composición Química	53
4.7 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	53
4.7.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIE	55
4.7.2 Polarización Cíclica	55
4.8 PERFIL DE MICRODUREZA	55
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	57
5.1 CURVAS DE VOLTAJE-TIEMPO	57
5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA	61
5.2.1 Fotografía y Micrografía	61
5.2.2 Perfilometría	63
5.2.3 Caracterización Cromática	66
5.2.3.1 Espesor estimado de la capa de óxido	69
5.2.4 Morfología y Composición Química	74
5.3 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LA CAPA DE OXIDO POR EIE	82
5.3.1 Diagramas de Bode	82
5.3.2 Diagramas de Nyquist	86

5.3.3 Circuitos equivalentes	87
5.4 POLARIZACIÓN CÍCLICA	91
5.5 MICRODUREZA DE LOS ANODIZADOS	98
6. MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE ÓXIDO	100
7. CONCLUSIONES	102
8. RECOMENDACIONES	104
BIBLIOGRAFÍA	105
ANEXOS	110

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Montaje para anodizado	29
Figura 2. Estructura de la película barrera	30
Figura 3. Estructura de la película porosa	31
Figura 4. Película tipo porosa	32
Figura 5. Esquema de onda rectangular pulsante	34
Figura 6. Esquema de corriente triangular	34
Figura 7. Curva de polarización cíclica	37
Figura 8. Metodología desarrollada durante el proyecto	41
Figura 9. Metalografía del acero 420B revelada con acético gliceregía.100x	46
Figura 10. Metalografía del acero 316LVM revelada con ácido Oxálico 400x	46
Figura 11. Dimensiones de las probetas de acero inoxidable AISI 420 nitrurado y AISI 316L.	47
Figura 12. Micrografía del acero AISI 420 nitrurado a alta temperatura, templado y revenido, revelada con reactivo Kalling's N°1.	49
Figura 13. Montaje para el anodizado del acero 316L en solución de [5M] H ₂ SO ₄ + [2.5M] CrO ₃ a T° ambiente.	50
Figura 14. Montaje para el anodizado del acero 420B nitrurado en solución [5M] H ₂ SO ₄ + [2.5M] CrO ₃ a 42°C.	51
Figura 15. Microscopio óptico confocal	51
Figura 16. Espectrofotómetro	52
Figura 17. Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-5910 LV, con detectores tipo EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Y WDS (Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy)	53
Figura 18. Montaje utilizado para los ensayos de corrosión	54
Figura 19. Microdurometro Shimadzu Tipo M, identador cono	

de diamante	56
Figura 20. Etapas del proceso de anodizado mediante corriente pulsante triangular en los aceros AISI 316L y AISI 420 nitrurado.	57
Figura 21 . Curva voltaje-tiempo del anodizado para el acero 316L a diferentes tiempos de electrolisis con T constante	59
Figura 22. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 420 nitrurado a T constante y diferentes tiempos de electrolisis	59
Figura 23. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 316L a 30 minutos de electrolisis y diferentes T	60
Figura 24. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 420 nitrurado y anodizado a 30 minutos y diferentes T.	61
Figura 25. Fotografías y micrografías a 400 aumentos del acero AISI 316L anodizado con corriente triangular en solución [5M]H ₂ SO ₄ +[2,5M]CrO ₃ a 25°C: a) 10min, tao 24s; b) 20min, tao 12s y c) 30min, tao 36s.	62
Figura 26. Fotografías y micrografías a 400 aumentos del acero 420 nitrurado y luego anodizado mediante corriente pulsante triangular a 42°C: a) 10min, 24 s; b)20min,12s y c)30min,36s.	63
Figura 27. Imágenes 3D de la superficie del acero 316L y del acero 420: a) 316L sin anodizado; b) 316L anodizado; c) 420 nitrurado y d) 420 nitrurado anodizado.	64
Figura 28. Imágenes 3D de las superficies anodizadas en el acero a) 316L y b) 420 nitrurado.	65
Figura 29. Perfil de rugosidad Rms para el acero 316L y para el acero 420 nitrurado.	65
Figura 30. Diagramas de cromaticidad del acero 316L anodizado a tiempos de 10, 20 y 30 minutos y τ de 12, 24, 36 segundos	67
Figura 31. Diagramas de cromaticidad del acero 420 nitrurado anodizado a tiempos de 10, 20 y 30 minutos y T de 12, 24, 36 segundos.	67

Figura 32. Espectros de reflectancia para el acero AISI 316L anodizado a temperatura ambiente . a) 10 minutos, 24segundos b) 20 minutos,24 segundos c) 30 minutos,24 segundos.	70
Figura 33. Espectros de reflectancia para el acero AISI 420 nitrurado y anodizado a 42°C . a) 10 minutos, 24segundos b) 20 minutos, 24 segundos c) 30 minutos, 24 segundos.	71
Figura 34. Influencia del (T) en el espesor de la capa de óxido en los anodizados del acero: a) 316L y b) 420 nitrurado.	72
Figura 35. Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa de óxido para: a) 316L y b) 420.	74
Figura 36. Micrografías de SEM. Morfología del acero 316L anodizado en $H_2SO_4 + CrO_3$ a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.	75
Figura 37. Micrografía SEM. Morfología del acero 420 nitrurado utilizado para el anodizado con corriente triangular.	76
Figura 38. Micrografías de SEM. Morfología del acero 420 nitrurado y anodizado en $H_2SO_4 + CrO_3$ a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.	77
Figura 39. Precipitados en los límites de grano de la martensita.	78
Figura 40. Espectros de EDS para los anodizados del acero 316L. a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.	79
Figura 41. Espectro de EDS para los anodizados del acero 420. a) nitrurado, b) 10 minutos, c) 20 minutos y d) 30 minutos.	80
Figura 42. Espectros de EDS de los precipitados presentes en el anodizado del acero 420 nitrurado. a) Límite de grano y b) grano	81
Figura 43. Perfil de %Cr y O para el precipitado presente en: 1) el límite de grano y 2) en el grano de la martensita en el anodizado del acero 420.	82
Figura 44. Diagramas de Bode. IZI vs Frecuencia.	83
Figura 45. Diagrama de Bode: Angulo de Fase y IZI para el anodizado del 316L.	84
Figura 46. Diagramas de Bode. IZI vs Frecuencia para el acero 420	

anodizado.	85
Figura 47. Diagrama de Bode: Angulo de Fase y $ Z $ para el anodizado del 420.	86
Figura 48. Diagrama de Nyquist anodizados 316L.	86
Figura 49. Diagrama de Nyquist anodizados 420 nitrurado.	87
Figura 50. Circuito eléctrico equivalente modelo para el anodizado 316L y 420 nitrurado.	87
Figura 51. Circuito eléctrico equivalente para el acero 420 nitrurado y anodizado.	88
Figura 52. Polarización cíclica de los anodizados del acero AISI 420 a diferentes tiempos de anodizado y τ constante.	92
Figura 53. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H ₂ O a 42°C.	93
Figura 54. Curvas de polarización cíclica para el acero 316L anodizado.	95
Figura 55. Descripción de la segunda pasividad presente en el acero 316L anodizado.	96
Figura 56. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cr -H ₂ O a 25°C.	97
Figura 57. Perfiles de microdureza con respecto al tiempo de anodizado para los aceros 316L y 420.	99

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero AISI 316L	26
Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero AISI 316L	26
Tabla 3. Composición química del acero AISI 420	27
Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero AISI 420	27
Tabla 5. Variables para el acero 316L	43
Tabla 6. Variables para el acero 420 nitrurado	44
Tabla 7. Variables y niveles para el diseño de experimentos	44
Tabla 8. Composición química del acero 420 B y 316LVM	45
Tabla 9. Valores de dureza para los aceros AISI 420B y AISI 316LVM	47
Tabla 10. Composición fluido Ringer's	54
Tabla 11. Parámetros de caracterización cromática de los anodizados	68
Tabla 12. Espesores estimados de la capa de óxido por caracterización cromática	72
Tabla 13. Valores del espesor y Rp para los aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L	89
Tabla 14. Datos de la polarización cíclica para el acero 420 anodizado	94
Tabla 15. Datos de la polarización cíclica para el acero 316L anodizado	98

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	110
ANEXO B. MONTAJE DEL ELECTROPULIDO	111
ANEXO C. DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST PARA LOS ANODIZADOS	111
ANEXO D. CIRCUITOS EQUIVALENTES	114
ANEXO E. POLARIZACIÓN CÍCLICA	115

RESUMEN

TITULO: CRECIMIENTO DE ÓXIDOS EN ACEROS AISI 420 NITRURADO Y AISI 316L POR LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE TRIANGULAR PARA FINES QUIRÚRGICOS. ¹

AUTORES: PACHÓN FERREIRA, Adriana Lucia; VEGA VEGA, Adriana Paola²

PALABRAS CLAVES: Acero AISI 316L y Acero AISI 420 Nitrurado, Pulso de Corriente triangular, EIE y Polarización Cíclica.

DESCRIPCIÓN:

El acero AISI 316L se ha empleado con relativo éxito en la fabricación de implantes temporales para cirugía traumática, pero ha demostrado problemas de liberación de iones en corrosión uniforme y localizada, debido al sistema fisiológico humano. El acero AISI 420 se ha empleado en la fabricación de instrumental quirúrgico, presentando inconvenientes de baja resistencia al rayado y problemas de corrosión uniforme y por picadura. Se ha desarrollado un proceso de crecimiento de óxidos sobre estos aceros mediante la técnica de corriente pulsante triangular permitiendo mejorar la dureza y protección a la biocorrosión en dispositivos quirúrgicos fabricados en dichos aceros. En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de óxido de cromo sobre la aleación 316L y la aleación 420 nitrurado mediante la técnica de corriente pulsante triangular en electrolito de $H_2SO_4 + CrO_3$; se utilizaron diferentes tiempos de exposición (10, 20 y 30 minutos) y diferentes espaciados entre ondas triangulares (T: 12, 24 y 36 segundos), y posteriormente fueron caracterizados físico-químicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersa (EDS), caracterización cromática, se encontró que las películas anódicas obtenidas eran compactas y adherentes. Se realizaron pruebas electroquímicas para evaluar su estabilidad frente a un fluido simulado Ringer's. En los recubrimientos cuando están en contacto con el fluido simulado los procesos están gobernados por la transferencia de masa entre el recubrimiento y el electrolito y recubrimiento-metal.

¹ Trabajo de Grado.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de Investigación en Corrosión. Director: VASQUEZ QUINTERO, Custodio.

ABSTRACT

TITLE: OXIDE GROWTH IN STEEL AISI 420 and AISI 316L NITRIDED BY THE TRIANGULAR PULSE CURRENT TECHNIQUE FOR SURGERY PURPOSE³

AUTHORS: PACHÓN FERREIRA, Adriana Lucia; VEGA VEGA, Adriana Paola⁴

KEYWORDS: Stainless Steel AISI 316L, Stainless Steel AISI 420 nitrided, triangular current scan, EIE and cyclic polarization

DESCRIPTION:

AISI 316L steel has been used with some success in making temporary implants for trauma surgery, but showed ion release problems in uniform and localized corrosion due to the human physiological system. AISI 420 steel has been used in the manufacture of surgical instruments, presenting drawbacks of low resistance to scratching and corrosion problems and even bite. We have developed a process of growth of oxides on these steels by triangular pulse current technique allow us to improve the hardness and protection biocorrosion in surgical devices made of these steels. In this paper were obtained chromium oxide coatings on the alloy 316 and alloy 420 nitrided by pulsed current technique H₂SO₄ electrolyte triangular CrO₃, used different exposure times (10, 20 and 30 minutes) and different spacings triangular wave (T: 12, 24 and 36 seconds) and then were characterized chemically and physically by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), color characterization, we found that the anodic films obtained were compact and adherent. Electrochemical tests were performed to assess their stability against simulated Ringer's fluid. In the coatings when they are in contact with the fluid simulation processes are governed by mass transfer between the coating and the electrolyte and metal coating.

³ Research Work.

⁴ Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de Investigación en Corrosión. Director: VASQUEZ QUINTERO, Custodio.

INTRODUCCIÓN

En la fabricación de instrumentos quirúrgicos pueden usarse el titanio u otros metales; la gran mayoría de instrumentos quirúrgicos están hechos de acero inoxidable, principalmente por presentar buena resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables que se utilizan como biomateriales deben tener propiedades fisicoquímicas que los hagan más resistentes a la corrosión cuando se exponen a sangre, líquidos corporales, tejidos y soluciones de limpieza. Cabe mencionar que estas aleaciones se caracterizan por formar una capa muy estable desde el punto de vista termodinámico al entrar en contacto con el ambiente, la cual actúa como una barrera que disminuye en gran medida la corrosión de estos tipos de materiales cuando este expuesto en un fluido simulado tipo Ringer y NaCl. [1,2]

Resaltando que esta capa aunque es protectora no posee las características adecuadas desde el punto de vista mecánico y según investigaciones recientes al ser expuesta a condiciones corporales es posible que se degrade con una cinética mayor, debido a lo anterior se implementan métodos artificiales como recubrimientos para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables y evitar su deterioro en condiciones de servicio.

Uno de los métodos más empleados por la industria, es el anodizado; mediante este procedimiento se pueden producir gran cantidad de propiedades superficiales, las cuales dependen de las condiciones del proceso como: composición del electrolito, concentración del electrolito, pH, intensidad de corriente, voltaje, temperatura y tiempo de exposición.

La técnica de anodizado por corriente pulsante triangular ha demostrado buenos resultados como un método para obtener recubrimientos que mejoren la resistencia a la corrosión, proveen buena dureza, excelente adherencia del recubrimiento con el sustrato además de ser un proceso repetitivo llevándolo a ser económicamente fiable.

Es importante destacar, que la composición, estabilidad, resistencia de los óxidos formados mediante el proceso de anodizado se relaciona con el comportamiento a la corrosión de las aleaciones. Se requiere entonces, una evaluación detallada de estos óxidos para optimizar la biocompatibilidad de las aleaciones de uso quirúrgico, evitar la liberación de iones y ruptura de la capa obtenida con el fin de garantizar la mayor vida de uso de los implementos quirúrgicos.

Esta investigación presenta la formación, crecimiento y evaluación de óxidos obtenidos mediante el anodizado por corriente pulsante triangular sobre los aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar óxidos electroquímicamente estables en aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L por la técnica de corriente pulsante triangular para fines quirúrgicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto de los parámetros electrolíticos de la técnica de corriente pulsante triangular sobre el crecimiento de óxidos en los aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L.
- Evaluar la morfología, composición química, microdureza de los óxidos crecidos por la técnica de corriente pulsante triangular en aceros AISI 420 nitrurado y AISI 316L mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) y Perfilometría con microscopia confocal.
- Evaluar la estabilidad electroquímica del óxido formado en solución Ringer's, por medio de EIE y Polarización Cíclica

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 ACEROS INOXIDABLES

El acero inoxidable es una aleación con base hierro, como principal elemento, así mismo cromo, níquel y otros elementos aleantes, en un intervalo de composición variable. La norma de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) lo define como una aleación de hierro (mayor constituyente en peso), con un contenido mínimo de 10.5% de cromo y un máximo de 1.2% de carbono [3].

La característica de ser inoxidable (resistente a la corrosión) la proporciona principalmente el cromo, debido a la formación de una capa pasiva o película delgada de óxido de cromo (Cr_2O_3)[4,5], químicamente resistente y densa, que protege al acero de agentes oxidantes (oxígeno, iones de hidrógeno, etc.) y del ataque de iones agresivos (por ejemplo, los de cloruro).

2.1.1 Acero inoxidable austenítico AISI 316L

El acero inoxidable AISI 316L pertenece a la familia de los aceros inoxidables austeníticos, este tipo de acero es más resistente a la corrosión general y por picaduras que los convencionales de níquel como el 302-304. Es uno de los materiales metálicos que se utilizan habitualmente en aplicaciones biomédicas, en industria farmacéutica, química, alimentaria, en utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario, tanques y tuberías. Este tipo de acero presenta las siguientes características:

- Mayor resistencia a la fluencia, ruptura y resistencia a la tracción a temperaturas altas.
- Excelente conformabilidad.
- Resistencia a la corrosión y picaduras

Las tablas 1 y 2 muestran la composición química y las propiedades mecánicas del acero 316L.

Tabla 1. Composición química del acero AISI 316L [6].

Tipo		C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
316L	Min	-	-	-	-	-	16.0	2.0	10.0	-
	Max	0.03	2.0	0.75	0.045	0.03	18.0	3.00	14.0	0.10

Fuente: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero AISI 316L.

Grado	Resistencia a la tracción, (Mpa)	Resistencia a la fluencia 0.2%,(Mpa)	Elongacion(%)	Dureza(HR B) max	Condición
316L	485	170	40	95	Normalizado

Fuente: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys.

2.1.2 Acero inoxidable martensítico AISI 420

El acero inoxidable martensítico tipo 420, es resistente a la corrosión en atmósferas ligeramente oxidantes y en agua dulce. Su temperatura de servicio no debe superar los 735°C para uso intermitente y 620°C para uso continuo.

Requiere tratamiento de pre y post soldadura para evitar agrietamientos en la zona afectada térmicamente ya que los aceros inoxidable martensíticos son los más difíciles de soldar. Este acero inoxidable es usado como material de moldes en la industria del plástico, como materia prima para fabricar herramientas de corte empleadas en las plantas de celulosa y papel y en instrumental quirúrgico [7]. En general, se emplea para elaborar herramientas cortantes en diversas industrias, debido a su resistencia a la corrosión y al desgaste [8].

Su composición química y propiedades mecánicas se muestran en las tablas 3 y 4 respectivamente.

Tabla 3. Composición química del acero AISI 420

Tipo	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N
420	Min.	0.15	-	-	-	12.0	-	-	-
	Max.	-	1.00	1.00	0.040	0.030	14.0	-	-

Fuente: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys.

Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero AISI 420.

Grado	Condición	Resistencia a la tracción, (MPa)	Resistencia a la fluencia 0.2%, (MPa)	Elongación, (%)	Reducción de área, (%)	Dureza, (RHC)
420	Revenido a 204°C	1720	1480	8	25	52

Fuente: AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys.

2.1.2.1 Acero inoxidable martensítico 420 nitrurado

La nitruración es un procedimiento de endurecimiento superficial que brinda buenas durezas en la periferia de las piezas de acero, gracias a las distorsiones generadas en la red cristalina por la absorción de nitrógeno atómico, y a la formación de nitruros de hierro, aluminio, cromo y molibdeno principalmente [9].

La Nitruración Gaseosa a alta temperatura involucra un proceso de difusión que permite impregnar la superficie de un acero inoxidable a través de un tratamiento térmico en una atmósfera de nitrógeno a alta temperatura. Mejorando la resistencia al picado, al desgaste y a la cavitación erosión de aceros inoxidables base cromo, austeníticos y martensíticos.

Los aceros martensíticos 420 nitrurados presentan mejor resistencia a la fluencia, aumento de dureza y mayor resistencia a la corrosión.

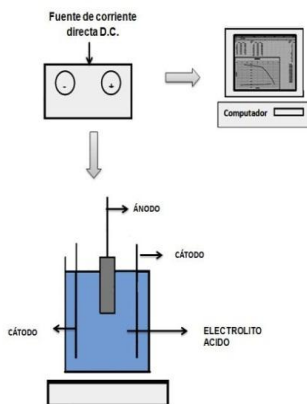
2.2 ANODIZADO

El proceso de anodizado consiste en obtener de manera artificial películas de óxido de mayor espesor y con mejores características de protección que las capas naturales; es decir, crear sobre la superficie de la pieza tratada una capa de óxido uniforme que pueda mantenerse estable, para que sea inatacable por los diferentes agentes ambientales al que estará sometido el material y al mismo tiempo obtener una coloración de muy buena calidad. La protección dependerá en gran medida del espesor de esta capa. De igual manera es un proceso electroquímico, de oxidación forzada y la vida útil de este acabado es proporcional al espesor de la capa anódica obtenida.

La electrólisis se lleva a cabo entre un ánodo (probeta de acero inoxidable) y un cátodo (electrodo auxiliar) en una solución electrolítica (preferiblemente ácida),

haciendo pasar la corriente eléctrica; las características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales de los óxidos anódicos formados pueden ser controladas modificando los parámetros del proceso: potencial del ánodo, densidad de corriente, tiempo de electrolisis, composición y temperatura del electrolito

Figura 1. Montaje para anodizado.



Fuente: Autoras

El oxígeno procedente de la disolución electrolítica del agua ha sido utilizado para oxidar el ánodo; de aquí la expresión “oxidación anódica” o como es llamada en la actualidad anodizado [10]. El proceso industrial, utilizado para lograr esta protección se conoce como anodizado electrolítico, el que consiste en hacer crecer en forma controlada a corriente o potencial constante una película anódica de Cr_2O_3 (cromita), sobre el acero inoxidable, que actúa como ánodo en una celda electroquímica que contiene un electrolito [10].

La morfología de las películas anódicas de Cr_2O_3 , depende principalmente del electrolito en que fueron formadas durante el anodizado, y se clasifican en dos tipos: películas tipo barrera y películas tipo porosas. Las películas tipo barrera, son aquellas películas formadas en electrolitos neutros, donde existe muy poca

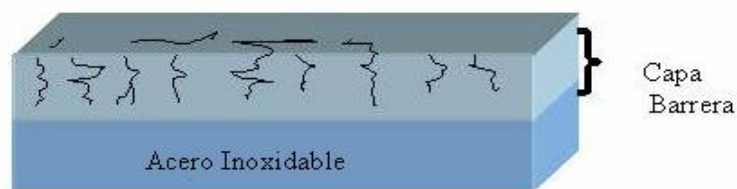
solubilización del óxido; se caracterizan por ser finas, compactas y poseer propiedades dieléctricas. Por otra parte, las películas porosas son formadas en un electrolito que tiene una acción apreciable sobre la película de óxido, provocando cierto grado de solubilización y por lo tanto porosidad en la interfase óxido-electrolito; algunos de los electrolitos utilizados en la formación de estas películas son soluciones acuosas de ciertos ácidos. Los electrolitos ácidos más usados industrialmente, para proteger los aceros inoxidable, son el ácido sulfúrico, el ácido crómico, el molibdato de sodio acidificado, el ácido oxálico y el oxalato de niobio [3,10].

2.2.1 Películas anódicas tipo barrera

Las películas tipo barrera se desarrollan durante el anodizado del acero inoxidable en electrolitos en los cuales la película de óxido es prácticamente insoluble. Estas películas se caracterizan por ser finas, compactas y con propiedades dieléctricas.

Estudios realizados a través de microscopía de transmisión electrónica de secciones de óxido, han mostrado que las películas barreras formadas a temperatura ambiente son generalmente compactas y con espesores uniformes [11].

Figura 2. Estructura de la película barrera.



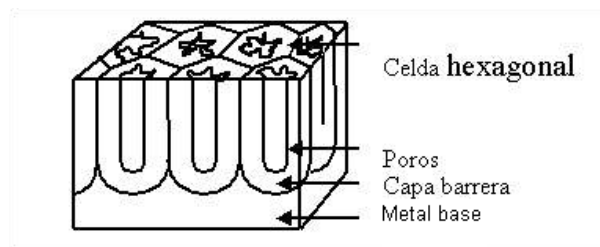
Fuente: [http:// www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/articulos/aluminio.html](http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/articulos/aluminio.html).

2.2.2 Películas anódicas tipo porosas

El mismo comportamiento de crecimiento de las películas porosas por anodizado en el aluminio es observado para el acero inoxidable [12]. Las películas anódicas porosas en el aluminio y sus aleaciones al igual que en los aceros inoxidables han recibido mucha atención por su uso práctico y también por su morfología. La película de óxido que se forma por anodizado en soluciones ácidas (figura 3), consiste de una capa porosa con celdas en forma hexagonal con un poro central perpendicular a la superficie del metal y con una capa de óxido de barrera compacta delgada, la cual está presente entre el metal y la capa porosa [11].

La capa anódica porosa, posee una morfología tal que permite una excelente protección a la corrosión, ya que posee en la interfase metal/óxido una capa de óxido compacta sobre la cual se encuentran poros de unos pocos angstrom de diámetro y perpendiculares al metal base. Estas películas se caracterizan por tener una morfología porosa, espesores de varios micrones y muy buenas propiedades de resistencia a la abrasión y corrosión [12].

Figura 3. Estructura de la película porosa.



Fuente: http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/articulos/aluminio.html.

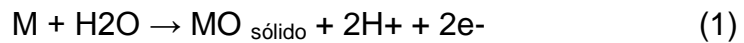
Figura 4. Película tipo porosa.



Fuente: <http://www.coatingandfabrication.com>

2.2.3 Mecanismo de oxidación [13].

La ecuación general para la oxidación de un metal es la siguiente:



En el proceso de anodizado del acero inoxidable, se presentan las siguientes reacciones:



2.3 CORRIENTE PULSANTE (PC)

Esta técnica se puede definir como una técnica de formación y crecimiento de óxidos con corriente interrumpida, en donde la corriente directa estacionaria es reemplazada por sus formas moduladas no estacionarias. Mediante esta técnica se pueden manejar diferentes tipos de formas de ondas, tales como ondas cuadradas, ondas triangulares, ondas con caída en rampa inferior, entre otras.

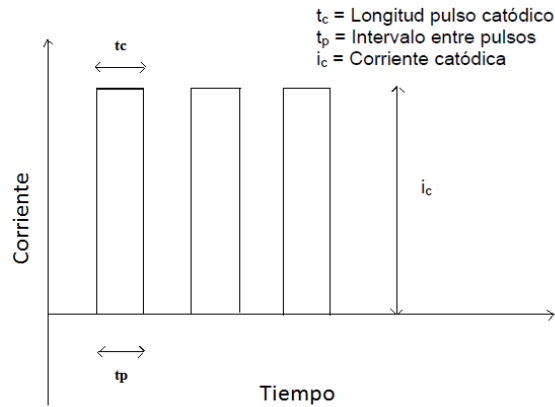
Con la técnica de corriente directa es suficiente conocer la densidad de corriente aplicada para caracterizar en gran parte el proceso, sin embargo, en el caso de la corriente pulsante se requiere el conocimiento de un mayor número de parámetros. Estos parámetros son: la densidad de corriente catódica máxima pulsante, j_c , la longitud del pulso catódico, t_c y el intervalo entre los pulsos, t_p [14]. Un esquema de este tipo de onda se muestra en la figura 5.

Otro parámetro que también tiene importancia durante este proceso es el ciclo de carga, θ , el cual representa la fracción de tiempo de cada ciclo en la cual hay flujo de corriente, y se define como:

$$\theta = \frac{t_c}{t_c + t_p}$$

En la técnica PC la forma de las ondas moduladas se utiliza para conseguir una mejor morfología o nivelación del metal depositado, una disminución de los aditivos orgánicos en los casos en los que se empleen y para reducir al mínimo la porosidad y la contaminación.

Figura 5. Esquema de onda rectangular pulsante

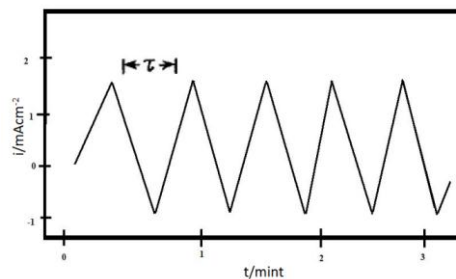


Fuente: GIC.Evaluación del deterioro de los electro-recubrimientos de níquel obtenidos mediante la técnica de corriente pulsante, 2007*¹⁴.

2.3.1 Corriente triangular

Esta se basa en la aplicación de una corriente en forma de ondas triangularles en un rango de valores establecidos, se ha determinado que existe un tiempo en el cual la corriente alcanza un valor máximo y mínimo, el cual se caracteriza por ser un tiempo de trabajo T (t_{ao}), este T determina la formación y crecimiento de los óxidos en función del ciclo de corriente aplicado; es decir, determina el espesor de la capa formado [15].

Figura 6. Esquema de corriente triangular.



Fuente: OGURA, K; LOU, W; NAKARAMA, M. Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method

Cuando hay una aplicación de la corriente en el rango anódico hay una formación de óxido protector, y al momento de la aplicación en el rango catódico existe una disolución parcial de la capa formada, este ciclo se repite a medida que transcurre el tiempo establecido para el ensayo.

2.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA (EIE)

El método de impedancia es una técnica transitoria o pseudoestacionaria que proporciona información amplia del fenómeno corrosivo, sin el requisito de que el sistema alcance el estado estacionario. Esto permite deducir la constitución de la red de elementos resistivos y capacitivos que condicionan el comportamiento de la superficie del electrodo, y entre éstos, el valor de la resistencia de transferencia de carga (R_p).

Algunos de los procesos que se desarrollan en la interfase son: reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materia por difusión, etc; por lo que esta técnica permite evaluar películas de inhibidores y recubrimientos. La EIE, es usada para determinar las propiedades fundamentales de la formación de películas de corrosión [16]. Los barridos de frecuencia más utilizados en esta técnica son de 100.000 a 0.001Hz, con un potencial aplicado de corriente alterna de 10 mV.

2.5 POLARIZACIÓN CÍCLICA

Esta técnica mide las tendencias de picadura de un espécimen en un sistema metal-solución dado. En un experimento de picaduras, se aplica un barrido de potencial que inicia en E_{corr} y continúa en la dirección positiva (anódica) hasta que ocurre un incremento grande en la corriente [17]. Cuando el barrido alcanza un valor de densidad de corriente programado por el usuario, se invierte y se inicia el

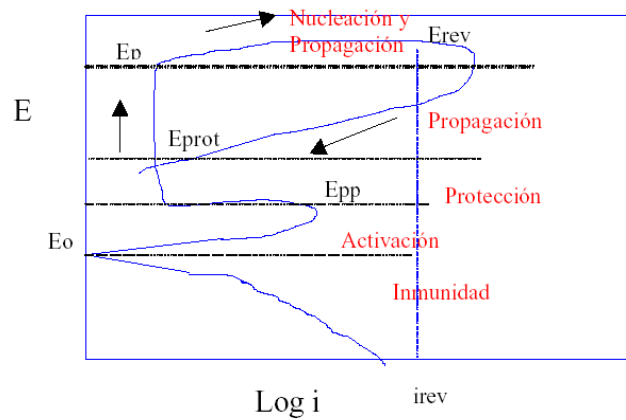
barrido en dirección negativa (catódica). Hasta cruzar la curva anódica o hasta que la corriente tienda a cero. A este potencial se le llama potencial de protección, E_{prot} , como se muestra en la figura 7 [17].

Ahora tenemos un nuevo intervalo de potenciales relacionados con la propagación. A partir del potencial de picaduras E_p , hasta el E_{rev} , tenemos la zona donde las picaduras nuclean y se propagan. Sin embargo, entre el potencial E_p y el E_{prot} , tenemos una zona, donde nuevas picaduras no nuclean pero las que estén presentes pueden propagarse. Por debajo del E_{prot} , las picaduras no nuclean ni crecen.

Al aplicar el barrido en reversa pueden presentarse tres casos:

- Cuando el E_{prot} cruza la curva de ida en la zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación de la misma, o sea que se reconstruye la capa pasiva (en este caso se podría hablar de un potencial de pasivación, E_{pp}).
- Cuando la picadura no se detiene, sino hasta un valor cercano al E_0 (E de corrosión), o menor, en tal caso, se puede decir que la picadura solo se detiene al regresar al equilibrio o cuando el material es protegido catódicamente. En este caso estamos hablando de una susceptibilidad muy grande a la corrosión localizada, como es el caso de la corrosión en hendiduras, picaduras o agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo.
- Cuando la curva regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor el material no presenta tendencia a la corrosión localizada; es decir, que el incremento de corriente no se debe a la corrosión localizada, sino a alguna otra reacción anódica, ya que el área permanece constante.

Figura 7. Curva de polarización cíclica



Fuente: KELLY R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering Dekker, 2002.

2.6 TÉCNICA DE ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSA (EDS)

El espectro de radiación X emitido (EDS) puede ser utilizado para hacer un microanálisis químico semicuantitativo mediante espectrometría de dispersión de energía. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya energía es característica de los elementos presentes en la muestra y cuya intensidad para una determinada longitud de onda es proporcional a la concentración relativa del elemento.

3. ESTADO DEL ARTE

En el año de 1996 K. Ogura, W. Lou y M. Nakarama analizaron la coloración del acero inoxidable AISI 304 por medio del método de corriente triangular, encontrando que el espesor (color) de la película se relacionaba linealmente con del tiempo de electrólisis y el logaritmo del espacio entre las dos ondas triangulares, además el crecimiento de la película dependía de las concentraciones de M^{z+} y Cr^{3+} que se generaban en la disolución del acero y la reducción del cromato (VI) examinada con la corriente anódica y catódica, respectivamente [15].

Elaine Kikuti, Rosangela Conrado, Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio y Romeu C. Rocha-Filho en el año 2004, estudiaron la resistencia a la corrosión por picado en aceros coloreados química y electroquímicamente. Encontraron que las películas formadas químicamente y electroquímicamente en el acero 304 presentaron una buena adherencia. Además las películas de óxido formado por pulso de potencial alterno y métodos químicos presentaron valores de espesor en el rango de 70-400 nm, mientras que para las películas formadas mediante corriente triangular los espesores encontrados estaban en el rango de 70-250 nm.

Las curvas de polarización obtenidas en solución 0,62 mol/L de NaCl mostraron que las películas de óxido de color tiene un efecto protector contra la corrosión por picadura, independientemente del método de coloración utilizados. Las pruebas de EIE realizadas en solución de HCl también mostraron que las películas de color tenían un efecto protector contra la corrosión por picadura en las primeras horas de exposición. Sin embargo, para tiempos de exposición más largo (8-10 h) las muestras coloreadas y sin colorear presentaron el mismo comportamiento [18].

En el año 2007, E. Kikuti , N. Bocchi , J.L. Pastol , M.G. Ferreira ,M.F. Montemor, M. da Cunha Belo, y A.M. Simoes estudiaron la composición y estructura de las películas de óxido formadas en el acero inoxidable AISI 304 mediante el método de corriente triangular con un posterior tratamiento de endurecimiento. En este estudio observaron que las películas de óxido formadas en el acero inoxidable por el método de corriente triangular eran bastante porosas y homogéneas en términos del comportamiento de la impedancia. Con el tratamiento de endurecimiento catódico que realizaron sobre la película se llegó a la formación de una capa de óxido de cromo sobre el óxido poroso original, donde la película que obtuvieron después del tratamiento de endurecimiento era más gruesa, menos hidratada y menos porosa que la formada por el método de corriente triangular [19].

Jorge Sanabria y Jorge Sarmiento en el año 2008 desarrollaron un proceso de anodizado electrolítico mediante corriente directa en los aceros 304 y 316L utilizando un electrolito de molibdato de sodio (Na_2MoO_4), a una concentración de 0.25 M, acidificado con ácido sulfúrico hasta un pH de 1.8 y a una temperatura de 95°C. Una vez evaluados dichos recubrimientos los autores encontraron que se aumentaba la resistencia a la transferencia de carga en los dos aceros y disminuía notablemente la velocidad de corrosión [20].

En el año de 2008, Zuohui Cheng , Yongqiang Xue , Zhiping Tang , Lirong An y Yongming Tian analizaron la combinación de colores y el endurecimiento químico electrolítico con corriente catódica en un acero inoxidable AISI 304. Estudiaron la morfología de la superficie, composición y propiedades de las películas de color que se caracterizaron por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron que el proceso de coloración dependía del potencial y del tiempo de electrólisis y que a medida que se aumenta el rango de densidad de corriente se ampliaba la gama de colores, concluyendo que el tamaño y la profundidad de los microporos disminuye, mejorando la

resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión en las películas de color [21].

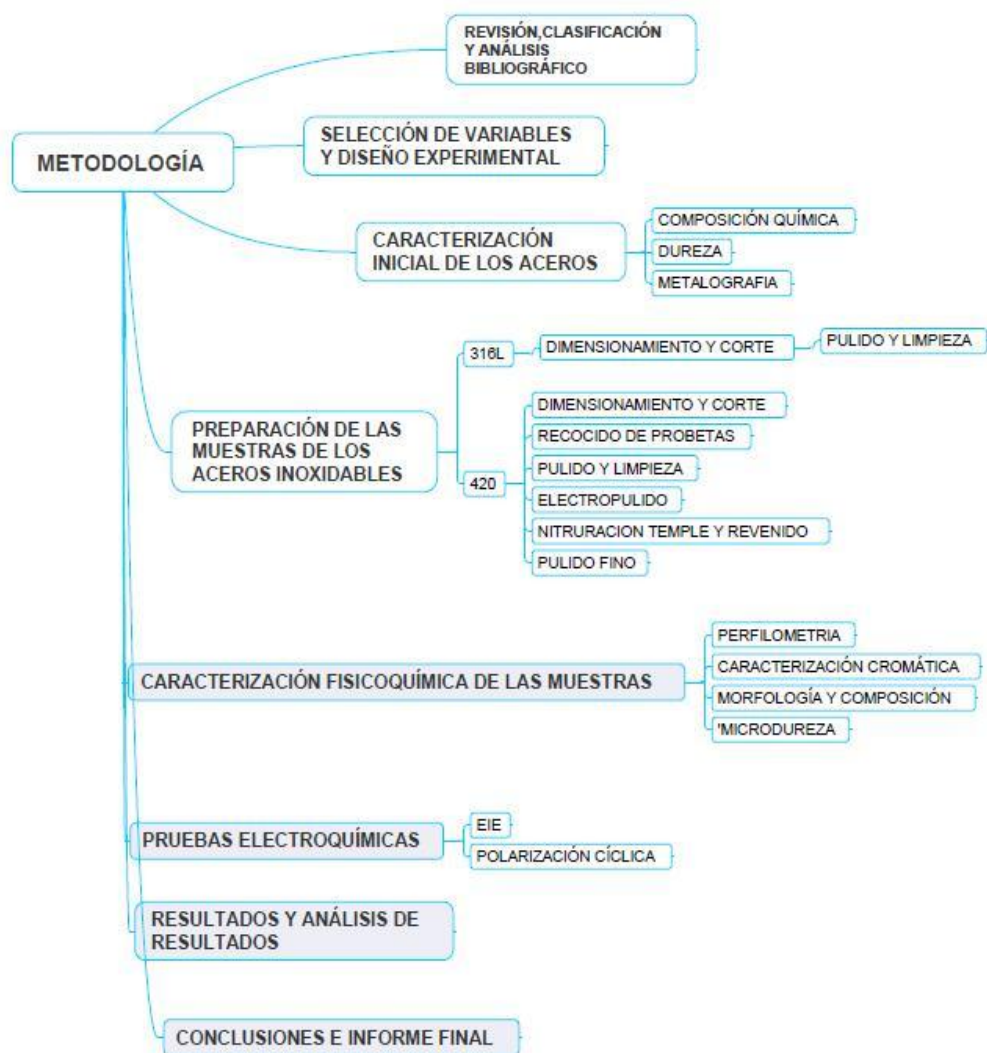
Karina O. Vasconcelos, Nerilso Bocchi, y Alda M. Simões para el año 2010 realizaron un estudio comparativo de la resistencia a la corrosión por picadura de las películas de óxidos formadas en el acero AISI 304 mediante la técnica de corriente triangular utilizando soluciones de ácido sulfúrico con y sin adición de ácido crómico. Encontrando como resultado que las películas formadas en solución de ácido sulfúrico libre de ácido crómico presentaban un rango de potencial libre de corrosión por picado más alto, una posible explicación de estos resultados pudo ser a que el poro presente en las películas era de tipo aislado; es decir, el poro estaba en la cima de la película y no alcanzaba al acero. Las películas de óxido porosas de menor densidad, también llevaron a explicar los resultados de las películas de óxido crecido en ácido sulfúrico, ya que estas representan una barrera física mayor; es decir, menor porosidad conduce a vías menos libres para la penetración de agua e iones y por lo tanto, menor susceptibilidad a la corrosión por picadura [22].

En el año 2011 Luis Fernando Padilla realizó la coloración de los aceros 304 y 316L para aplicaciones biomédicas encontrando en los resultados de corrosión, que las películas formadas generaron un cambio en el mecanismo de ataque del acero, pasando de la típica corrosión localizada por picadura o una corrosión de tipo generalizada que se presentó a elevados potenciales [23].

4. METODOLOGIA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la figura 8 se presenta el diagrama de flujo de la metodología seguida durante el desarrollo de la investigación.

Figura 8. Metodología desarrollada durante el proyecto.



Fuente: Autoras

4.1 BUSQUEDA, REVISIÓN, CLASIFICACIÓN Y ANÁLISIS DE LA INFORMACIÓN

Durante el transcurso de la investigación se consultó la bibliografía disponible referente a la temática del proyecto la cual incluyó libros, artículos técnicos, bases de datos, páginas web, tesis de grado, entre otras.

4.2 SELECCIÓN DE VARIABLES Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con respecto a la revisión bibliográfica sobre anodizado mediante corriente pulsante triangular en aceros inoxidable se determinó que para la formación y crecimiento de óxidos los parámetros más influyentes son: la composición del electrolito, la carga aplicada, el tiempo de exposición, el espaciado entre dos ondas triangulares T (τ) y la temperatura.

Durante los ensayos preliminares se determinó que para el caso del acero AISI 316L las variables más importantes a tener en cuenta para el diseño de experimentos fueron el tiempo de exposición y el espaciado entre dos ondas triangulares T (τ), dejando los demás parámetros constantes. En el caso del AISI 420 nitrurado se determinó que para producir la coloración en dicho acero se requería aumentar la temperatura del electrolito y los valores de densidad de corriente, ya que a temperatura ambiente no se obtenía coloración alguna en este acero. Teniendo en cuenta el objetivo principal de la presente investigación para establecer un número manejable de ensayos a realizar y basados en las pruebas preliminares se tomaron las siguientes variables como las más importantes:

- El tiempo de exposición
- El espaciado entre las ondas triangulares

Para realizar un análisis representativo del efecto de estas variables se consideró un diseño de experimentos factorial con dos (2) variables y tres (3) niveles para cada uno de los aceros. El diseño experimental es de 3^n donde $n = 2$, con dos variables respuesta: el espesor de la capa formada y la resistencia a la polarización. El modelo estadístico para la determinación de las pruebas se relaciona en el anexo A.

A continuación (tablas 5 y 6) se muestran los parámetros tenidos en cuenta para el desarrollo del diseño de experimentos.

Tabla 5. Variables para el acero 316L

ACERO 316L		VALORES DETERMINADOS
DENSIDAD DE CORRIENTE	CONSTANTE	$i_{\min} = -0,5 \text{ mA/cm}^2$ $i_{\max} = 1,5 \text{ mA/cm}^2$
TEMPERATURA	CONSTANTE.	T° ambiente
ELECTROLITO	CONSTANTE	Ácido Sulfúrico+ Ácido Crómico
ESPACIADO ENTRE ONDAS	VARIABLE	Tiempo=12 ,24 y 36 segundos.
CONCENTRACION DEL ELECTROLITO	CONSTANTE	Ácido Sulfúrico= 5M Ácido Crómico= 2,5 M
TIEMPO DE ELECTRÓLISIS	VARIABLE.	Tiempo= 10, 20 y 30 minutos.

Tabla 6. Variables para el acero 420 Nitrurado.

ACERO 420 Nitrurado		VALORES DETERMINADOS
DENSIDAD DE CORRIENTE.	CONSTANTE	$i_{\min} = -0,9 \text{ mA/ cm}^2$ $i_{\max} = 1,6 \text{ mA/ cm}^2$
TEMPERATURA.	CONSTANTE.	Temperatura= 42 ° C
ELECTROLITO.	CONSTANTE	Ácido Sulfúrico+ Ácido Crómico
ESPACIADO ENTRE ONDAS	VARIABLE	Tiempo=12, 24 y 36 segundos.
CONCENTRACION DEL ELECTROLITO	CONSTANTE	Ácido Sulfúrico= 5M Ácido Crómico= 2,5 M
TIEMPO DE ELECTROLISIS.	VARIABLE.	Tiempo= 10, 20 y 30 minutos.

Fuente:Autoras

La tabla 7 muestra las variables y niveles tenidos en cuenta para el diseño de experimentos.

Tabla 7. Variables y niveles para el diseño de experimentos.

Variables	-1	0	1
Nivel			
Tiempo	10 minutos	20 minutos	30 minutos
Tao (T)	12 segundos	24 segundos	36 segundos

Fuente: Autoras

4.3 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LOS ACEROS AISI 420 Y AISI 316L.

Con el propósito de clasificar los aceros según la norma técnica ASTM F899 para instrumental quirúrgico, y conocer el estado inicial del material antes del proceso de anodizado, se determinó la composición química, la microestructura metalúrgica y la dureza del acero en estado de entrega.

4.3.1 Composición química. La composición química mostrada en la tabla 8 para el acero 420 fue determinada previamente por los ingenieros metalúrgicos Diana Naranjo y Giovanni Lozano, dicha composición se obtuvo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido acoplada con espectroscopia (SEM-EDS). Los datos obtenidos permiten clasificar el acero según la norma ASTM F899 como un acero inoxidable 420B [24].

Se realizó el análisis de la composición química del acero 316L con el fin de verificar que corresponde al acero inoxidable AISI 316LVM. El análisis fue realizado por los ingenieros Jorge Sarmiento y Jorge Sanabria. Dicho análisis se obtuvo por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos x de Energía Dispersa [20]. En la tabla 8 se muestra la composición química del acero 420B y del acero 316L.

Tabla 8. Composición química del acero 420B y 316LVM.

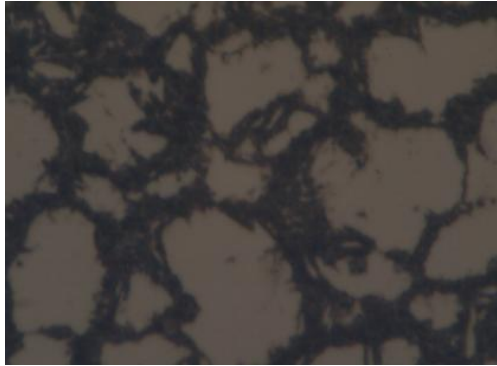
Material	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	%V	%S	%Si	%P
316LVM	0,02	18,044	14,012	1,849	2,859	0,01	0,963	0,518	0,078
420 B	0.3	13,56	-	0,5	-	-	0,03	1,0	0,04

Fuente: GIC. Evaluación del endurecimiento superficial del acero AISI 420 empleado para fabricar herramientas de corte quirúrgico para la empresa Quirúrgicos Especializados S.A.

4.3.2 Análisis metalográfico. Se realizó un análisis metalográfico a los aceros inoxidables con el fin de determinar las fases metalográficas iniciales.

La figura 9 muestra la microestructura típica de un acero inoxidable martensítico en estado recocido, se observan granos de ferrita y pequeñas colonias de perlita.

Figura 9. Metalografía del acero 420B revelada con acético gliceregía.100x



Fuente: GIC. Evaluación del endurecimiento superficial del acero AISI 420 empleado para fabricar herramientas de corte quirúrgico para la empresa Quirúrgicos Especializados S.A.

En la figura 10 se muestra la microestructura típica de un acero 316L en estado normalizado, se observa granos definidos de austenita.

Figura 10. Metalografía del acero 316LVM revelada con ácido oxálico.400x



Fuente: GIC

4.3.3 Dureza. La dureza en estado de entrega, de los aceros fue determinada con el durómetro Karl Frank, utilizando cono de diamante y carga de 150 kg de la

empresa IMAT bajo el estándar de la norma ASTM E18. En la tabla 9 se muestran los valores de dureza obtenidos para los aceros 316LVM y 420B.

Tabla 9. Valores de dureza de los aceros AISI 420B y AISI 316LVM

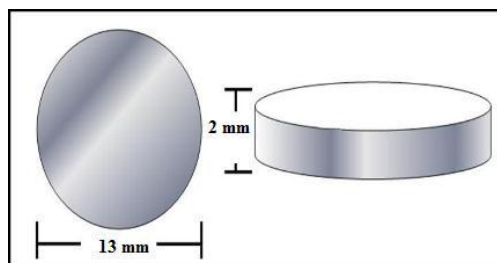
ACERO	DUREZA(HRC)
316LVM	26,60
420B	14,7

Fuente: Autoras.

4.4 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES AISI 420 NITRURADO Y AISI 316L.

4.4.1 Dimensionamiento y Corte de probetas. Las probetas fueron suministradas por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A, en forma de discos de 13mm de diámetro y 2mm de espesor (figura 11).

Figura 11. Dimensiones de las probetas de acero inoxidable AISI 420 nitrurado y AISI 316L.



Fuente: Autoras

4.4.2 Recocido de las probetas de acero inoxidable 420. Con el fin de aliviar tensiones producidas por el corte de las probetas se realizó un tratamiento térmico

de recocido a las probetas de acero 420, en una atmósfera de argón a temperatura de 850°C por una hora, realizando un vacío previo en el horno.

4.4.3 Pulido y limpieza. Cada probeta fue preparada superficialmente según la norma de preparación metalográfica ASTM E3, mediante un desbaste húmedo con papel abrasivo de SiC de grano decreciente desde 120 hasta 1500. Luego las probetas del acero 316L fueron llevadas a espejo utilizando alúmina de granulometría 0,5 y 0,05 micras.

- **Lavado ultrasónico con agua destilada:**

Las probetas de los dos aceros fueron lavadas con agua destilada en el baño ultrasónico por 10 minutos para retirar cualquier partícula extraña producto del pulido y limpieza mecánica.

- **Lavado ultrasónico con etanol:**

Las probetas se sumergieron en etanol y se colocaron en el baño ultrasónico por 10 minutos para eliminar cualquier residuo de grasa presente en estas.

- **Secado con aire fresco:**

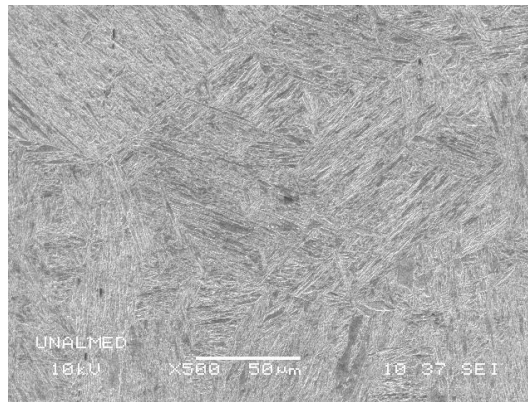
Las probetas tanto del acero 316L como del acero 420 fueron secadas con aire frío y guardadas herméticamente para evitar ser contaminadas posteriormente.

4.4.4 Electropulido. Una vez limpias y secas las probetas del acero 420 se procedió a realizar el electropulido, como un paso previo para preparar la superficie de este material para la nitruración gaseosa a alta temperatura. El montaje del electropulido se encuentra en el anexo B.

4.4.5 Nitruración gaseosa a alta temperatura del acero AISI 420, temple y revenido. Para la nitruración se utilizó un horno tubular (5 cm de diámetro) de resistencia eléctrica con atmósfera controlada de nitrógeno analítico grado 5.0.

La figura 12 muestra la microestructura del acero 420 nitrurado, templado y revenido, en ella se observan las agujas de martensita revenida.

Figura 12. Micrografía del acero AISI 420 nitrurado a alta temperatura, templado y revenido, revelada con reactivo Kalling's N°1.



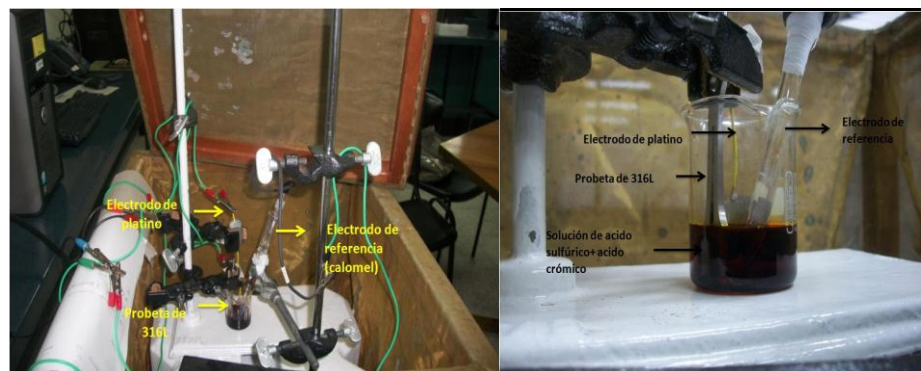
Fuente: GIC

4.4.6 Pulido fino para las probetas nitruradas del acero 420. Dado que el horno utilizado en la nitruración no presenta un sistema que permita aislar el oxígeno durante la nitruración y el temple, en las probetas se pone de manifiesto la presencia de óxidos de hierro y cromo los cuales deben ser retirados para llevar a cabo el anodizado; para tal fin se realizó un pulido en paños con alúmina de granulometría fina de 0,05 micras a estas probetas.

4.5. RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR LA TÉCNICA DE ANODIZADO CON CORRIENTE PULSANTE TRIANGULAR.

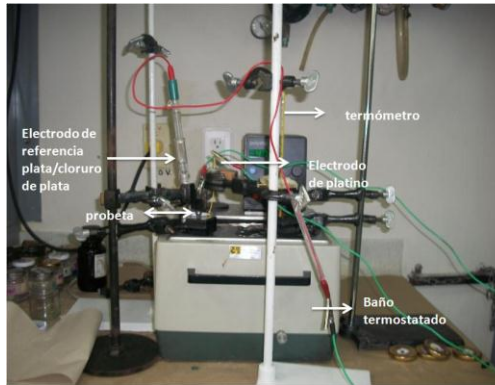
Se utilizó un volumen de 40 ml de electrolito ($5M H_2SO_4 + 2,5M CrO_3$) de anodizado, en un vaso de precipitado colocando como cátodo una lámina de platino y utilizando como electrodo de referencia para el acero 316L un electrodo de Calomel y para el acero 420 un electrodo Plata/Cloruro de Plata, como se observa en las figuras 13 y 14. Se sumergió completamente la probeta en el electrolito sostenida por un gancho fabricado del mismo material de la probeta. Mediante una fuente de potencia Galvanostática/Potenciostática GAMRY 600, se hizo circular la corriente eléctrica en el sistema. En el caso del acero 316L se aplicó una densidad de corriente máxima de $1.5 mA/cm^2$ y una mínima de $-0.5 mA/cm^2$ y para el acero 420 nitruado las densidades de corriente utilizadas fueron de $1.6 mA/cm^2$ máxima y una mínima de $-0.9 mA/cm^2$ variando los tiempos de exposición y el espaciado entre dos ondas triangulares (figuras 13 y 14).

Figura 13. Montaje para el anodizado del acero 316L en solución de $[5M] H_2SO_4 + [2.5M] CrO_3$ a T° ambiente.



Fuente: Autoras

Figura 14. Montaje para el anodizado del acero 420B nitrurado en solución [5M] H_2SO_4 + [2.5M] CrO_3 a 42°C.



Fuente: Autoras.

4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LAS MUESTRAS

4.6.1 Perfilometría. Se obtuvieron imágenes de topología en 3D y perfiles de rugosidad de las probetas anodizadas utilizando un microscopio óptico confocal y mediante los programas Image J e Image Browser (WsxM 5.0) se obtuvieron los valores de rugosidad para los anodizados.

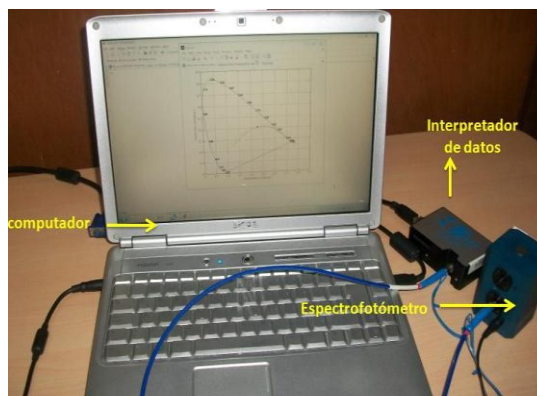
Figura 15. Microscopio Óptico Confocal



Fuente: Autoras/GOTS

4.6.2 Caracterización Cromática. La caracterización del color se realizó utilizando un espectrofotómetro USB4000 de Ocean Optics acoplado a una esfera integradora que exhibe la geometría 8°/d es decir, se ilumina la muestra con un ángulo de ocho grados respecto a la normal y se refleja difusamente en las paredes de la esfera. Una fibra óptica captura esta radiación y la conduce al espectrofotómetro, que registra el espectro de reflectancia de la muestra de acero tratada mediante una línea de diodos CCD (Charge-Coupled Device) (figura 16). Para la caracterización cromática de los aceros anodizados utilizando corriente pulsante triangular se determinó cada color, mediante gráficos computacionales (MATHLAB). El resultado es la obtención de las coordenadas cromáticas x e y , que ubican el color dentro del diagrama de cromaticidad; la respectiva longitud de onda dominante o característica captada mediante el espectrofotómetro usado, que permite conocer la ubicación del color en el espectro visible y el grado de luminosidad (Espacio SCIELAB). A partir de la obtención de estos parámetros cromáticos se puede también calcular las longitudes de onda de reflectancia mínima (λ_{\min}) y máxima (λ_{\max}) que permite determinar un valor estimado del espesor de la capa de óxido formada en función de las variables estudiadas para el anodizado.

Figura 16. Espectrofotómetro

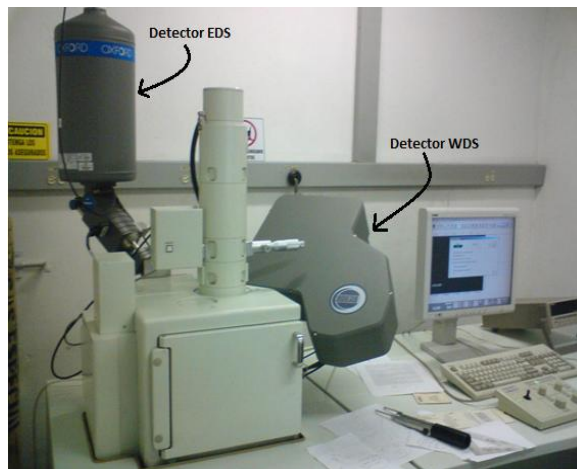


Fuente: Autoras/GOTS

4.6.3 Morfología y composición. La morfología y composición química de las probetas anodizadas se determinó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) junto con Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) (figura 17).

Las pruebas de microscopía electrónica de barrido se realizaron en el microscopio JEOL JSM-5910LV del laboratorio de Microscopía Avanzada de la Universidad Nacional de Medellín.

Figura 17. Microscopio electrónico de barrido, JEOL JSM-5910 LV, con detectores tipo EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) Y WDS (Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy).



Fuente: GIC

4.7. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Una vez realizado el proceso de anodizado y la caracterización de este se procedió a realizar las pruebas electroquímicas para evaluar el recubrimiento obtenido.

Figura 18. Montaje utilizado para los ensayos de corrosión.



Fuente: Autoras/GIC

Las pruebas de corrosión fueron realizadas en el Potenciostato/Galvanostato GAMRY 600 (figura 18), en fluido simulado Ringer's con composición según norma ASTM F2129-08, utilizando una celda plana [25].

En la tabla 10 se muestra la composición del fluido simulado Ringer's utilizado en las pruebas electroquímicas.

Tabla 10. Composición fluido Ringer's según norma ASTM F2129-08.

REACTIVO	CONCENTRACIÓN (g/L)
NaCl	8,6
CaCl ₂	0,33
KCl	0,3

Fuente: Norma ASTM F2129-08.

4.7.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIE. Se realizaron pruebas de EIE en una celda electroquímica utilizando un electrodo de referencia Plata/Cloruro de Plata, un electrodo auxiliar de grafito y fluido simulado Ringer's (pH=7.5) a 25°C. La amplitud del voltaje fue de 10mv y el rango de frecuencias se escogió desde 50.000 hasta 0.005 Hz El área de exposición de la muestra fue de aproximadamente 1.0 cm² . Los gráficos de Nyquist y Bode se obtuvieron por medio de un potenciostato/galvanostato GAMRY 600. Se utilizó el programa Zview, para la simulación de los espectros de impedancia electroquímica.

4.7.2 Polarización Cíclica. Como todos los aceros inoxidable en presencia de cloruros son susceptibles a la corrosión por picadura y teniendo en cuenta que los fluidos corporales del ser humano contienen básicamente sales y con el objeto de relacionar resultados obtenidos con los de otras investigaciones, se evaluó mediante curvas potenciodinámicas cíclicas la resistencia a la corrosión por picado de los aceros antes y después del anodizado en fluido simulado Ringer's tomando como referencia un electrodo de Plata/Cloruro de plata. Las pruebas se desarrollaron en el potenciostato/galvanostato GAMRY 600 del grupo de investigaciones en corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander UIS. Para extraer de las curvas potenciodinámicas cíclicas la información buscada, fue necesario hacer un barrido en potencial desde -1000 hasta 2000 mV respecto al potencial de corrosión, empleando una velocidad de barrido de 2,5 mV/s y estableciendo la densidad de corriente límite en 10 mA/cm².

4.8. PERFIL DE MICRODUREZA

Los perfiles de microdureza se tomaron sobre la superficie anodizada de las probetas, empleando un microdurómetro Shimadzu Tipo M, palpador cono de diamante, de la empresa IMAT Ltda, de Girón (Santander) (figura 19). La escala

de microdureza empleada fue Vickers (5 kgf) y se tomaron 3 mediciones a las probetas anodizadas, sin anodizado y nitruradas.

Figura 19. Microdurometro Shimadzu Tipo M, indentador cono de diamante.



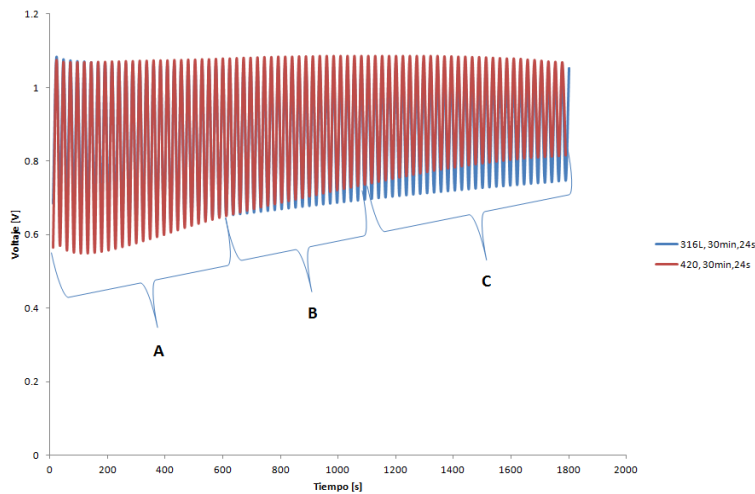
Fuente: Autoras

5. RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS

5.1 CURVAS VOLTAJE –TIEMPO

La figura 20 muestra las curvas voltaje-tiempo que caracterizan el proceso de anodizado mediante corriente pulsante triangular utilizando $i_{m\acute{a}x}=1,5\text{mA/cm}^2$ y $i_{m\acute{i}n}=-0,5\text{mA/cm}^2$ para el acero 316L y para el acero 420 nitrurado $i_{m\acute{a}x}= 1,6\text{mA/cm}^2$ y $i_{m\acute{i}n}= -0,9\text{mA/cm}^2$.

Figura 20. Etapas del proceso de anodizado mediante corriente pulsante triangular en los aceros AISI 316L y AISI 420 nitrurado.



Fuente: Autoras

La zona superior representa las fases anódicas de cada ciclo. Como se puede observar esta zona se mantiene casi constante durante todo el ensayo a un potencial cercano a los 1100 mV (tanto para el 316L como para el 420 nitrurado). Este es el llamado potencial de equilibrio. La zona inferior de la gráfica muestra los picos de potencial en la fase catódica de cada ciclo y es interesante, ya que puede

servir para controlar el proceso de coloración. A estos picos de potencial catódico se les llama “cathodic peak potential (Ecp)”.

Como se puede observar la región catódica contiene 3 zonas que se pueden diferenciar bien. En la zona A, el Ecp se incrementa lentamente con cada ciclo de corriente pulsante, y al llegar a un valor cercano a los 760 mV para el acero 316L y 720 mV para el acero 420 nitrurado, aumenta rápidamente (zona B) donde el acero inoxidable se empieza a colorear.

Finalmente en la zona C, el Ecp tiende a incrementarse con cada ciclo pero más suavemente que en la zona B. En la zona C es donde el color cambia desde marrón a azul y finalmente verde para el acero 316L y en el caso del acero 420 el color va desde amarillo-violeta hasta azul y finalmente un verde-azul.

Las figuras 21 y 22 muestran la influencia del tiempo de anodizado en la formación y crecimiento de la capa de óxido, determinando así el espesor (color) obtenido. A medida que el tiempo aumenta el espesor de la capa se incrementa para el caso del 316L debido a que se tiene una alta concentración de iones. Mientras que para el acero 420 nitrurado, con el aumento del tiempo de anodizado el espesor de la capa se disminuye, esto se debe al efecto de la temperatura sobre la concentración de los iones haciendo que el crecimiento de la película se detenga.

Se observa un comportamiento similar en las gráficas del anodizado en los dos aceros. Para 30 los potenciales catódicos se vuelven más negativos con respecto a los de 10 y 20; ya que es durante el barrido catódico que se da la reducción de cromo (VI) a aniones trivalentes, por lo tanto, la concentración de estos aniones aumenta con el tiempo de electrólisis y origina dicho comportamiento. Entonces, el potencial del electrodo no vuelve al valor inicial y los cambios en la dirección noble se dan con un aumento en el número de ciclos; es decir, a un tiempo más largo.

Figura 21 . Curva voltaje-tiempo del anodizado para el acero 316L a diferentes tiempos de electrolisis con T constante.

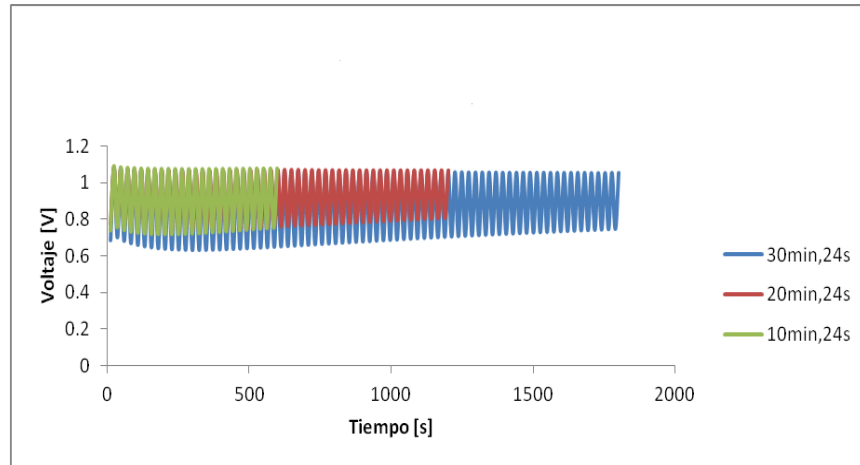
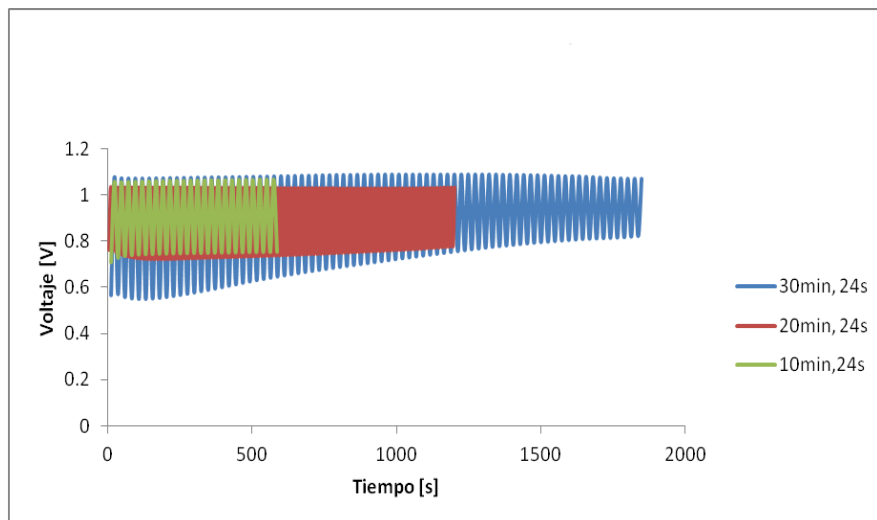


Figura 22. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 420 nitrurado a T constante y diferentes tiempos de electrolisis



Fuente: Autoras

En la figura 23 se observa la evolución del anodizado a un tiempo determinado de 30 minutos variando el T (12, 24 y 36s) ya que este (T) influye en el crecimiento de la capa formada y la uniformidad de la misma, donde la migración se da a pulsos pequeños, es así que para un mismo tiempo y diferentes T se obtiene un color similar pero con una intensidad diferente.

La figura 24 muestra el mismo comportamiento que la figura 23 del anodizado para el acero 316L, cabe mencionar que el rango de voltaje que se obtuvo como respuesta de las corrientes utilizadas para el anodizado del 420 fue menor que en el caso del 316L dando como resultado una diferencia en cuanto al espesor de la película de óxido obtenida y en conjunto con la temperatura llevaron a que los colores del anodizado fueran diferentes en comparación con el anodizado del 316L.

FIGURA 23. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 316L a 30 minutos de electrolisis y diferentes T .

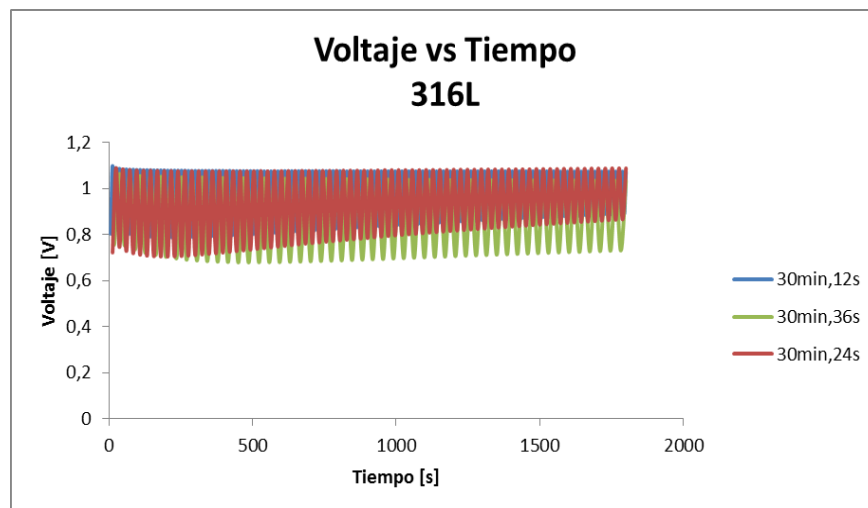
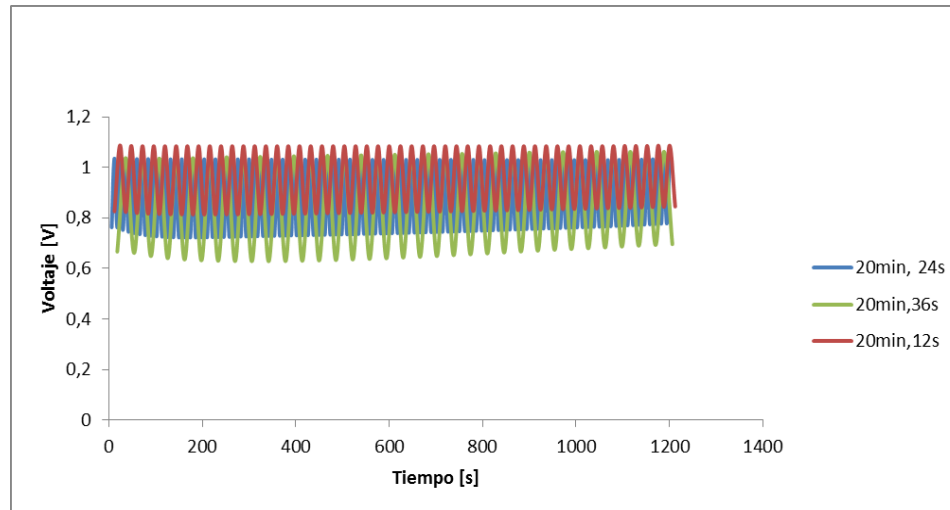


FIGURA 24. Curva voltaje-tiempo para el anodizado del acero 420 nitrurado y anodizado a 30 minutos y diferentes T.



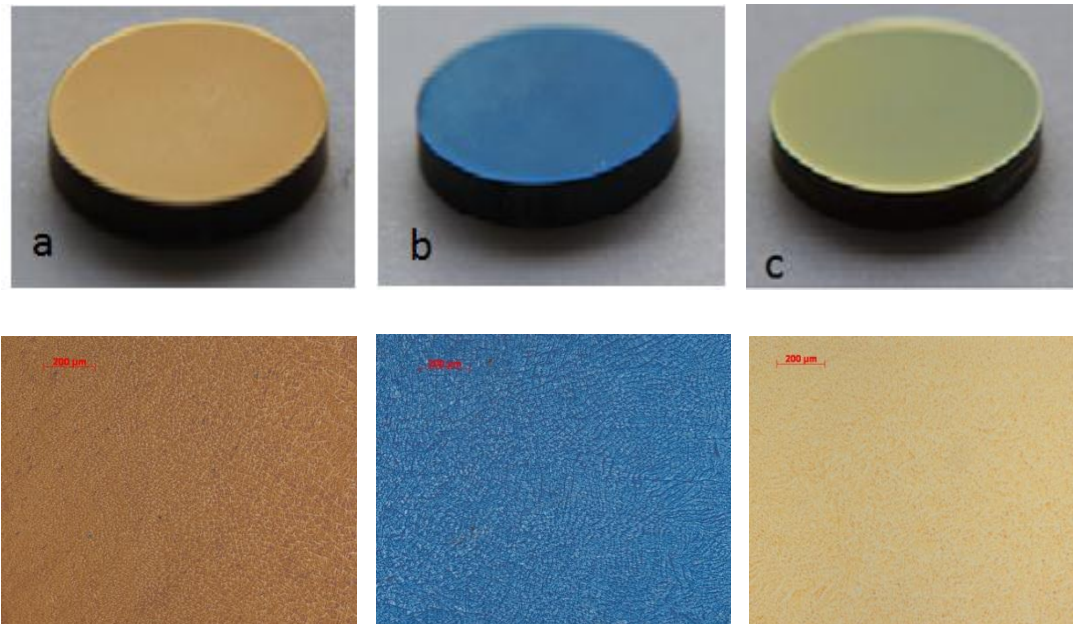
Fuente: Autoras

5.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA

5.2.1 Fotografía y Micrografía. En las figuras 25 y 26 se presentan las fotografías y las micrografías de las superficies anodizadas en los aceros 316L y 420 nitrurado a diferentes tiempos de electrólisis y diferentes T (espaciado entre dos ondas triangulares).

La figura 25 muestra el aspecto superficial y las micrografías del acero AISI 316L anodizado mediante corriente pulsante triangular a temperatura ambiente. Se puede observar los diferentes colores que presenta de acuerdo al tiempo de electrólisis; presentando una coloración homogénea por crecimiento uniforme de la película de óxido de cromo, sin observar ningún tipo de corrosión localizada en la superficie.

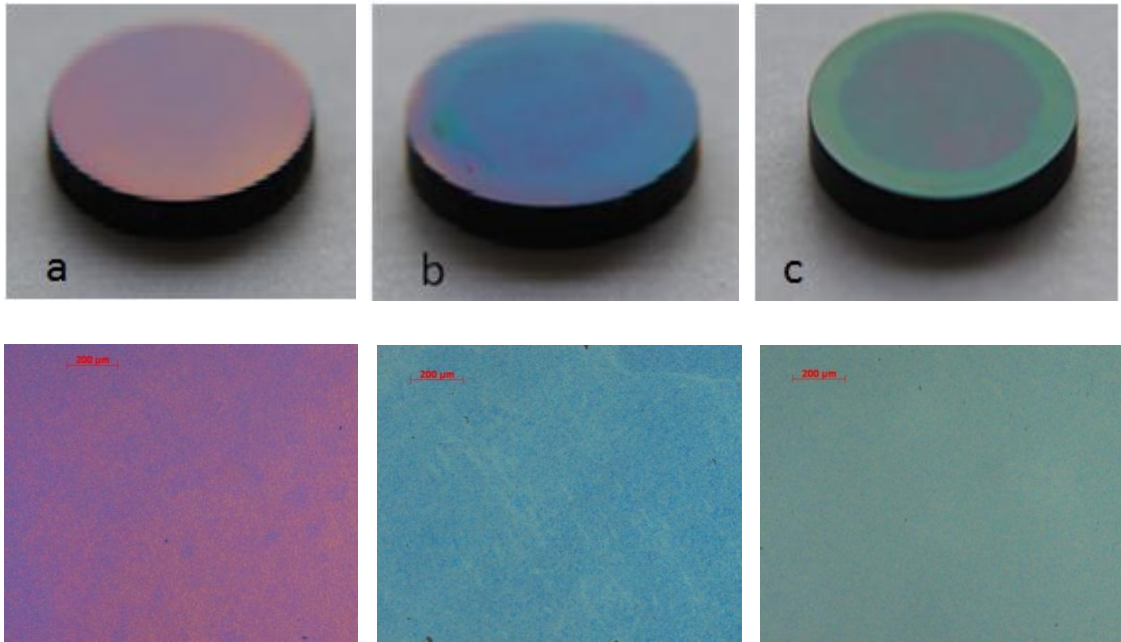
Figura 25. Fotografías y micrografías a 400 aumentos del acero AISI 316L anodizado con corriente triangular en solución $[5M]H_2SO_4 + [2,5M]CrO_3$ a $25^\circ C$: a) 10min, tao 24s; b) 20min, tao 12s y c)30min, tao 36s.



Fuente: Autoras

En la figura 26 se observa la evolución del color con el tiempo de anodizado y con la influencia de la temperatura. Para el caso del acero AISI 420 nitrurado, la coloración no fue homogénea, la formación y crecimiento de la capa de óxido de cromo no fue uniforme, muy posiblemente por el rango de voltaje obtenido como resultado de las corrientes utilizadas y por la influencia del pretratamiento de nitruración, temple y revenido ya que el material presentaba un comportamiento resistivo.

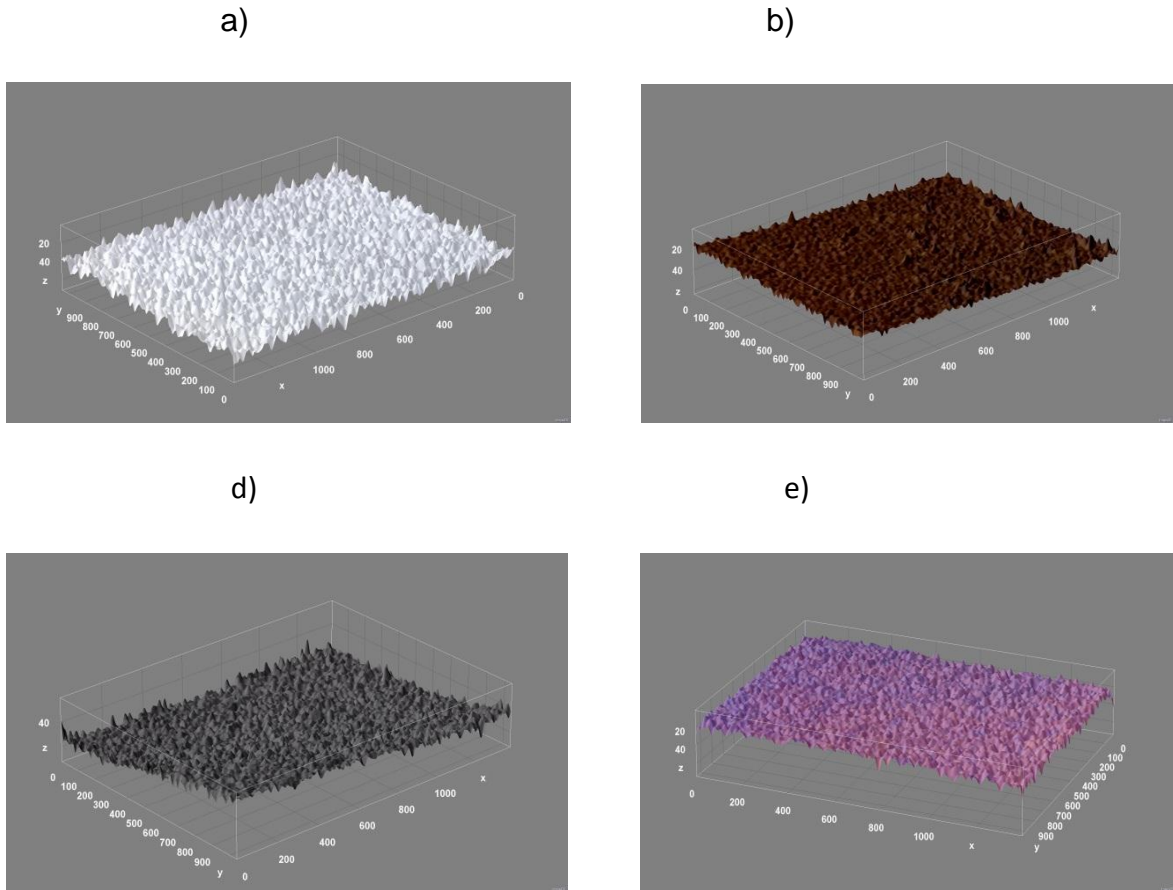
Figura 26. Fotografías y micrográficas a 400 aumentos del acero 420 nitrurado y luego anodizado mediante corriente pulsante triangular a 42°C: a) 10min,24 s; b)20min,12s y c)30min,36s.



Fuente: Autoras

5.2.2 Perfilometría. Se obtuvieron perfiles de rugosidad de los recubrimientos mediante microscopía confocal. En la figura 27 se muestran las superficies de los aceros 316L y del 420 nitrurado sin anodizar y anodizados, observándose que la superficie del sustrato, tanto en el acero 316L como en el 420 nitrurado, presenta depresiones profundas y en mayor cantidad que el anodizado. La superficie de las superficies de las muestras anodizadas presenta una rugosidad menor, picos menos altos y más suaves. Esto es un indicativo de que hubo cambio de morfología en la superficie del acero debido al mecanismo de formación y crecimiento de la capa ya que se presenta formación de óxido seguida de una disolución parcial de este dándose dicho proceso durante todo el tiempo de anodizado.

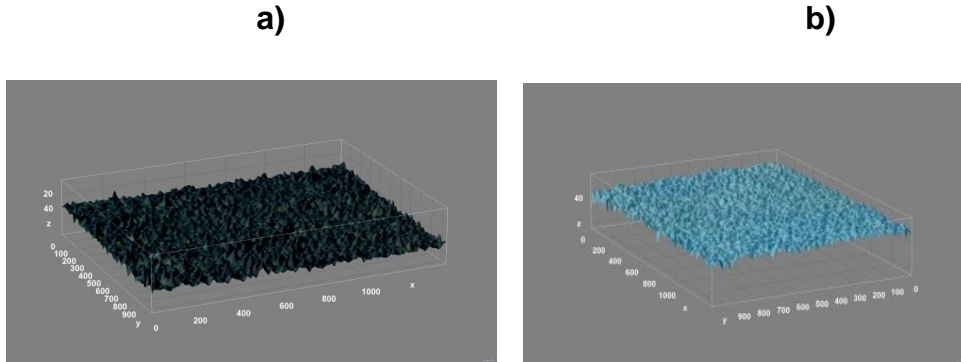
Figura 27. Imágenes 3D de la superficie del acero 316L y del acero 420: a) 316L sin anodizado; b) 316L anodizado; c) 420 nitrurado y d) 420 nitrurado anodizado.



Fuente: Autoras

La figura 28 muestra la topología de la superficie anodizada de los aceros 316L y 420 nitrurado a un tiempo de anodizado de 20 minutos y un T de 12. En las imágenes se observa que las fluctuaciones de la topología de los recubrimientos de óxido de cromo en los dos aceros son similares, su superficie es rugosa presentándose mayor altura de los picos del acero 316L anodizado, mientras que la superficie del acero 420 anodizado presenta menor altura de los picos.

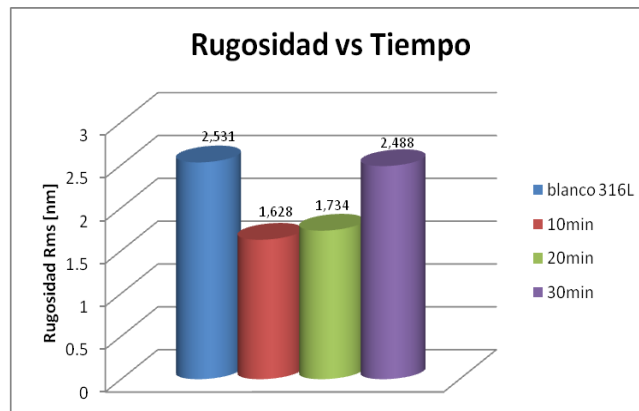
Figura 28. Imágenes 3D de las superficies anodizadas en el acero a) 316L y b) 420 nitrurado.

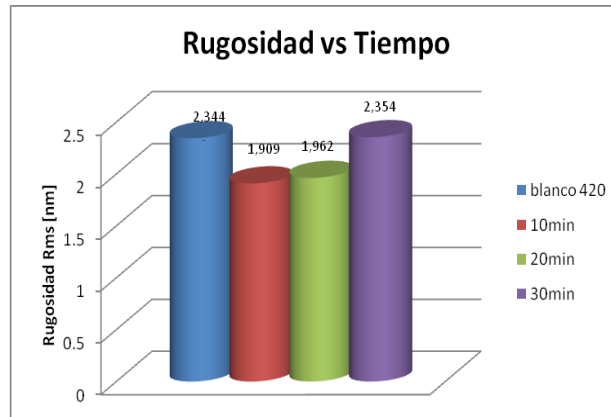


Fuente: Autoras

El anodizado por 10 y 20 minutos, tanto para el acero 316L y 420 presenta una disminución considerable de rugosidad con respecto a la del acero sin anodizar. El tratamiento de anodizado disminuyó la rugosidad de la superficie, sin embargo, se acentúa una diferencia entre la rugosidad de los recubrimientos con respecto a los tiempos de anodizado (figura 29).

Figura 29. Perfil de rugosidad Rms para el acero 316L y para el acero 420 nitrurado.



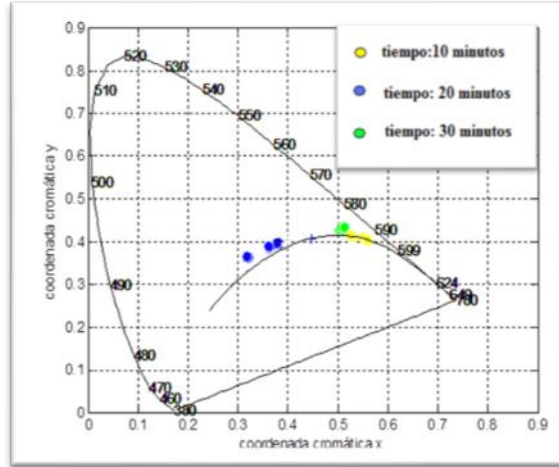


Fuente: Autoras

5.2.3 Caracterización Cromática

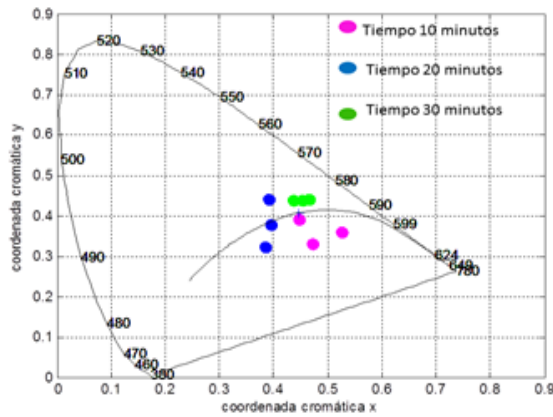
En las figuras 30 y 31 se muestran los diagramas de cromaticidad para los aceros AISI 316L y AISI 420 nitrurado, que permiten caracterizar las superficies luego del anodizado. Esta caracterización se basó en la localización de las coordenadas cromáticas x e y del color obtenido en cada anodizado, para este caso con tiempos de 10, 20 y 30 minutos y a diferentes T . Mediante estos diagramas de cromaticidad se pudo determinar la longitud de onda dominante para cada punto correspondiente a cada muestra. Dicha longitud de onda se determinó mediante la intersección con el locus espectral de la línea recta (línea verde de cada uno de los diagramas) que parte de las coordenadas del iluminante A (simbolizado con una cruz azul dentro de cada una de las curvas del locus plankeano, blanco de referencia) y pasa por las coordenadas cromáticas x e y del color obtenido en el proceso de anodizado (simbolizado como un círculo con un color respectivo, amarillo, azul y verde para el 316L y para el acero 420 violeta, azul y verde).

Figura 30. Diagramas de cromaticidad del acero 316L anodizado a tiempos de 10, 20 y 30 minutos y τ de 12, 24, 36 segundos.



Fuente: Las Autoras/ GOTS

Figura 31. Diagramas de cromaticidad del acero 420 nitrurado anodizado a tiempos de 10, 20 y 30 minutos y T de 12, 24, 36 segundos.



Fuente: Las Autoras/ GOTS

En la tabla 11, se listan varios de los parámetros cromáticos determinados en función del tiempo de anodizado. Cuando se comparan los valores de longitud de

onda dominante obtenida directamente con el espectrofotómetro con aquellos valores obtenidos mediante el diagrama de cromaticidad, se observa que el error en la determinación es mínimo, corroborándose los valores reales de la longitud de onda dominante característica de los colores obtenidos.

Tabla 11. Parametros de caracterización cromática de los anodizados a) 316L y b) 420 a diferentes tiempos.

a. Acero 316L.

Tiempo de anodizado(m)	T (s)	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm) Espectrofotómetro	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm) diagrama de cromaticidad	Color percibido por el ojo humano
10	12	590	593	Dorado
20	24	490	492	Azul
30	36	584	580	Verde

b. Acero 420 nitrurado

Tiempo de anodizado (m)	T (s)	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm) Espectrofotómetro	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm) diagrama de cromaticidad	Color percibido por el ojo humano
10	12	400	390	violeta
20	24	485	492	Azul
30	36	579	580	Verde

Fuente: Autoras

5.2.3.1 Espesor estimado de la capa de óxido

Para el acero AISI 316L y el acero AISI 420 nitrurado, la figura 32 muestra los espectros de reflectancia del acero anodizado por la técnica de corriente triangular a temperatura ambiente para el acero 316L y a temperatura de 42°C para el acero 420 nitrurado. A cada color le corresponde un espectro de reflectancia totalmente diferente con sus correspondientes valores de λ_{\min} y λ_{\max} donde la reflectancia es mínima y máxima respectivamente, donde estos valores permiten estimar el espesor del recubrimiento para cada uno de los anodizados mediante la ecuación (1).

$$D = \frac{\lambda_{\min}}{4n \left(1 - \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}}\right)} \quad (1)$$

Donde:

D: espesor de la capa de óxido.

n: índice refractivo del óxido de cromo. (2.2).

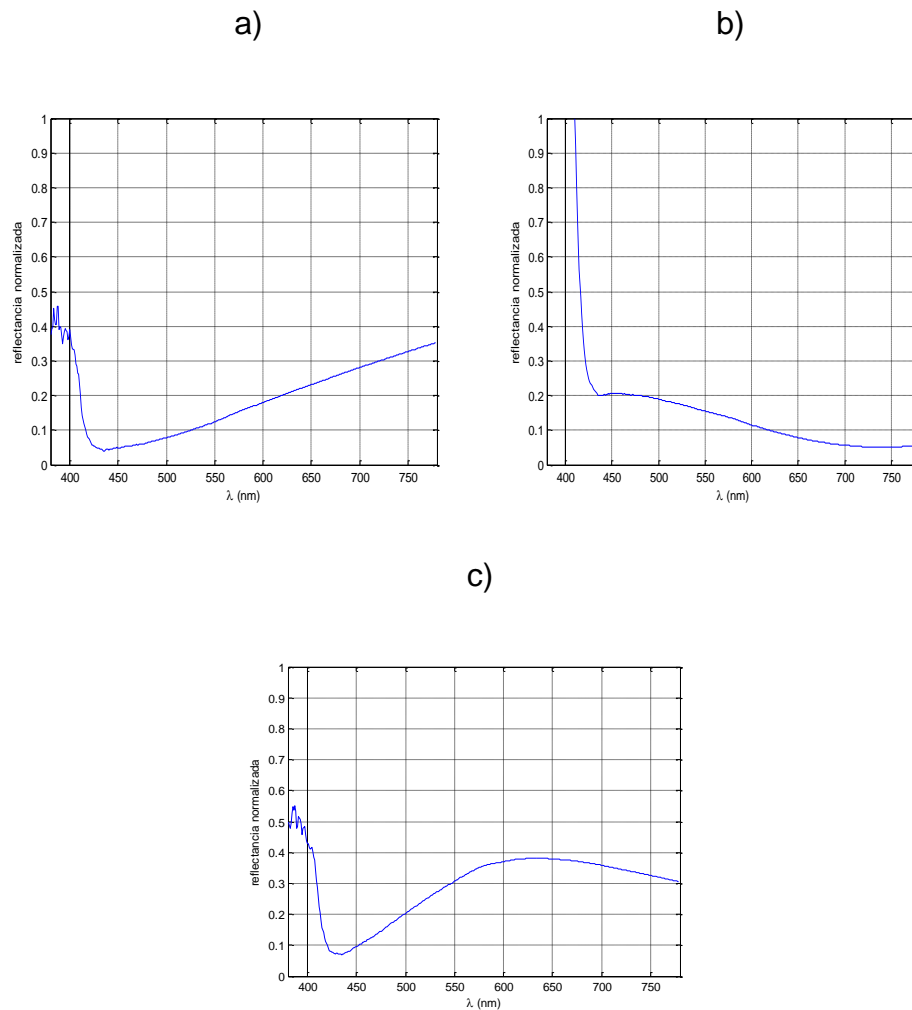
λ_{\min} : valor de la longitud de onda donde ocurre la mínima reflexión de la luz de la probeta anodizada en la esfera integradora.

λ_{\max} : valor de la longitud de onda donde ocurre la máxima reflexión de la luz de la probeta anodizada en la esfera integradora.

Como se puede observar en las figuras 32 y 33 cada espectro muestra una serie de picos, identificados convencionalmente como *ruido* de calibración, y que no son tenidos en cuenta en el análisis del espectro. De este modo, la parte del análisis de todos los espectros inicia en un valor de longitud de onda de 430 nm.

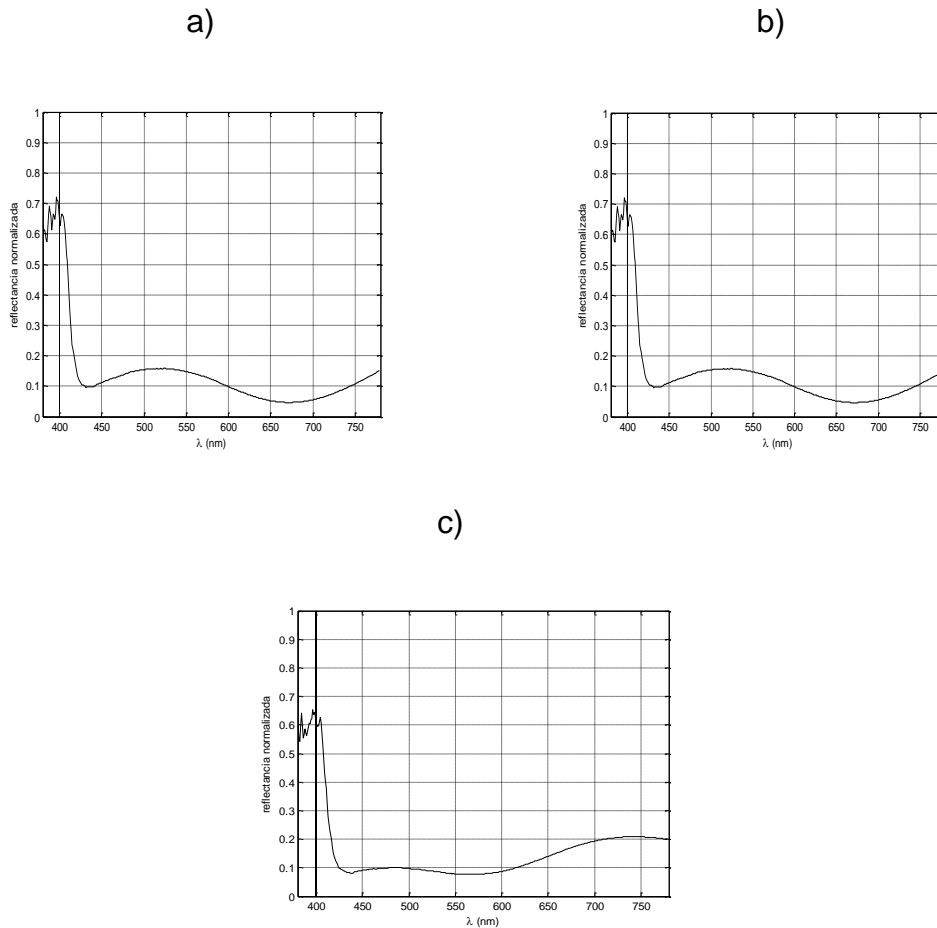
A partir de este valor se determinan los valores de longitud de onda para los cuales la reflectancia es mínima y máxima. En la tabla 12 se listan los correspondientes valores de λ mín y λ máx así como el espesor estimado de la capa de óxido de cromo.

Figura 32. Espectros de reflectancia para el acero AISI 316L anodizado a temperatura ambiente . a) 10 minutos, 24 segundos b) 20 minutos, 24 segundos c) 30 minutos, 24 segundos.



Fuente: Autoras

Figura 33. Espectros de reflectancia para el acero AISI 420 nitrurado y anodizado a 42°C . a) 10 minutos, 24 segundos b) 20 minutos, 24 segundos c) 30 minutos, 24 segundos.



Fuente: Autoras

Los espesores estimados de las capas anódicas en los dos aceros muestran un comportamiento decreciente, similar respecto a los T utilizados. Mientras que el comportamiento respecto al tiempo de anodizado difiere en los dos aceros ya que para el acero 316L aumenta de forma lineal como se esperaría según lo reportado en la bibliografía y para el acero 420 el espesor tiende a disminuir con el tiempo de anodizado influenciado por la temperatura y por la estructura metalográfica del

acero (tabla 12) porque en tiempos prolongados de exposición la concentración de la solución disminuye y por tanto el crecimiento de la capa se detiene.

Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango de espesores obtenidos por esta técnica de caracterización en anodizados de aceros inoxidable por medio de corriente triangular en investigaciones anteriores [15].

Tabla 12. Datos del cálculo de espesores estimados de la capa de óxido de cromo del acero AISI 316L y AISI 420 nitrurado a diferentes tiempos de electrólisis y variando el T (espaciado entre dos ondas triangulares).

Tiempo de anodizado (m)	T (s)	420 Espesor óxido (nm)	316L Espesor óxido (nm)
10	12	278,282	113,76
	24	273,030	112,6
	36	211,956	110,86
20	12	295,454	145,65
	24	288,230	139,05
	36	257,045	127,84
30	12	134,384	156,94
	24	123,333	151,82
	36	114,705	148,91

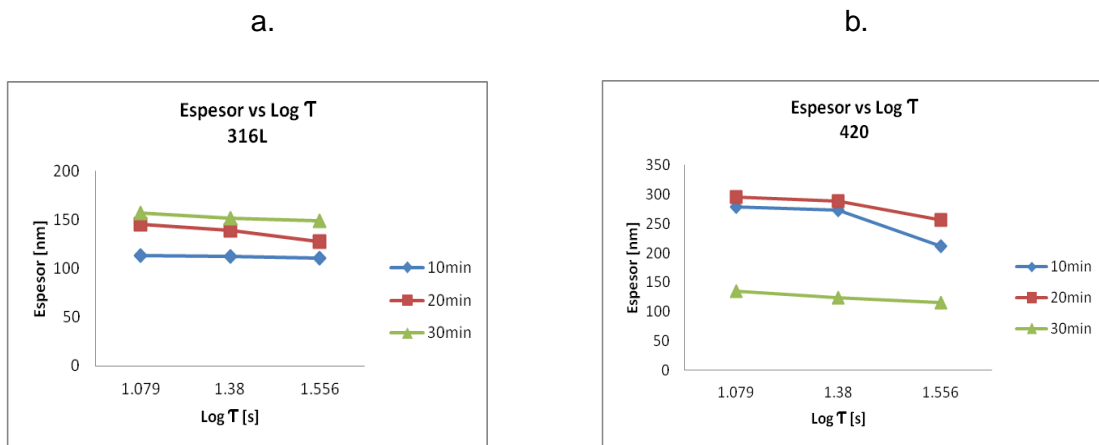
Fuente: Autoras

La dependencia lineal del espesor de la película con el Log del espaciado entre dos ondas triangulares (T) indica que la coloración del acero se puede controlar

cambiando el (T) para un tiempo de electrólisis constante; observando la gráfica se nota que a medida que el T aumenta el espesor disminuye ya que la migración se da a pulsos cortos; donde el proceso formación-disolución se da más uniforme.

El espesor de la película de óxido es mayor para (T) de 12 segundos. Para valores mayores, la película de óxido presenta menor espesor, posiblemente debido a que el tiempo requerido para que tenga lugar el proceso anódico y catódico es excesivo, ya que el barrido es demasiado lento y la fracción significativa de iones producidos, se aleja por difusión de la superficie del electrodo y para periodos inferiores el barrido es demasiado rápido y por tanto la cantidad de iones producida es pequeña.

Figura 34. Influencia del (T) en el espesor de la capa de óxido en los anodizados del acero: a) 316L y b) 420 nitrurado.

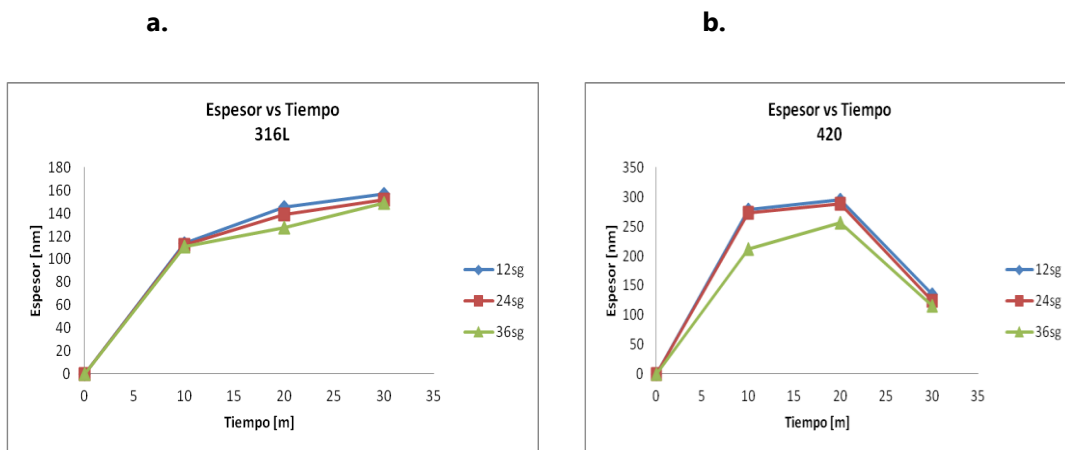


Fuente: Autoras

El espesor de la película de óxido formada en el acero aumenta linealmente con el tiempo de electrólisis para el acero 316L, este aumento es válido independientemente de la concentración del ácido, de la temperatura y del espaciado entre dos ondas triangulares. Para el acero 420 a tiempos cortos de

anodizado el espesor tiende a aumentar pero para tiempos de 30 minutos el espesor disminuye muy posiblemente debido a una disolución parcial de la capa en circunstancias tan fuertemente oxidantes y con la temperatura.

Figura 35. Influencia del tiempo de anodizado en el espesor de la capa de óxido para: a) 316L y b) 420.



Fuente: Autoras

5.2.4 Morfología y Composición Química.

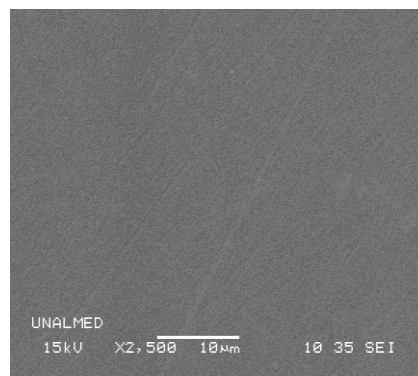
La figura 36 muestra el anodizado durante 10 y 20 minutos donde se producen cambios en la estructura de la superficie del acero, no se definen los límites de grano de la austenita. Una posible explicación de estos cambios es que los límites de grano se someten a disolución anódica y que los granos de austenita actúan como centros activos donde la reacción catódica se lleva a cabo; resultando en la formación y crecimiento de una capa de óxido compacta y uniforme.

Además el recubrimiento tiene un carácter más homogéneo ya que en cada ciclo se produce oxidación del metal y reducción del cromo de la solución.

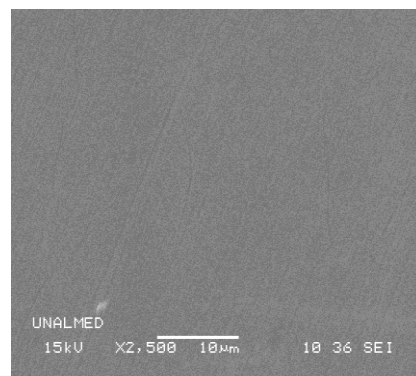
En la figura 36c la morfología refleja la estructura de grano subyacente del sustrato metálico, se definen muy bien los límites de grano de la austenita, lo que implica que estos son fácilmente revelados por la solución de anodizado. Como se puede observar la capa de óxido de cromo presenta diferencia en tamaño de los granos, haciendo muy posiblemente que la capa de óxido crezca con diferentes espesores en los granos.

Figura 36. Micrografías de SEM. Morfología del acero 316L anodizado en H_2SO_4 + CrO_3 a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.

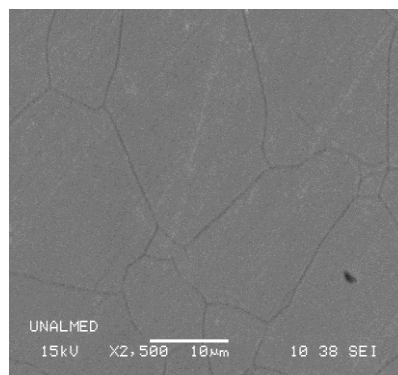
a.



b.



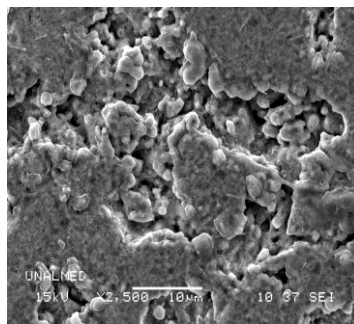
c.



Fuente: Autoras

En la figura 37 se muestra la morfología de la superficie nitrurada del acero 420, se observa una estructura porosa y poco homogénea. Como resultado de la nitruración el acero adquiere mayor dureza y un incremento en la resistencia a la corrosión debido a la capa nitrurada que se forma en su superficie.

Figura 37. Micrografía SEM. Morfología del acero 420 nitrurado utilizado para el anodizado con corriente triangular.



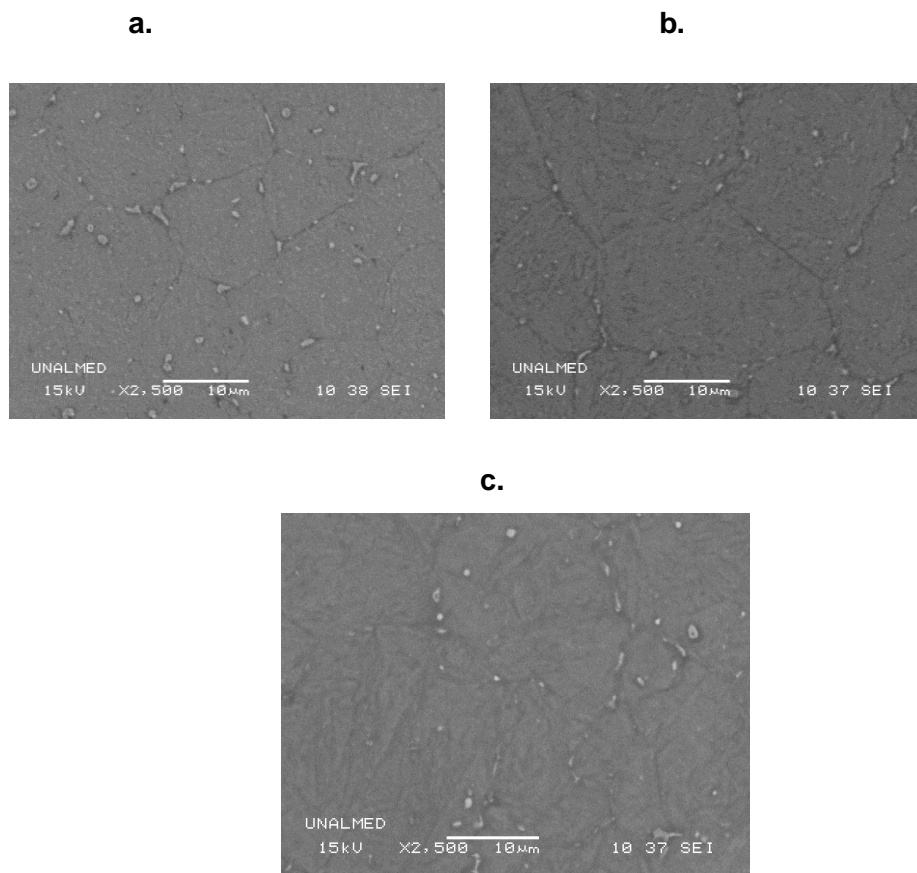
Fuente: Autoras

En las figuras 38a y 38b se observan los límites de grano de la martensita al igual que las agujas de esta bien definidas, además se presenta que para un tiempo de anodizado de 10 minutos los granos de martensita son menos uniformes en su tamaño comparándolos con los granos mostrados en la figura 36b donde se ve un tamaño de grano uniforme lo que conlleva a que no se presenten diferencias de espesor de la capa en los granos.

La figura 38c muestra una morfología donde los límites de grano de la martensita y las agujas de esta no se definen muy bien, tal cambio puede ser atribuido a un crecimiento uniforme de la capa de óxido de cromo y al tiempo de anodizado. También se observa en las tres figuras la presencia de relieves en los límites de grano y entre las agujas de la martensita.

Cabe mencionar que la película formada por corriente triangular pulsante en los anodizados es delgada y compacta debido al alternante campo eléctrico. La película pasiva por corriente triangular conlleva a disolución cíclica y deposición presentando una superficie más suave.

Figura 38. Micrografías de SEM. Morfología del acero 420 nitrurado y anodizado en $H_2SO_4 + CrO_3$ a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.



Fuente: Autoras

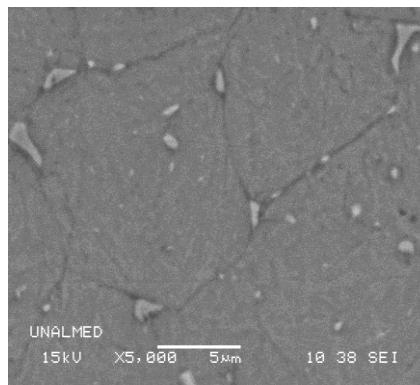
Como se observa en la figura 39 la presencia de precipitados en los límites de grano y en los límites de las agujas de la martensita, se debe mencionar que al ser las agujas de la martensita anódicas, el límite de estas es catódico y el límite de grano es catódico se presenta una evolución de oxígeno (zona blanca) y una

evolución de hidrógeno (zona oscura); por tanto los productos precipitados se dieron por reducción y se ubican en la zona catódica presentando alto relieve.

Los precipitados que vienen de la formación de productos se dan por reacción de una semicelda ánodo-cátodo en los límites de grano donde como ya se mencionó anteriormente se da la evolución de hidrogeno y oxígeno, hay mayor cantidad de material formándose y es posible que venga del cromato de la solución.

Microscópicamente al sacar Cr en forma estable, y que el producto se deposite en los límites de grano que tienen un bajo nivel energético esto se traduce en protección tanto por el engrosamiento de la capa de óxido como por la naturaleza y la microestructura del óxido.

Figura 39. Precipitados en los límites de grano de la martensita.



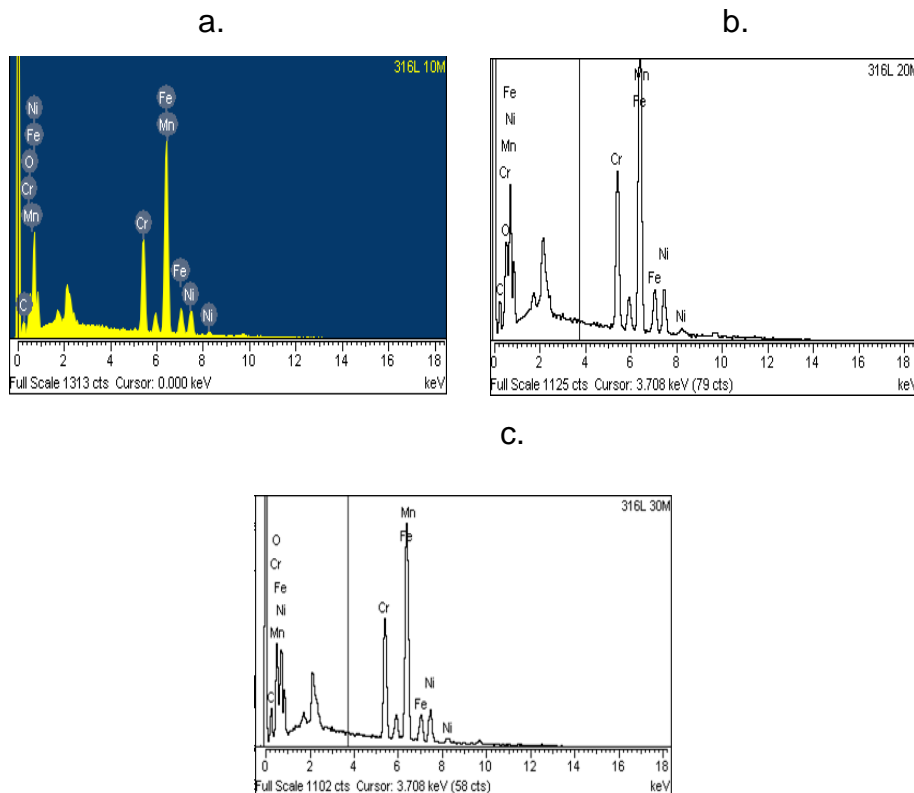
Fuente: Autoras

En la figura 40, se muestran espectros de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS) de la superficie de los anodizados en el acero 316L. Los espectros presentan cantidades de Cr, Ni, Fe, Mn en los anodizados. Termodinámicamente estos elementos pueden estar presentes y crecen de acuerdo a varios factores, entre ellos: el que energéticamente sea más activo y el que tenga más composición, en este caso el Cr. Es decir, pueden presentarse óxidos de hierro,

de níquel, de manganeso y de cromo y en este estrato se pueden formar, pero el óxido de cromo (Cr_2O_3) es el que tiende a ser más estable y por lo tanto se ubica en la superficie; es por eso que en el proceso de anodizado el que tiende a ser más estable y va a estar en equilibrio con la solución y con el aire.

Cabe mencionar que los espectros nos muestran un análisis elemental de las especies que están presentes en la superficie del metal, pero no la cantidad ni los elementos que pertenecen al recubrimiento como tal. Para determinar la composición química de las capas anódicas se deberá utilizar una técnica más fina que pueda analizar películas bastantes delgadas.

Figura 40. Espectros de EDS para los anodizados del acero 316L. a) 10 minutos, b) 20 minutos y c) 30 minutos.

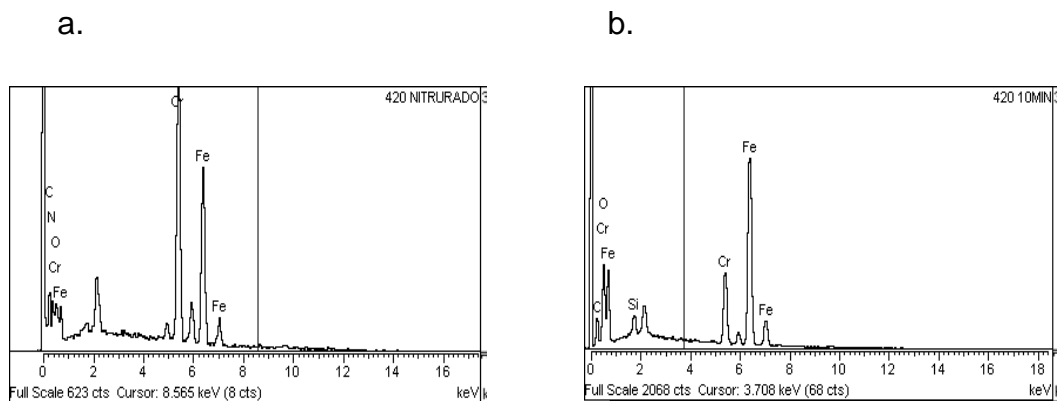


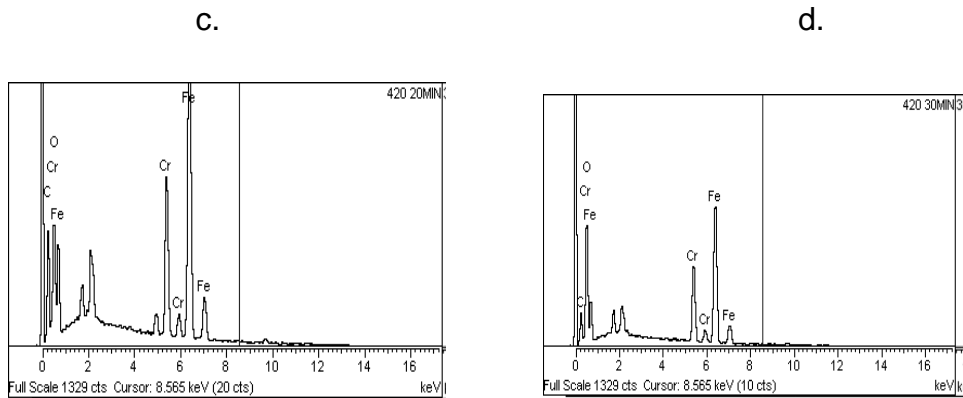
Fuente: Autoras

En los espectros de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) de la superficie anodizada en el acero 420 nitrurado se observa la presencia de Cr, Fe y O. Cabe mencionar que se parte de una superficie enriquecida en nitrógeno, producto de una nitruración gaseosa a alta temperatura realizada al acero 420 y cuya composición de la película protectora está compuesta por un alto porcentaje de nitrógeno y cromo. Como se había mencionado anteriormente, es posible que termodinámicamente se dé la formación de varios óxidos en la superficie de este acero. También es probable que, como resultado de la disolución anódica, una gran cantidad de hierro eliminado del sustrato permanezca suspendido o precipitado en la solución de ácido, lo que, desafortunadamente, reduce la eficiencia del proceso de anodizado.

Se observa que la capa de óxido en su composición no presentó elementos como Ni, Mn como si se nota en la capa de óxido formada en el acero 316L, sin embargo se presenta un porcentaje insignificante de Si, el cual puede ser atribuido a la presencia de trazas en el ácido crómico utilizado en la solución de anodizado.

Figura 41. Espectro de EDS para los anodizados del acero 420. a) nitrurado, b) 10 minutos, c) 20 minutos y d) 30 minutos.

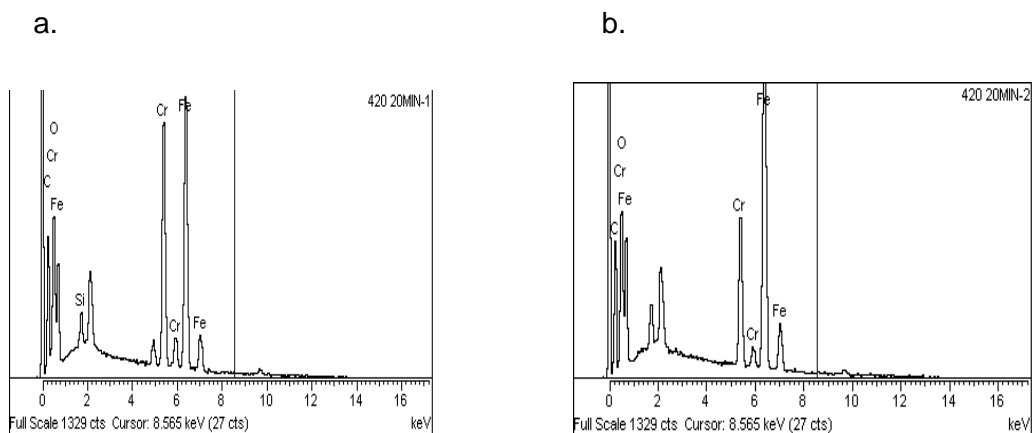




Fuente: Autoras

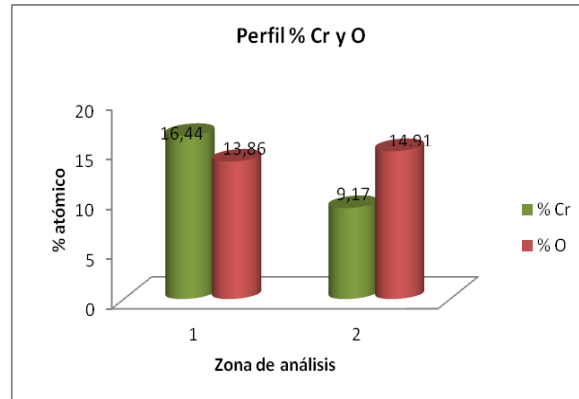
En las figuras 42 y 43 se muestran los espectros de Espectroscopía de Energía Dispersa (EDS) y el perfil de porcentaje de cromo y oxígeno, observándose la presencia de un alto contenido de Cr en los límites de grano de la martensita comparado con el contenido de Cr presente en el grano. Se presenta un enriquecimiento de cromo en el límite de grano ocasionado por los precipitados de formación de productos dados como consecuencia de la semicelda ánodo-cátodo presente en el límite de grano.

Figura 42. Espectros de EDS de los precipitados presentes en el anodizado del acero 420 nitrurado. a) Límite de grano y b) grano



Fuente: Autoras

Figura 43. Perfil de %Cr y O para el precipitado presente en: 1) el límite de grano y 2) en el grano de la martensita en el anodizado del acero 420.



Fuente: Autoras

5.3 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA DE LA CAPA DE ÓXIDO POR EIE

En las Figuras 44, 45, 46, 47,48, y 49 por medio de los diagramas de Bode y de Nyquist, se presenta el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros 316L y 420 nitrurado, el análisis se realizó a las probetas que fueron sometidas al proceso de anodizado en solución de $H_2SO_4 + CrO_3$ con variaciones del tiempo de anodizado y el espaciado entre dos ondas triangulares constante.

5.3.1 Diagramas de Bode.

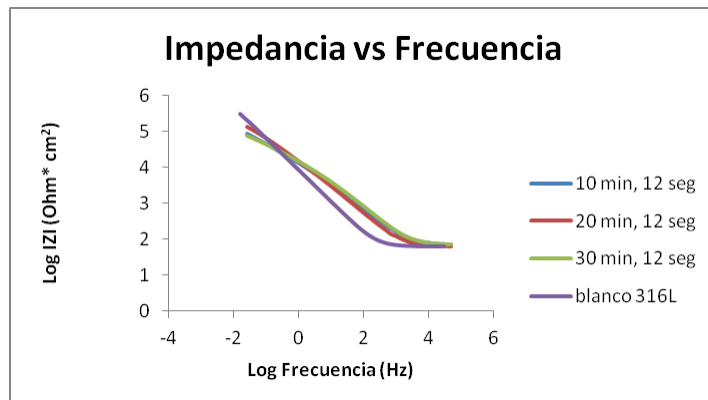
En la figura 44 se observa que la respuesta de impedancia antes y después del proceso de anodizado es capacitivo para todos los espectros del acero 316L. Tanto el acero sin anodizar como los anodizados presentan dos constantes de

tiempo; es decir, dos valores diferentes de pendiente en la curva, esto significa que la superficie tiene dos tipos distintos de comportamiento, en respuesta a las frecuencias altas y bajas.

La Figura 45 representa para la capa de óxido formada sobre el acero 316L la variación de la impedancia y el ángulo de fase en función de la frecuencia. Al espectro del recubrimiento que no fue sometido a anodizado (blanco) le corresponde el mayor ángulo de fase, este valor es propio de elementos capacitivos. Mientras que los recubrimientos que fueron sometidos a anodizado presentan menores ángulos de fase, lo que explica que la interfaz electrolito-recubrimiento está actuando de forma menos capacitiva. Dado que el ángulo de fase máximo observado en cada una de las curvas experimentales es diferente de -45° , se puede decir que el proceso no es controlado por difusión.

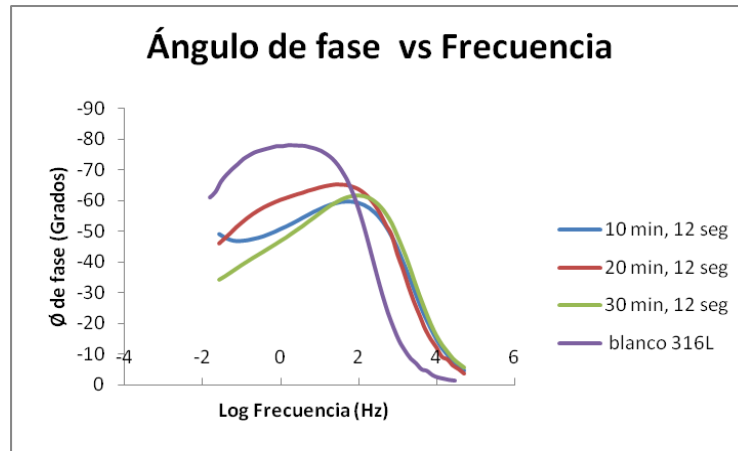
A frecuencias bajas, para el acero sometido al proceso de anodizado a tiempos de 20 y 30 minutos se presenta una disminución en el ángulo de fase hasta valores resistivos, que están relacionados con la resistencia a la transferencia de carga del seno de la aleación.

Figura 44. Diagramas de Bode. IZI vs Frecuencia.



Fuente: Autoras

Figura 45. Diagrama de Bode: Angulo de Fase y IZI para el anodizado del 316L.



Fuente: Autoras

En las figuras 46 y 47 se observan los diagramas de bode para los anodizados del acero 420 para tiempos de 10 y 20 minutos, presentando un comportamiento similar, se observa la presencia de tres constantes de tiempo, por lo tanto, se puede decir que el recubrimiento presenta tres comportamientos diferentes a altas y bajas frecuencias, además presenta a bajas frecuencias difusión en corto tiempo. Para el tiempo de 30 minutos el comportamiento es similar al del anodizado del 316L, presentando dos constantes de tiempo, siendo el sistema capacitivo.

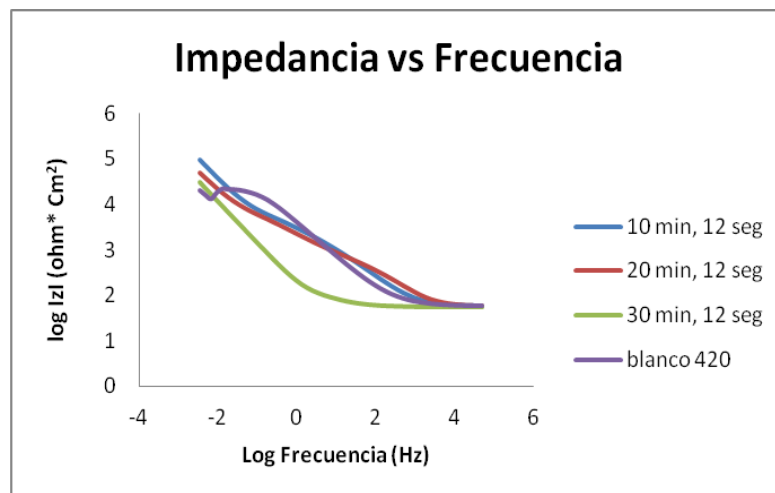
De acuerdo al diagrama de ángulo vs frecuencia el acero 420 sin anodizar presenta un ángulo de fase grande y por lo tanto su comportamiento es altamente capacitivo, por otro lado, los anodizados de 10 y 20 minutos disminuyen su ángulo de fase hasta el punto que a altas frecuencias el sistema es resistivo y para bajas frecuencias se vuelve capacitivo pero con la presencia de difusión en un tiempo corto.

La presencia de convoluciones en los anodizados de 10 y 20 minutos para el acero 420 pueden ser atribuidas a la naturaleza de la solución o al carácter galvánico de la superficie; debido al carácter galvánico el pH se baja ya que se promueve una reacción catódica donde se da la evolución o reducción del oxígeno

y entran a actuar los OH^- y por tanto se incrementa la transferencia de masa mostrando una cierta inestabilidad del sistema y ángulo de fase bajos.

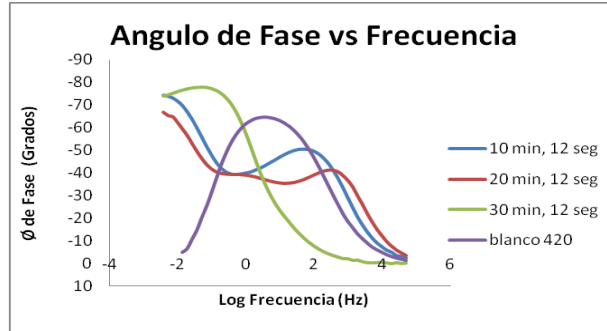
En los anodizados en general del acero 420 se presenta una alta impedancia. Se observa que a bajas frecuencias el valor del ángulo de fase para el acero 420 anodizado es aproximadamente -65° . Sin embargo al aumentar la frecuencia el ángulo va disminuyendo pasando a un valor de -36° en medias frecuencias hasta un valor aproximado de -10° en altas frecuencias asemejándose este sistema a un tener un sistema capacitivo el cual se atribuye a la presencia de la película pasiva formada en la superficie.

Figura 46. Diagramas de Bode. IZI vs Frecuencia para el acero 420 anodizado.



Fuente: Autoras

Figura 47. Diagrama de Bode: Angulo de Fase y IZI para el anodizado del 420.



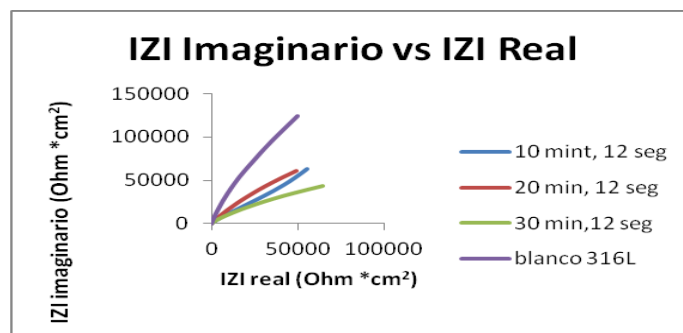
Fuente: Autoras

5.3.2 Diagramas de Nyquist

Con base a la figuras 48 y 49 , se puede analizar que los valores de la impedancia (diámetro de los domos) disminuyen con respecto a los tiempos de anodizado. Esto hace suponer que a mayor tiempo de anodizado, las propiedades eléctricas de la película de óxido formada, disminuyen presentando menos resistencia a la transferencia de carga, y así un aumento de la velocidad de corrosión.

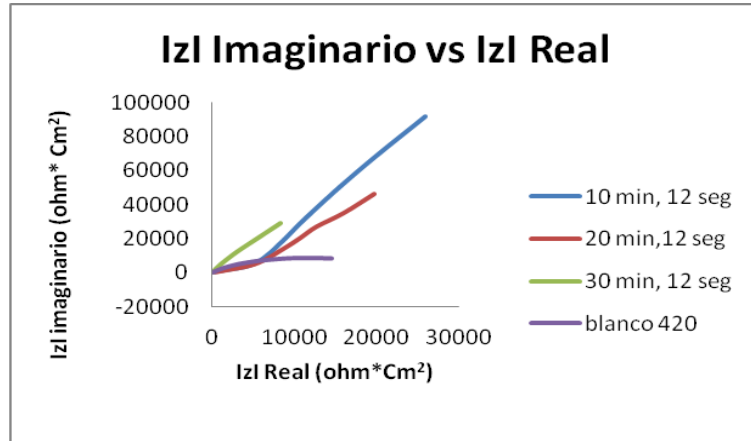
Por el diámetro de los arcos en los espectros de Nyquist, se observa que el recubrimiento en el acero 316L es más compacto que en el acero 420 (Anexo C).

Figura 48. Diagrama de Nyquist anodizados 316L.



Fuente: Autoras

Figura 49. Diagrama de Nyquist anodizados 420 nitrurado.

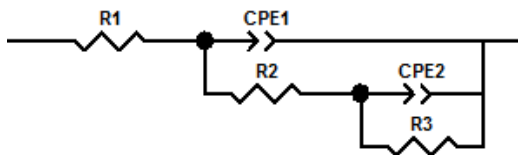


Fuente: Autoras

5.3.3 Circuitos Equivalentes

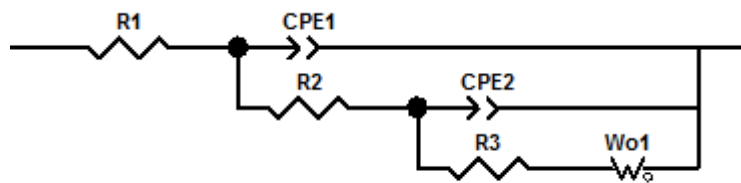
Los valores para cada uno de los elementos constituyentes de los circuitos modelos, se calcularon a partir de los datos experimentales y luego fueron simulados por medio del software ZView 3.1c. Se propuso un modelo de circuito equivalente para ajustar los resultados obtenidos del análisis de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos representan el comportamiento electroquímico de los recubrimientos obtenidos en los aceros 316L y 420. En las figuras 50 y 51 se muestran los circuitos que simulan el comportamiento de los recubrimientos, en el circuito cada constante de tiempo representa un sistema RC.

Figura 50. Circuito eléctrico equivalente modelo para el anodizado 316L y 420 nitrurado.



- R1: Resistencia del electrolito.
- CP1 y R2: Capacitancia asociada al recubrimiento de óxido de cromo y su respectiva resistencia a la transferencia de carga del proceso de oxidación, en contacto con el electrolito.
- CPE2 y R3: La capacitancia de la interfaz recubrimiento y la aleación y su respectiva resistencia a la transferencia de carga desde el recubrimiento al metal base.

Figura 51. Circuito eléctrico equivalente para el acero 420 nitrurado y anodizado.



- R1: Resistencia del electrolito.
- CPE1 y R2: Capacitancia asociada al recubrimiento de óxido de cromo y su respectiva resistencia a la transferencia de carga del proceso de oxidación, en contacto con el electrolito.
- CPE2 y R3: La capacitancia de la interfaz recubrimiento y la aleación 420 nitrurado y su respectiva resistencia a la transferencia de carga desde el recubrimiento al metal base.
- W1: Impedancia de Warburg que define la difusión de especies en el metal en un intervalo de tiempo corto.

En el anexo D se muestran los circuitos equivalentes con sus valores ajustados de las pruebas de impedancia obtenidos experimentalmente.

A continuación se describe la ecuación utilizada para la determinación del espesor de capas utilizando los resultados del ensayo de EIE:

$$C = \varepsilon * \varepsilon_0 * A / d$$

Donde:

ε_0 (permisividad en el vacío) = 8.85E-14 F/cm

ε Cr₂O₃ (cte. de permisividad de la cromita) = 42

C= Capacitancia

A= Área

d= Espesor de la Capa

Tabla 13. Valores de espesor y Rp obtenidos por EIE para los anodizados.

ACERO 420 Nitrurado y anodizado				ACERO 316L			
Blanco 420 nitrurado		Espesor (nm)	Rp (ohm)	Blanco 316L		Espesor (nm)	Rp (ohm)
		110,25	10350			101,13	19701,5
Tiempo (m)	Tao (s)	Espesor (nm)	Rp (ohm)	Tiempo (m)	Tao (s)	Espesor (nm)	Rp (ohm)
10	12	276,320	11165,3	10	12	108,34	12878,4
	24	265,51	11032,1		24	105,12	11810
	36	221,32	9824,6		36	103,38	11506,9
	12	293,37	15930		12	142,35	13141

20	24	285,45	14805	20	24	136,05	12873,6
	36	255,66	12966,8		36	127,36	12516,6
30	12	132,83	11064,2	30	12	154,52	17768
	24	121,34	9946,61		24	150,30	14023,7
	36	112,50	9391,08		36	149,45	11247,7

Fuente: Autoras

Los datos de la tabla 13 muestran que el electrolito $[5M] H_2SO_4 + [2,5M]CrO_3$ a un pH de 3 proporciona los mejores resultados para el anodizado de acero inoxidable AISI 420 nitrurado, ya que se obtienen los mayores valores de resistencia a la polarización en comparación con el acero sin anodizar, este aumento en la resistencia a la polarización puede ser atribuido a la obtención de mayores espesores de anodizado y una capa compacta, lo cual implica una barrera física que dificulta la difusión de los iones de la solución simulada a la interfase metálica. Mientras que la resistencia a la polarización en el acero AISI 316L es menor con respecto al blanco (acero sin anodizar).

Dado la similitud en los valores de espesor obtenidos mediante la caracterización cromática y el ensayo de EIE nos lleva a concluir que la capa formada es compacta, adherente y delgada.

Comparando la resistencia a la polarización en los anodizados de los dos aceros se encuentra que el acero 316L tiene valores más altos de resistencia independientemente del valor del blanco y es consecuente con el valor de $[E_{prot} - E_{corr}]$ obtenido para el anodizado del acero 316L ya que presenta un mayor delta de potencial libre de corrosión localizada; es decir, el anodizado brinda una buena resistencia a la corrosión siendo esta independiente del espesor ya que los

valores de espesor obtenidos en el acero 316L son menores respecto a los del 420 y se puede inferir que tal comportamiento se debe a que la capa de óxido formada sobre el acero 316L es más compacta y adherente.

Claro está, que en el caso del acero 420 también se encuentran valores altos de resistencia a la polarización aunque menores que en el 316L, esto puede ser atribuido a que la capa formada en el acero 420 es más gruesa pero menos adherente y menos compacta que la del acero 316L.

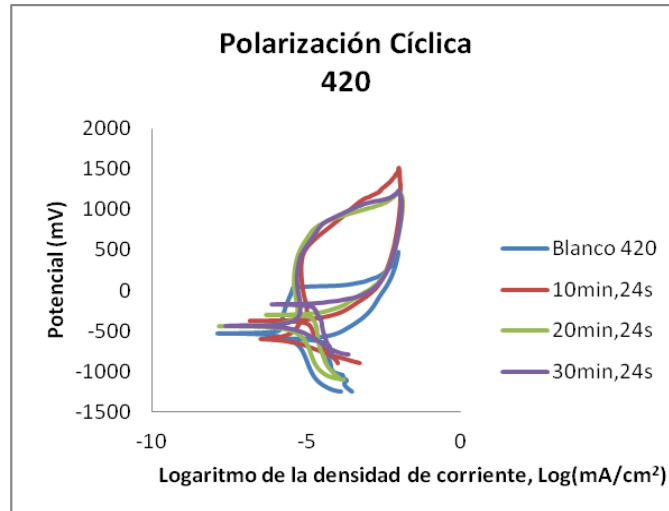
A pesar de las situaciones anteriores, se puede inferir que el tratamiento de anodizado brinda buena resistencia a la corrosión independientemente del espesor de la capa formada; además hay que tener en cuenta que se parte de microestructuras diferentes y el comportamiento frente al tratamiento de anodizado y a la resistencia a la corrosión van a ser diferentes.

5.4 POLARIZACIÓN CÍCLICA

Se evaluaron los anodizados en fluido simulado Ringer's de pH 7.5 preparado según la norma ASTM F2129-08, para simular las condiciones a las que será expuesto el material, y representativamente, de los iones cloruro, conocidos como especies agresivas y responsables de la corrosión por picado en metales y aleaciones. Los resultados obtenidos en las curvas de polarización cíclica pueden ser discutidos con respecto a los cambios en la susceptibilidad a la corrosión.

La figura 52 muestran las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable AISI 420 sin anodizar y anodizado a diferentes tiempos de anodizado (10, 20 y 30 minutos) y taos (24 segundos).

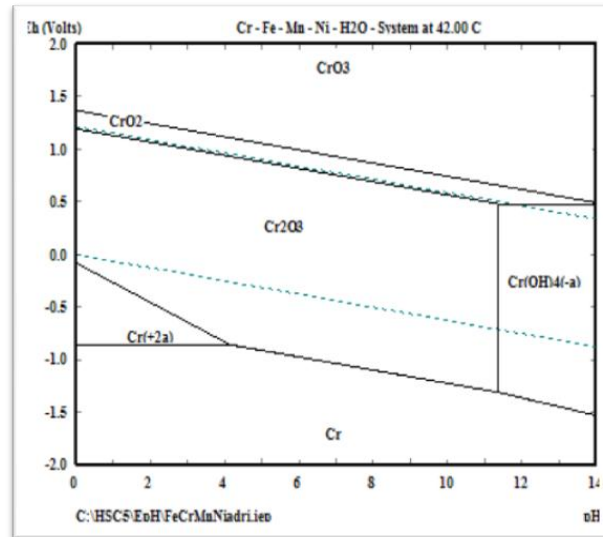
Figura 52. Polarización cíclica de los anodizados del acero AISI 420 a diferentes tiempos de anodizado y tao constante.



La presencia de un amplio lazo de histéresis indica una nucleación y crecimiento de picaduras en las muestras anodizadas, pero desde el punto de vista termodinámico los potenciales más nobles a nivel general los presenta el acero anodizado (exceptuando, los casos de 10min,12s; 10min,24s y 20min,36s ver anexo), lo que indica el efecto favorable del tratamiento ya que el potencial de corrosión más noble lleva a que el acero sea más resistente a la corrosión, además se puede intuir que dicho comportamiento se debe a que la capa formada tiene mayor adherencia y homogeneidad. Es de destacar que para el acero inoxidable anodizado, el potencial de corrosión (E_{corr}) se desplazó hacia un valor más positivo de -533 mV (acero sin anodizar) a -435,5 mV (anodizados).

Como se aprecia en la figura 54, cuando ocurre el picado en la probeta anodizada, esta se protege lo que no pasa en el acero sin anodizar blanco debido a que el óxido formado es estable a las condiciones de pH del electrolito de anodizado $H_2SO_4 + CrO_3$ como se puede observar en el diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H₂O a 42°C (figura 53).

Figura 53. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cr-H₂O a 42°C.



Fuente: Autoras

Los resultados de $[E_{pic} - E_{corr}]$ de la tabla 14, muestran que las películas crecidas en el acero inoxidable 420 presentan un mayor rango de potencial libre de corrosión por picadura en las condiciones de 10 minutos de anodizado y más específicamente a 12 segundos. Una posible explicación de tales resultados es que las películas de óxido formadas a estas condiciones son más homogéneas y compacta, representando una barrera física mayor, menos vías libres para la penetración de agua e iones y por lo tanto, menor susceptibilidad a la corrosión por picadura. Además para dichas condiciones de anodizado el espesor de la capa formada fue uno de los valores más altos encontrados. Los anodizados de 10 minutos y más específicamente a 12 segundos fueron los que presentaron los valores más altos de $[E_{prot} - E_{corr}]$ (492,3 mV) comparados con las otras condiciones; es decir, va a estar libre de corrosión por picadura donde las picaduras no nuclean ni se propagan.

El recubrimiento ofrece una buena resistencia a la corrosión; es decir, es un óxido protector aunque la susceptibilidad a sufrir picado aumenta con respecto al acero sin anodizar.

Tabla 14. Datos de la polarización cíclica para el acero 420 anodizado.

Tiempo		E_{corr}	E_{prot}	E_{pic}	$[E_{pic} - E_{corr}]$	$[E_{prot} - E_{corr}]$
Blanco 420		-533	-	-36,52	496,48	-
10min	12s	-814,3	-322	437,6	1251,9	492,3
	24s	-599,3	-369,7	340,3	939,6	229,6
	36s	-496	-321,1	265,4	761,4	174,9
20min	12s	-469,7	-255,2	289,8	759,5	214,5
	24s	-436,5	-296,6	252,3	688,8	139,9
	36s	-816,7	-394,7	359,4	1176,1	422
30min	12s	-496,5	-321,1	217,1	713,6	175,4
	24s	-435,5	-166,5	238,1	673,6	269
	36s	-594,1	-262,3	122,2	716,3	331,8

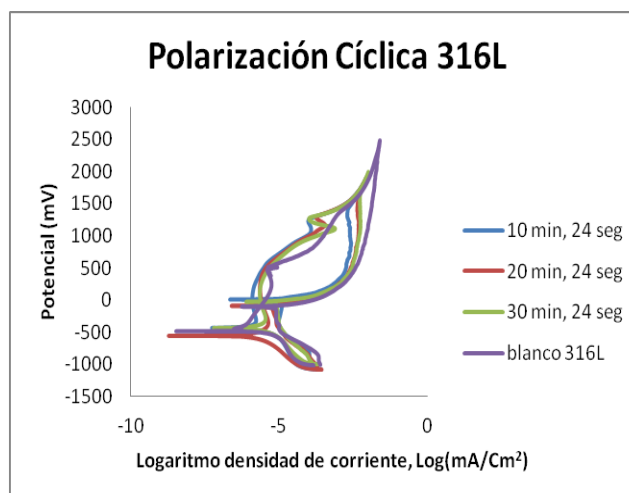
Fuente: Autoras

Las curvas de polarización cíclica (figura 54) para los diferentes tiempos de anodizado muestran en la mayoría de los casos un lazo de histéresis amplio entre sí, lo que implica una mayor susceptibilidad a sufrir picadura, pero respecto al blanco esta curva de histéresis es menos amplia. Además los E_{corr} de los

anodizados tomaron un valor más positivo (excepto en las condiciones 20min, 24s; 30min, 36s) ver anexo E; es decir, más noble con respecto al blanco, lo que nos indica que termodinámicamente es más resistente a la corrosión.

La polarización cíclica de los anodizados del acero 316L presenta una notable diferencia respecto a la polarización de los anodizados del 420 ya que presenta una segunda zona de pasividad, existen dos posibles causas de este comportamiento. La primera debido a la oxidación del Cr^{3+} a Cr^{+2} ; es decir, donde el Cr_2O_3 pasa a CrO_3 (menos estable) y la segunda a la presencia de un óxido de Níquel que se pudo formar durante el proceso de anodizado. Como se puede observar en el diagrama de pourbaix (figura 56) para el sistema Cr-H₂O a 42°C en solución de H₂SO₄+CrO₃ la segunda causa se descarta ya que no se observa la formación de ningún óxido de níquel a las condiciones del sistema (pH=3, T°= 25°C).

Figura 54. Curvas de polarización cíclica para el acero 316L anodizado.



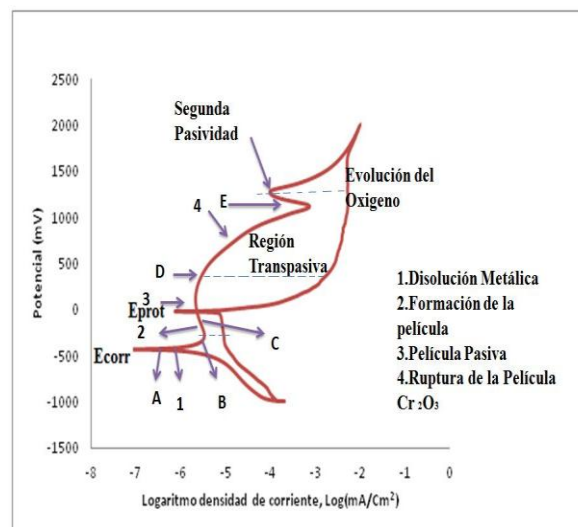
Fuente: Autoras

En la figura 55 se distinguen varias zonas de importancia en el proceso de polarización para el anodizado del acero 316L:

- Región (AB) donde predomina la disolución parcial del recubrimiento en la que la corriente aumenta al aumentar el potencial.
- Región (BC) donde la disolución se va inhibiendo y la corriente desciende.
- Región (CD) donde la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad, al producirse un incremento brusco de la corriente debido, por ejemplo, a un proceso de picado
- Región (DE) que comienza en el potencial de ruptura y donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente.

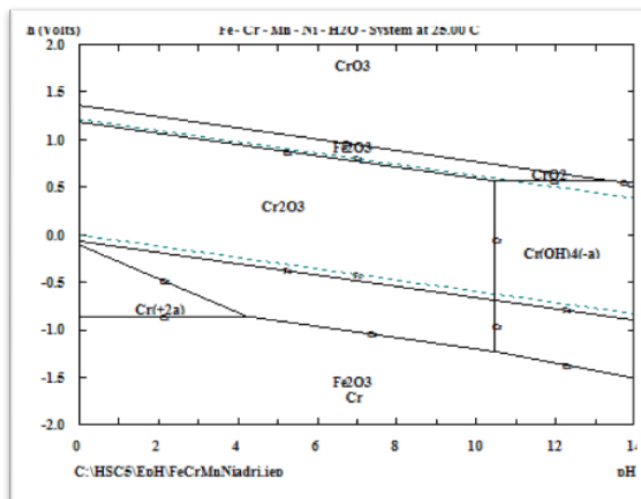
A partir de esta región aparece una segunda zona de pasividad, llevando luego a la disolución del recubrimiento pero finalmente el acero regresa a la zona pasiva donde se protege.

Figura 55. Descripción de la segunda pasividad presente en el acero 316L anodizado.



Fuente: Autoras

Figura 56. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cr –H₂O a 25°C.



Fuente: Autoras

Con respecto al potencial libre de corrosión por picadura [$E_{pic} - E_{corr}$] los anodizados a tiempo de 20 minutos muestran los mejores valores (en promedio 704,86 mV) y por lo tanto mejor resistencia a la corrosión por picadura que las otras condiciones de anodizado. Al igual que los mejores resultados de [$E_{prot} - E_{corr}$] presentan el valor más alto (promedio de 500,14 mV) en tiempo de 20 minutos, representando la mejor resistencia a la corrosión por picadura y se podría hablar de un potencial en el cual la capa se reconstruye y protege.

Cabe mencionar que los anodizados de los dos aceros presentan un E_{prot} que cruza la curva de ida en la zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación de la misma o sea se reconstruye la capa pasiva. En tal caso se puede hablar de un potencial de pasivación. (Tabla 15)

Tabla 15. Datos obtenidos de la polarización cíclica para el acero 316L anodizado.

Tiempo		E_{corr}	E_{prot}	E_{pic}	$[E_{pic} - E_{corr}]$	$[E_{prot} - E_{corr}]$
Blanco 316L		-479,9	-91,56	-454,4	25,5	388,34
10min	12s	-421,9	-60,08	257	678,9	361,82
	24s	-434,9	11,99	291,3	726,2	446,89
	36s	-405,4	-13,52	143,7	549,1	391,88
20min	12s	-424,6	57,21	186,9	611,5	481,81
	24s	-555,9	-88,93	328,1	884,0	466,97
	36s	-457,1	-102,4	162	619,1	559,5
30min	12s	-451,1	103,1	212,8	663,9	554,2
	24s	-432,5	-18,16	121,5	554	414,34
	36s	-568,2	-53,87	163,2	731,4	514,33

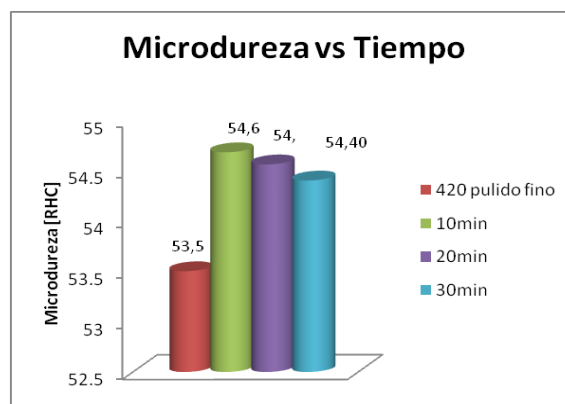
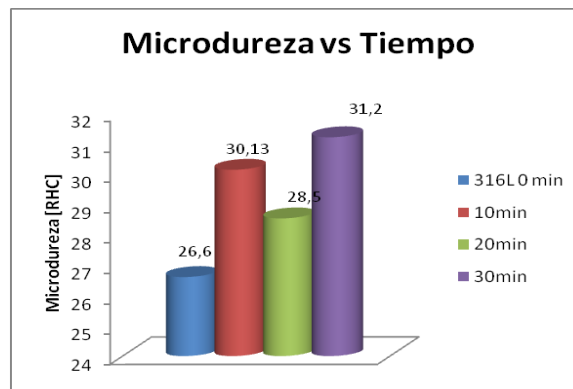
Fuente: Autoras

5.5 MICRODUREZA DE LOS ANODIZADOS

Como se puede observar en la figura 57 para el caso de los anodizados en el acero 316L la tendencia es de aumento de la microdureza con el tiempo de anodizado respecto al acero sin anodizar, aunque para un tiempo de 20 minutos se presentó una disminución con respecto al tiempo anterior sin dejar de mantener la tendencia de aumento. Y esto está en acuerdo con los resultados obtenidos de espesor estimado mediante la caracterización cromática donde a mayor tiempo de anodizado el espesor aumenta, siendo la capa más compacta y adherente.

Para el caso del acero 420, la tendencia respecto del acero sin anodizar es de aumento, la relación en cuanto a tiempos de anodizado la tendencia es de disminuir ya que pasa de 54,68 RHC a tiempo de 10 minutos a 54,40 RHC a tiempo de 30 minutos, y comparando esos resultados con las espesores obtenidos mediante los espectros de reflectancia se observa que hay una correlación donde a medida que el espesor disminuye la microdureza también.

Figura 57. Perfiles de microdureza con respecto al tiempo de anodizado para los aceros 316L y 420.



Fuente: Autoras

6. MECANISMO DE CRECIMIENTO DE LA CAPA DE ÓXIDO

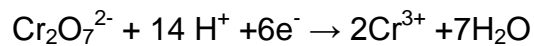
El posible mecanismo propuesto por K. Ogura [15] y K. Sakurai en estudios realizados con corriente triangular para el crecimiento del óxido en el acero inoxidable en presencia de ácido crómico y ácido sulfúrico se asemeja con los resultados obtenidos en esta investigación.

El mecanismo es el siguiente:

El barrido de la corriente anódica en la región transpasaiva del acero lleva a la disolución forzada representado por la siguiente reacción:



Al barrido de reversa de la corriente catódica se le atribuye la reducción del cromato (VI) a Cr^{3+}



En la primera parte del ciclo el cromo formador de la capa proviene de la oxidación del mismo metal y en la segunda parte del ciclo el cromo se produce a través de la reducción del cromo hexavalente de la solución.

La película tiene lugar por la hidrólisis de los dos iones metálicos con la consecuente precipitación de un óxido mixto.

Reacción de Hidrólisis:



con $z_p = 2r + 3q$ y $M = Fe, Cr$ o Ni .

Las concentraciones de M^{Z+} Cr^{3+} dependen cualitativamente de la magnitud de $i_{m\acute{a}x}$ y $i_{m\acute{i}n}$, respectivamente, es decir, un valor grande de $i_{m\acute{a}x}$ conducirá a acelerar la disolución anódica del acero y a una mayor concentración de los iones metálicos disueltos, mientras que el aumento de $i_{m\acute{i}n}$ lleva a promover la reducción catódica del cromato (VI) y a una mayor concentración de Cr^{3+}

La electrolisis llevada a cabo con valores pequeños de $i_{m\acute{a}x}$, dan lugar a concentraciones de iones (Fe^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) bajas alrededor del electrodo.

Cantidades adecuadas de M^{Z+} y Cr^{3+} son necesarias para producir todo tipo de colores.

Sin embargo, la electro-reducción de estos iones disueltos durante el barrido catódico finaliza en un corto periodo de tiempo, produciendo en el potencial inverso valores aún más negativos.

Un potencial positivo fuerza la disolución del acero, y la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+} tienen lugar con la corriente catódica o en la zona de bajo potencial de polarización. Los iones metálicos generados por ambas reacciones son hidrolizados para formar un óxido rico en Cr.

En el caso que la concentración de cualquiera de los iones sea muy baja, el crecimiento de la película se detiene. Por lo tanto, se debe procurar tener condiciones óptimas de i , T° , concentración de ácido, para la formación de un color deseado.

7. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron recubrimientos en electrolito $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{CrO}_3$ sobre los aceros AISI 316L y AISI 420 nitrurado mediante la técnica de anodizado por corriente pulsante triangular para protegerlos. Los óxidos obtenidos son compactos y presentan buena adherencia con el sustrato, además disminuyen la rugosidad superficial respecto a la aleación base.
- Se ha encontrado que a menor tiempo de espaciado de onda en la señal triangular, se obtiene mayores espesores y mayor protección a la corrosión; además hay un aumento de la microdureza de estos aceros.
- La dependencia lineal del espesor con el espaciado de ondas indica que la espesor del acero se puede controlar cambiando el espaciado entre ondas para un tiempo de electrolisis constante.
- El crecimiento de la película depende de las concentraciones de M^{z+} y Cr^{3+} que se generan en la disolución del acero y la reducción del cromato (VI) en la reacción anódica y catódica respectivamente.
- La técnica de corriente pulsante triangular presenta ventajas importantes al momento de escoger un método de anodizado debido a: el tiempo de formación de la película de óxido es muy inferior, presenta mejor control experimental de los parámetros con objeto de conseguir el espesor deseado, durante la electrolisis anódica el color se forma y a la vez en el mismo proceso se produce el endurecimiento de la capa mediante la electrolisis catódica también no es necesario trabajar a temperaturas elevadas (inferiores a 100°C).

- Los resultados obtenidos muestran un aumento de la resistencia a la corrosión ya que la película formada es compacta y adherente. Por otro lado, los anodizados del acero 316L a 20 minutos, 12 segundos de anodizado presentaron un alto valor de $[E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}]$ (502,76 mV) y para el caso del acero 420 nitrurado el mejor $[E_{\text{prot}} - E_{\text{corr}}]$ fue de (298,9 mV) a 10 minutos, 12 segundos de anodizado, dicho rango indica el potencial libre de picadura.
- En los óxidos formados se presentan elementos activos de transferencia de carga en el interior del sustrato, los procesos que suceden en el recubrimiento están controlados por la transferencia de masa entre el recubrimiento y el electrolito, y entre el recubrimiento y el metal base.
- Las mejores condiciones donde se dan los valores más altos de resistencia a la polarización para los óxidos formados son: en el acero 316L un tiempo de 20, 30 minutos a 12 segundos y en el acero 420 nitrurado a un tiempo de 10 minutos, 12 segundos.
- Los resultados de EIE y caracterización cromática muestran valores similares de espesor de la capa de óxido, con lo cual se llega a la conclusión que la capa formada es compacta y adherente.
- Una posible aplicación de estos aceros anodizados se encuentra en el campo biomédico en instrumentación quirúrgica y en implantes temporales.

8. RECOMENDACIONES

- Realizar un proyecto de grado donde se incluya anodizar el acero 420 sin nitrurar.
- Utilizar espaciados entre ondas triangulares menores o iguales de 12 segundos, ya que se encontró que los mejores espesores al igual que la mejor resistencia a la corrosión se dio a estas condiciones.
- Utilizar técnicas más finas que puedan analizar películas delgadas para conocer la composición de los recubrimientos.
- Realizar un análisis mediante DRX rasantes que permita determinar las especies presentes y los compuestos presentes en la película formada, ya que con estos resultados el análisis sobre el comportamiento electroquímico del óxido cuando se encuentra en presencia de un fluido simulado sería más claro y acertado.
- Llevar a cabo un estudio sobre liberación de iones de estos recubrimientos en presencia de un fluido simulado ya que una de las aplicaciones de estos aceros es para implantes corporales y para instrumental quirúrgico.
- Se recomienda el cambio del electrolito cada dos probetas anodizadas ya que se presenta una liberación de iones y especies que no son benéficas para la formación de una capa estable.
- Realizar cortes transversales a las probetas para caracterizar la morfología de los recubrimientos.

BIBLIOGRAFÍA

1. CHUN-Che Shin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. Institute of Clinical Medicine, National Yang-Ming University School of Medicine, Taipei 112, Taiwan.2003.
2. V.A.C. Haanapel and M.F. Stroosnijder. Influence of Mechanical Deformation on Corrosion Behavior of AISI 304 Stainless Steel obtained from cooking utensils, Institute for Health and Consumer Protection, Italy 2001.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. ASTM G3–89 (Reapproved 2004).
4. SASTRE, Roberto. DE AZA, Salvador. Biomateriales. Faenza Editorial Ibérica. 2000.
5. OKAZAKI, Yoshimitsu y GOTOH, Emiko. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro, Biomaterials, 2004.
6. LAUFGANG, Sergio. TERMO SOLDEX S.A. El Acero Inoxidable.pdf.2010.
7. AMERICAN SOCIETY FOR METALS. Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys. 9ª Edición. ASTM. Metal Handbook Vol 1.
8. <http://www.sumiteccr.com/Aplicaciones/Articulos/pdfs/AISI%20420.pdf>
9. APRAIZ, J. Tratamientos térmicos de los aceros. Editorial Dossat. Madrid, 1968. 642 p.

10. RAMIREZ, Belman. ALZATE, Hernán Darío. TORO, Alejandro. CHAVES, César. Influencia de la Deformación Plástica Sobre la Resistencia a la Corrosión del Acero AISI 316LVM usado para Implantes Quirúrgicos. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.
11. http://www.acapomil.cl/investigación/boletines/boletin_2004/artículos/aluminio.html.
12. <http://www.coatingandfabrication.com>
13. BARRAND Pierre, GADEAU Robert. Enciclopedia del aluminio volumen 5: procesos de conformado del aluminio y sus aleaciones II. Ediciones Urmo. Bilbao 1972.
14. GUERRERO Q, Jhon Wilver, Evaluación del deterioro de los electrorecubrimientos de níquel obtenidos mediante la técnica de corriente pulsante. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, 2007.
15. OGURA, K; LOU, W; NAKARAMA, M. Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. Department of Applied Chemistry, Yamaguchi University, Ube 755, Japan. 1996.
16. SHOESMITH, D.W. TAYLOR, P. BAILEY MG. OWEN, DG.J. Electrochem. Soc. 127, 5 1980, 1007 p.
17. ALMERAYA, Facundo. Notas del Curso de Técnicas Electroquímicas. Chihuahua, Chih. México. pdf.
18. KIKUTI, Elaine; CONRADO, Rosangela; BOCCHI, Nerilso; BIAGGIO, Sonia and ROCHA-FILHO, Romeu. Chemical and Electrochemical coloration of stainless Steel and pitting corrosion resistance studies. Departamento de Química, Universidade Federal de Sao Carlos, Brazil, 2004.

19. KIKUTI, E; BOCCHI, N; PASTOL, J.L; FERREIRA, M.G; MONTEMOR, M.F; BELO, M. da Cunha; SIMOES, A.M. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *Corrosion Science*, 49 (2007).
20. SARMIENTO, Jorge y SANABRIA Jorge. Desarrollo de un proceso de anodizado electrolítico sobre los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316LVM. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. 2008.
21. ZUOHUI, Chen; YONGQIANG, Xue ; ZHIPING, Tang ; LIRONG, An; YONGMING, Tian. A one-step process for chemical coloring on stainless steel. *Corrosion Science*. (2003).
22. VASCONCELOS, Karina O; BOCCHI, Nerilso and SIMÕES, Alda M. Pitting Corrosion Resistance of Coloured Oxide Films Grown on Stainless Steel in Sulphuric Acid in the Presence and Absence of Chromic Acid. 2010.
23. PADILLA, Luis F. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. 2011.
24. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Wrought Stainless Steels for Surgical Instruments. ASTM, 2009 ASTM F899-09
25. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. ASTM, 2008. ASTM F2129 – 08.

26. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials. ASTM, 2008. ASTM E18-08b
27. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM, 2007. ASTM E3-07
28. NARANJO, Diana. LOZANO, Edwin. Evaluación del endurecimiento superficial del acero AISI 420 empleado para fabricar herramientas de corte quirúrgico para la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. Universidad Industrial de Santander. 2011.
29. COTTIS, Robert. TURGOOSE, Stephen. Electrochemical Impedance and Noise. Syrett, Editor. International and Official Nace Publication. 2006.
30. KELLY, Robert. SCULLY, Jhon. SHOESMITH. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Marcel Dekker AG.
31. C.J, Lin. J.G, Duh. Mechanical characteristics of colored film on stainless steel by the current pulse method. ELSEVIER. Vol. 287. 1996.
32. J.H, Wang. J.G, Duh. Colour tone and chromaticity in a coloured film on stainless steel by alternating current electrolysis method. ELSEVIER. Vol 73. 1994.
33. J.H, Wang. J.G, Duh. H.C, Shih. Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. ELSEVIER 78. 1994.
34. CONRRADO, Rosangela. BOCCHI, Nerilso. BIAGGIO, Sonia. Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. Science Direct. Acta 48. 2003

35. Tsangaraki-Kaplanoglou. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. Department of Chemistry, University of Athens, Panepistimiopolis Zografou Athens 157 71, Greece. 2005.
36. JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Segunda Edición, p 86, 517.

ANEXOS

ANEXO A. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

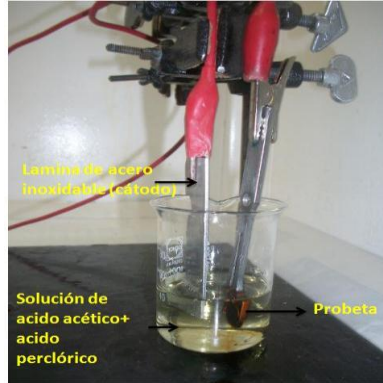
Tabla A. Modelo estadístico para la determinación de las pruebas.

Número de ensayos	Tiempo	T (tao)
1	0	-1
2	-1	-1
3	-1	0
4	1	-1
5	0	0
6	-1	1
7	1	1
8	1	0
9	0	1
10	1	1
11	0	-1
12	0	0
13	1	0
14	-1	-1
15	-1	1
16	-1	0
17	0	1
18	1	-1

Fuente: Autoras

ANEXO B. MONTAJE Y CONDICIONES DEL ELECTROPULIDO

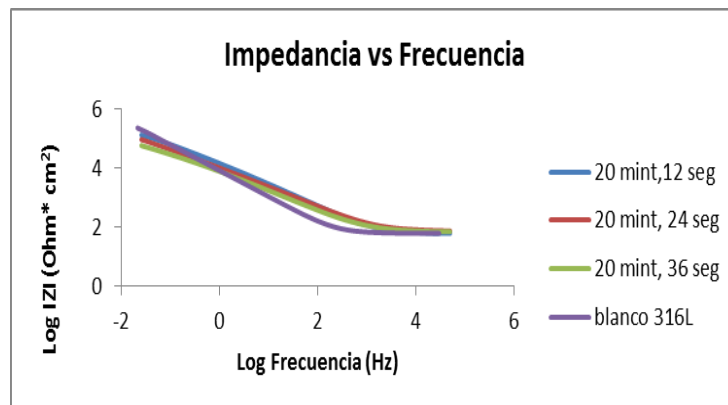
Figura b. Montaje del electropulido para el acero 420

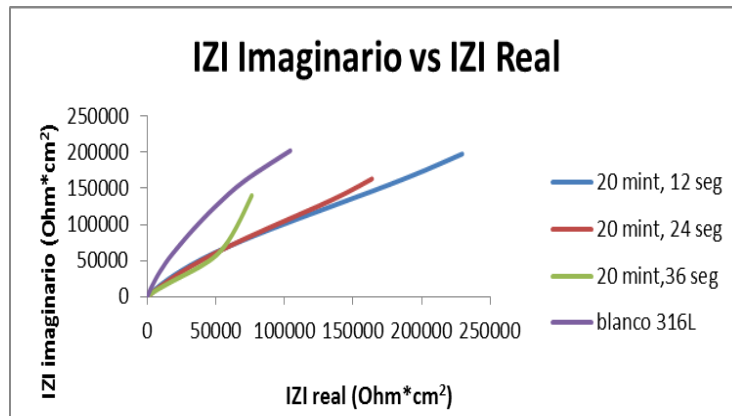
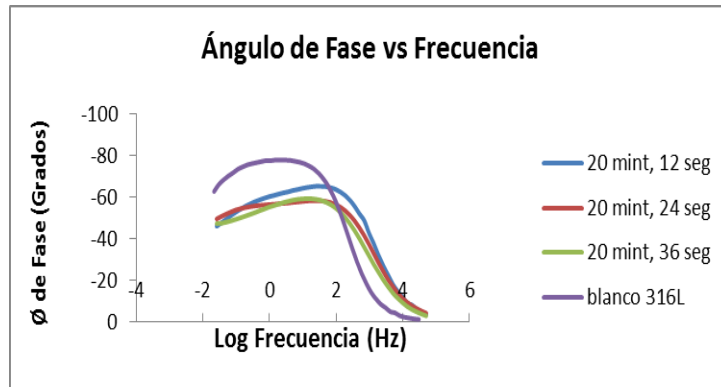


Fuente: Las autoras

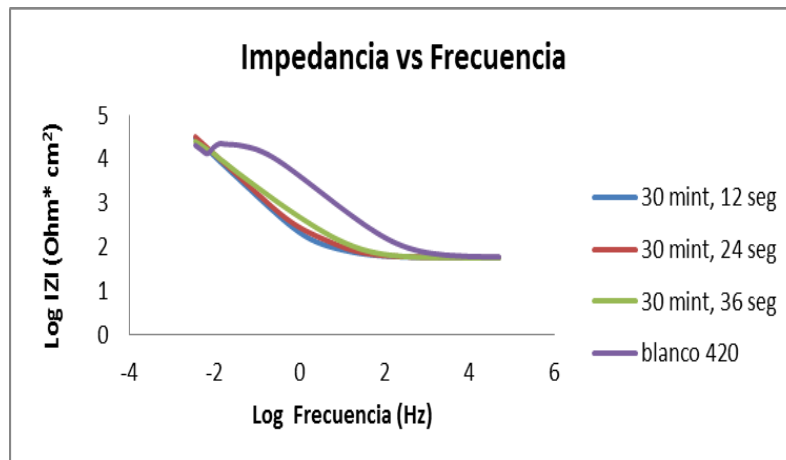
ANEXO C. DIAGRAMAS DE BODE Y NYQUIST PARA LOS ANODIZADOS

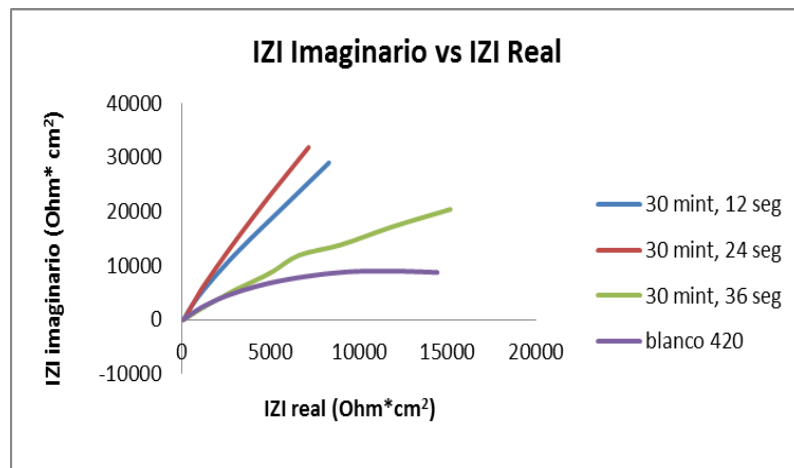
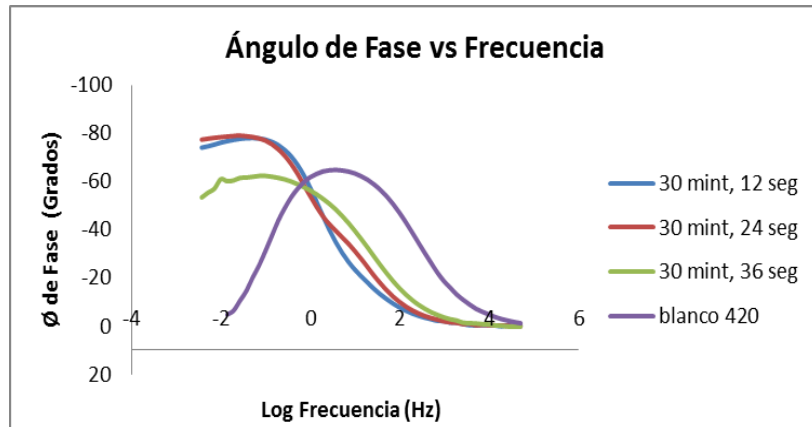
Diagramas de Bode del acero 316L





Diagramas de Bode del acero 420 nitrurado

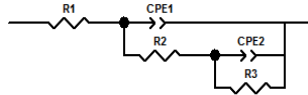




ANEXO D. CIRCUITOS EQUIVALENTES

Anodizados acero 420

10 minutos tao 36 segundos

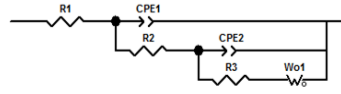


Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	51.39	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	1.6795E-07	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.62231	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	151.2	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	1.6273E-07	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.71513	N/A	N/A
R3	Free(±)	13206	7.5116	5.688

Chi-Squared: 0.0011075
 Weighted Sum of Squares: 0.094138

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 50000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Tiempo 20 minutos tao 12 segundos



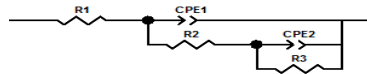
Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	55.66	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	1.267E-07	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.62231	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	446.7	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	1.1234E-07	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.71513	N/A	N/A
R3	Free(±)	441.6	7.5116E17	1.701E17
Wo1-R	Fixed(X)	18570	N/A	N/A
Wo1-T	Fixed(X)	0.0020395	N/A	N/A
Wo1-P	Fixed(X)	4.125	N/A	N/A

Chi-Squared: 0.0010177
 Weighted Sum of Squares: 0.088544

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 1000000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

Anodizado acero 316L

Tiempo 30 minutos 12 segundos



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	57.6	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	2.4055E-07	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.62231	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	78.4	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	2.3512E-07	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.71513	N/A	N/A
R3	Free(±)	21216	19564	11.636

Chi-Squared: 3.8259E-05
 Weighted Sum of Squares: 0.0033285

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / Freq. Range (0.005 - 1000000)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

ANEXO E . POLARIZACIÓN CÍCLICA

