

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN
ACERO AL CARBONO AISI SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE
TITANIO VÍA PLASMA**

MARTHA SOFÍA REYES CORZO

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

2011

**ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN
ACERO AL CARBONO AISI SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE
TITANIO VÍA PLASMA**

MARTHA SOFÍA REYES CORZO

Tesis de Grado para Obtener el Título de Ingeniera Metalúrgica

Director

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D.

Codirector

M.SC. ELY DANNIER V. NIÑO

Profesor Asistente Universidad Pontificia Bolivariana

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2011

DEDICATORIA

A papá Dios, que llenó mi alma de fortaleza en todos y cada uno de los momentos de mi vida, brindándome la sabiduría, salud y paciencia necesarias.

A la mujer más maravillosa del mundo Martha Stella; mamá a ti debo lo que soy, gracias por no perder la fe en mí aún en los momentos en los que desfallecía; tú has llenado mi vida de amor y enseñanzas, tu comprensión, apoyo incondicional y esa fuerza increíble que nunca se acaba, hoy están dando frutos; alcanzamos esta meta juntas.

A mi papá, a mi hermana y a ese angelito de Dios que llena de alegría todos los días de mi vida ante su presencia, mi sobrina María Salomé.

A mi amigo, cómplice y confidente, Juan Carlos, este paso ha sido posible gracias a tu apoyo, compañía y amor; creíste en mí, eso no se olvidará. Ten siempre presente que es tu fortaleza la que en los momentos difíciles nos lleva hacia adelante; espero que todos nuestros sueños se hagan realidad.

A mis demás familiares que me acompañaron y apoyaron en esta etapa de mi vida, espero seguir contando con ustedes, así como cuentan y contarán conmigo en adelante.

A mis amigos, José M. Cala, por estar en las buenas y en las malas, a Pacho mi amigo de siempre y para siempre, a Carlos E. Niño a quien considero mi "Padre Putativo en la Capital", gracias.

AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros y humildes agradecimientos:

A mi profesor y director Darío Y. Peña, por compartirme sus conocimientos, por ser mi guía en el desarrollo de este trabajo, por creer en mis capacidades, por sus enseñanzas y su tiempo.

Al Grupo de Investigación en Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK), a mi codirector, Ely Dannier Niño por su incansable apoyo, por su asesoría, capacitación y servicios prestados, es Ud. un "duro", le aprendí más de lo que imagina; a su integrante y mi "Mac amigo" Fredy; a la Ing. Déicy V. Salinas, y al Ing. Edwin Macabeo, estoy segura que les esperan muchos éxitos profesionales y personales.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), al Grupo de Investigación de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS), a su director, el Profesor Arturo Plata, por su colaboración y apoyo, al personal de seguridad de la UIS - Guatiguará, fue vital su acompañamiento en esas largas noches durante el desarrollo de este trabajo.

A los profesores Custodio Vásquez y Hugo Estupiñán por los conocimientos transmitidos que aportaron la clave justa en el desarrollo de este trabajo, muchas gracias.

A la Compañía Colombiana Metalmeccánica METALCOLMESA S.A., al Ing. José William Valderrama y a mi compañero de labores y gran amigo Víctor Daza por la confianza que siempre demostraron a mi trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

	PAG.
INTRODUCCIÓN	21
1. OBJETIVOS	24
1.1. GENERAL	24
1.2. ESPECÍFICOS	24
2. MARCO REFERENCIAL	25
2.1. SUPERFICIES IMPLANTADAS.....	25
2.2. BOMBARDEO IÓNICO.....	25
2.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII).....	27
3. ANTECEDENTES	29
4. DISEÑO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN	34
4.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	34
4.2. MATERIAL DE ESTUDIO	35
4.2.1. PREPARACIÓN METALOGRAFÍA DE LOS CUPONES	35
4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL.....	36
4.3.1. LIMPIEZA POR BOMBARDEO IÓNICO (SPATTERING).....	37
4.3.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII).....	38
4.4. DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO.....	39
4.5. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.....	41
4.5.1. INSPECCIÓN VISUAL.....	42
4.5.2. TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL.....	42
4.5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	43
4.5.3.1. Determinación del Potencial de Circuito Abierto (OCP)	44

4.5.3.2.	Determinación de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)	45
4.5.3.3.	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	46
4.5.3.4.	Extrapolación de Tafel.	47
5.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	48
5.1.	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	48
5.2.	INSPECCIÓN VISUAL.....	48
5.3.	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	50
5.4.	PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	54
5.4.1.	POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP)	54
5.4.2.	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL	56
5.4.3.	EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	60
5.4.4.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	64
5.4.4.1.	Circuitos equivalentes propuestos.	67
6.	CONCLUSIONES	72
7.	RECOMENDACIONES	74
8.	BIBLIOGRAFÍA	75
	ANEXOS	80

LISTA DE FIGURAS

	PAG.
Figura 1. Semejanza entre la obtención de los metales y la corrosión de los mismos.....	21
Figura 2. Efectos del bombardeo iónico dependiendo de la energía.	26
Figura 3. Diagrama de flujo del diseño metodológico utilizado en esta investigación.	34
Figura 4. Medidas OCP en cupones sin tratamiento superficial e implantados.....	56
Figura 5. Curvas Rp en cupones sin tratamiento superficial inmersos en solución NaCl de 0 días (blancos) a 28 días (672 horas).	57
Figura 6. Curvas Rp en cupones implantados a 5 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en NaCl al 3% de 0 días (0 horas) a 28 días (672 horas). ...	58
Figura 7. Curvas Rp en cupones implantados a descargas de 10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en solución NaCl al 3%.	59
Figura 8. Medidas Rp comparativas en cupones sin tratamiento e implantados con iones Ti, con $t_{exp\ dosis}$: 6 - 12 minutos, inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.	60
Figura 9. Curvas Tafel para cupones sin tratamiento superficial inmersos en NaCl al 3%, de 0 días (blanco) a 28 días (672 horas).	62
Figura 10. Curvas Tafel para cupones tratados a descargas de 5 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min (a) y 12 min (b), inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.	62
Figura 11. Curvas Tafel para cupones tratados a descargas de 10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.	63
Figura 12. Comparativo velocidades de corrosión en cupones sin tratamiento e implantados con iones Ti, inmersos en NaCl al 3%, de 0 a 28 días.	64
Figura 13. Diagramas Nyquist/Bode en cupones sin tratamiento superficial inmersos en NaCl al 3%, de 0 a 28 días.	65
Figura 14. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 5 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min.....	65

Figura 15. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 5 keV y $t_{exp\ dosis}$: 12 min.....	66
Figura 16. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min ((a) y (b)); y de 12 min ((c) y (d)).....	67
Figura 17. Circuito equivalente en cupones tratados con iones Ti a descargas de 5 y 10 keV - $t_{exp\ dosis}$: 6 y 12 min.....	68
Figura 18. Circuito equivalente para cupones sin tratamiento superficial.	69
Figura 19. Densidades de corriente de corrosión según datos de ensayos EIS en cupones con y sin tratamiento, inmersos en NaCl al 3%, de 0 a 28 días.....	71
Figura 20. Curvas OCP en cupones implantados y sin tratamiento, expuestos a solución de NaCl al 3%.....	86
Figura 21. Diagramas R_p en cupones con y sin tratamiento superficial con iones Ti, a 0, 7 y 15 días de inmersión en solución de NaCl al 3%.....	87
Figura 22. Diagramas R_p en cupones con y sin tratamiento superficial con iones Ti, después de 21 y 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3%.	88
Figura 23. Curvas Tafel en cupones implantados y sin tratamiento superficial, inmersos en solución de NaCl al 3% de 0 a 28 días.....	89
Figura 24. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; no expuestos a la solución de NaCl al 3% (0 días).....	90
Figura 25. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 7 días en solución de NaCl al 3%.....	91
Figura 26. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 15 días en solución de NaCl al 3%.....	91
Figura 27. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 21 días en solución de NaCl al 3%.....	92
Figura 28. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 28 días en solución de NaCl al 3%.....	93

Figura 29. No expuestos a la solución de NaCl al 3% (0 días).	94
Figura 30. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 7 días (168 horas).....	95
Figura 31. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 15 días (360 horas).....	96
Figura 32. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 21 días (504 horas).....	97
Figura 33. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 28 días (672 horas).....	98
Figura 34. Circuito equivalente de cupón sin tratamiento (blanco); $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	99
Figura 35. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón sin tratamiento (blanco), $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	99
Figura 36. Circuito equivalente cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min (blanco); $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	100
Figura 37. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón implantado a una descarga de 10 keV 12 min $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	100
Figura 38. Circuito equivalente para cupón implantado a una descarga de 10 keV 6 min (blanco); $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	101
Figura 39. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón implantado a una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 0 días.....	101
Figura 40. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento; $t_{exp\ sIn}$: 7 días...	102
Figura 41. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón sin tratamiento; $t_{exp\ sIn}$: 7 días.	102
Figura 42. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 7 días.....	103
Figura 43. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 6 min $t_{exp\ sIn}$: 7 días.....	103
Figura 44. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 7 días.....	104

Figura 45. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para cupón de implantado a una descarga de 5 keV 6min, $t_{exp\ sIn}$: 7 días.....	104
Figura 46. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ sIn}$: 15 días.....	105
Figura 47. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para cupón de sin tratamiento superficial, $t_{exp\ sIn}$: 15 días.	105
Figura 48. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 15 días.....	106
Figura 49. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado a una descarga de 10 keV 6min, $t_{exp\ sIn}$: 15 días.....	106
Figura 50. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 15 días.....	107
Figura 51. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con una descarga de 5 keV 6min, $t_{exp\ sIn}$: 15 días.	107
Figura 52. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ sIn}$: 21 días.....	108
Figura 53. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para un cupón sin tratamiento superficial, $t_{exp\ sIn}$: 21 días.	108
Figura 54. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min; $t_{exp\ sIn}$: 21 días.....	109
Figura 55. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 12 min, $t_{exp\ sIn}$: 21 días.	109
Figura 56. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 12 min; $t_{exp\ sIn}$: 21 días.....	110
Figura 57. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 5 keV 12 min, $t_{exp\ sIn}$: 21 días.	110
Figura 58. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ sIn}$: 28 días.....	111
Figura 59. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón sin tratamiento superficial, $t_{exp\ sIn}$: 28 días.	111
Figura 60. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min; $t_{exp\ sIn}$: 28 días.....	112

Figura 61. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 12 min, $t_{exp\ sIn}$: 28 días. 112

Figura 62. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 12 min; $t_{exp\ sIn}$: 28 días. 113

Figura 63. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 5 keV 12 min, $t_{exp\ sIn}$: 28 días. 113

LISTA DE IMAGENES

PAG.

Imagen 1. Cupón en acero AISI SAE 1020.....	35
Imagen 2. Reactor JUPITER del grupo FITEK, Escuela de Física – UIS.	37
Imagen 3. Microscopio óptico y software diseñado por el grupo GOTS de la Escuela de Física de la UIS.	42
Imagen 4. Disposición de los cupones inmersos en solución electrolítica de NaCl al 3%, a los 0 días de exposición (a) no implantadas y (b) con modificación superficial.	43
Imagen 5. Detalle de la celda plana y del montaje utilizados en el desarrollo de las pruebas electroquímicas.	44
Imagen 6. Microestructura Acero al Carbono AISI SAE 1020 en estado de entrega. (a) 200x.....	48
Imagen 7. Cupones sin tratamiento superficial, inmersos en NaCl al 3%. durante: (a) 0, (b) 7, (c) 15 (d) 21 y (e) 28 días.....	49
Imagen 8. Cupones tratados superficialmente a 5 keV, $t_{exp\ dosis}$: 6 - 12 min; inmersos en NaCl al 3%., (a) 0, (b) 7, (c) 15, (d) 21 y (e) 28 días.....	49
Imagen 9. Cupones tratados superficialmente a 10 keV, $t_{exp\ dosis}$: 6 - 12 min; inmersos en NaCl al 3%., (a) 0, (b) 7, (c) 15, (d) 21 y (e) 28 días.....	50
Imagen 10. Texturas en cupones sin modificación superficial, (a), blanco no expuesto, (b) después de 28 días.....	51
Imagen 11. Topografías tomadas a cupones sin tratamiento con iones Ti (a), a 0 días, blancos a 0 horas, (b) después de 28 días.	51
Imagen 12. Texturas en cupones modificados a descargas de 10 keV y dosis de 12 min. (a), no expuesto, (b) después de 28 días.....	52
Imagen 13. Topografías tomadas en cupones modificados a una descarga de 10 keV y dosis de 12 min, inmersos en solución (a) 0 días, y (b) después de 28 días.....	52
Imagen 14. Texturas de cupones modificados a descargas de 5 keV y dosis de 12 min. (a) no expuesto a la solución, (b) después de 28 días.....	53

Imagen 15. Topografías de cupones modificados a descargas de 5 keV y dosis de 12 min, inmersos en solución NaCl. (a) 0 días, y (b) después de 28 días.....	53
Imagen 16. Cupones no expuestos a solución de NaCl al 3% (blancos 0 horas).....	81
Imagen 17. Cupones expuestos durante 7 días (168 horas) a solución de NaCl al 3%.....	82
Imagen 18. Cupones expuestos durante 15 días (360 horas) a solución de NaCl al 3%.....	83
Imagen 19. Cupones expuestos durante 21 días (504 horas) a solución de NaCl al 3%.....	84
Imagen 20. Cupones expuestos durante 28 días (672 horas) a solución de NaCl al 3%.....	85

LISTA DE TABLAS

	PAG.
Tabla 1. Causas de las Fallas en la Industria Petrolera.....	22
Tabla 2. Composición química del acero AISI SAE 1020 en porcentaje en peso.....	35
Tabla 3. Condiciones de limpieza por bombardeo iónico.....	37
Tabla 4. Parámetros de la descarga para la implantación con iones de nitrógeno.....	38
Tabla 5. Parámetros de la descarga para la implantación con iones Ti.....	39
Tabla 6. Distribución de cupones sin modificación superficial (blancos).....	40
Tabla 7. Distribución de cupones modificados superficialmente para la realización de pruebas electroquímicas.....	41
Tabla 8. Condiciones de trabajo para las pruebas de OCP.....	45
Tabla 9. Parámetros utilizados en pruebas de resistencia a la polarización lineal.....	46
Tabla 10. Parámetros utilizados en pruebas EIS según norma ASTM G106.....	47
Tabla 11. Parámetros utilizados en pruebas de extrapolación Tafel.....	47
Tabla 12. Medidas OCP en milivoltios para cupones sin tratamiento e implantados utilizando electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).....	55
Tabla 13. Medidas R_p en cupones sin tratamiento e implantados a descargas de 5-10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min.....	57
Tabla 14. Medidas R_p en cupones sin tratamiento e implantados a descargas de 5-10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 12 min.....	58
Tabla 15. Velocidad de Corrosión en cupones sin tratamiento e implantados, inmersos en NaCl al 3%. de 0 a 28 días.....	61
Tabla 16. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones tratados a descargas de 10 keV y $t_{exp\ dosis}$ = 6 - 12 min.....	69

Tabla 17. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones tratados a descargas de 5 keV y $t_{\text{exp dosis}} = 6 - 12$ min. 69

Tabla 18. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones sin tratamiento superficial. 70

Tabla 19. Densidad de corriente en cupones sin tratamiento superficial (blancos) e implantados con iones Ti. 70

ANEXOS

	PAG.
ANEXO A. TEXTURAS Y TOPOGRAFÍAS EN CUPONES CON Y SIN TRATAMIENTO SUPERFICIAL.....	81
ANEXO B. CURVAS POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO.....	86
ANEXO C. CURVAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN.....	87
ANEXO D. CURVAS DE EXTRAPOLACIÓN TAFEL	89
ANEXO E. CURVAS EIS (EXPERIMENTALES)	90
ANEXO F. DIAGRAMAS NYQUIST/BODE - SIMULACIÓN ZVIEW VS. DATOS EXPERIMENTALES.....	94
ANEXO G. CIRCUITOS EQUIVALENTES (SIMULACIÓN ZVIEW).....	99

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AL CARBONO AISI SAE 1020 IMPLANTADO CON IONES DE TITANIO VÍA PLASMA.

AUTOR: REYES CORZO, Martha Sofía[†].

PALABRAS CLAVES: Acero AISI SAE 1020; Implantación Iónica, Modificación superficial, Iones de titanio, Corrosión, Técnicas Electroquímicas, Inspección Topográfica.

DESCRIPCIÓN:

El método 3DII (Three-Dimensional Ion Implantation), de modificación superficial, está basado en una descarga pulsada de alto voltaje a bajas presiones. Los pioneros en el estudio de este tipo de descarga fueron Klarfeld, Pokrovskaya-Soboleva y McClure. En la UIS, el grupo FITEK ha implementado éste método a escala semindustrial; los grupos GOTS, LEAM de la Escuela de Física y el Laboratorio de Difracción de Rayos X estudian en conjunto las condiciones físicas de las superficies implantadas; así mismo el Grupo GIC de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales y la Corporación para la Investigación de la Corrosión (CIC) analizan el efecto de éste método para contrarrestar el fenómeno de la corrosión en aceros y aleaciones.

Esta investigación evalúa el comportamiento frente a la corrosión en la superficie de cupones de acero AISI SAE 1020, sin tratamiento y modificados con iones de titanio, a energías de 5 y 10 keV y tiempos de exposición a la dosis de implantación de 6 y 12 minutos, sumergidos de 0 a 28 días en solución electrolítica de NaCl al 3%, utilizando pruebas de inspección visual, microscopía óptica y técnicas electroquímicas como: OCP, Rp, Extrapolación de Tafel y EIS.

Los resultados indican que los cupones con menor velocidad de corrosión fueron implantados con 5 keV y un tiempo de 12 minutos, siendo inferiores en un 85% respecto a los cupones sin tratamiento superficial después de 28 días en la solución. Los cupones implantados a 5 keV respecto a los de 10 keV mostraron mejores condiciones, deduciendo mayor estabilidad del pulso de descarga durante el proceso de implantación para los primeros. Se concluye que esta tecnología de tratamiento superficial es un mecanismo efectivo para mitigar el efecto de la corrosión en aceros de bajo contenido de carbono y baja aleación expuestos a medios agresivos.

* Proyecto de Grado

[†] Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector: Ely Dannier V. Niño.

ABSTRACT

TITLE: EXPERIMENTAL STUDY OF THE CORROSION RESISTANCE OF AISI SAE 1020 CARBON STEEL IMPLANTED WITH TITANIUM IONS TO PLASMA IMMERSION

.

AUTHOR: REYES CORZO, Martha Sofía[†].

KEYWORDS: AISI SAE 1020 Steel; Ionic Implantation, Surface Modification, Titanium Ions, Corrosion, Electrochemical Techniques, Topography Inspection.

DESCRIPTION:

The method of superficial modification 3DII (Three-dimensional Ion Implantation), it is based on a pressed discharge of high voltage to drops pressures. The pioneers in the study of this discharge type were Klarfeld, Pokrovskaya-Soboleva and McClure. In the UIS, the group FITEK has implemented this method to semindustrial scale; in associate with the groups GOTS, LEAM of the Physics School and the Diffraction X Rays Laboratory they study the physical conditions of the implanted surfaces; likewise the GIC research group of the Metallurgical and Science Materials Engineering School and the Corporation for the Investigation of the Corrosion (CIC) they analyze the effect of this method to counteract the corrosion phenomenon in steels and alloys.

This investigation evaluates the behavior front corrosion in the surface AISI SAE 1020 steel coupons without treatment and modified with titanium ions at energy of 5 and 10 keV and times of exhibition to the dose of installation of 6 and 12 minutes, submerged of 0 to 28 days in electrolytic solution of NaCl at the 3%, using tests of visual inspection, optic microscopy and electrochemical techniques as: OCP, Rp, Extrapolation of Tafel and EIS.

The results indicate that the coupons with smaller speed of corrosion were implanted with 5 keV and a time of 12 minutes, being inferior in 85% regarding the coupons without superficial treatment after 28 days in the solution. The implanted coupons to 5 keV regarding those of 10 keV showed better conditions, deducing bigger stability of the discharge pulse during the trial from installation for the first ones. You conclude that this superficial technology treatment is effective mechanism to mitigate the effect of the corrosion in low carbon steels content and low alloy exposed to aggressive means.

^{*} Grade Project

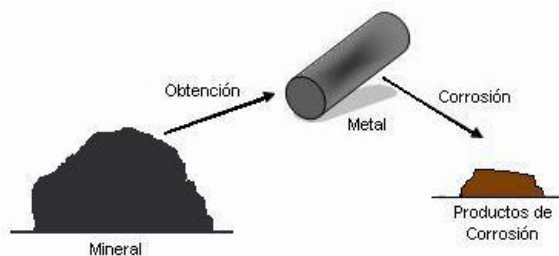
[†] Physiochemical Engineering Faculty. Metallurgical Engineering & Material Science School. Director: Darío Yesid Peña Ballesteros. Ely Dannier V. Niño.

INTRODUCCIÓN

Es conocido que todos los metales sufren de corrosión en condiciones normales atmosféricas; la corrosión representa una de las principales causas de pérdida de material. La pérdida directa de acero o hierro por corrosión representa entre el 10 y el 12% de su producción mundial. Aunque las pérdidas directas son significativas, las indirectas son mucho mayores, pues disminuye el periodo de utilización destruyendo equipos y construcciones y aumentando considerablemente el costo operativo de un material^[1].

El proceso de corrosión generalmente tiene lugar en ambientes agresivos ya sea porque existan diferencias de potencial entre dos materiales, o cuando en un mismo material se presentan dos diferentes estructuras químicas que se encuentran sometidas a condiciones diferentes; el proceso debe ser visto como un hecho que pone en evidencia la condición natural en la que los metales vuelven a su condición primitiva y que conlleva al deterioro del mismo (ver figura 1). Cualquiera que sea el caso, la corrosión es un proceso destructivo en lo que a ingeniería se refiere y representa una de las causas más importantes a considerar en el presupuesto de una empresa que dependa directa o indirectamente de éste material.

Figura 1. Semejanza entre la obtención de los metales y la corrosión de los mismos.



Fuente: V. NIÑO, Ely Dannier^[1].

En el peor de los casos el fenómeno de la corrosión es la causa principal de la destrucción de un material o equipo industrial, incluso este es la causa de la cual se derivan otros problemas que no por ser menos contundentes dejan de

^[1] V. NIÑO, Ely Dannier; "Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados"; Tesis de Pregrado en Física; Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga (2004).

ser perjudiciales y potencialmente peligrosos. De todas las fallas que se reportan en las operaciones de la industria del gas y del petróleo, la causa más importante es la corrosión con el 33% de los casos, en un trabajo reportado por Kermany y Harrop de BP^[2] se muestra las cifras contenidas en la tabla 1.

Tabla 1. Causas de las Fallas en la Industria Petrolera.

TIPOS DE FALLA	PORCENTAJE (%)
Corrosión	33
Fatiga	18
Daño Mecánico	14
Fractura Frágil	9
Defecto de Fabricación	9
Defecto de Soldadura	7
Otros	10

Fuentes: M. B. Kermany and D. Harrop; BP Internacional; (1995)

Los modernos tratamientos (Implantación Iónica, Physis Vapor Deposition (PVD), Chemistry Vapor Deposition (CVD), etc.) no fueron diseñados para competir en precio con los tratamientos tradicionales; aún cuando algunos son altamente rentables; lo que buscan es conseguir mejoras en cuanto a aquellos que no cubren plenamente las necesidades de la industria, y en determinados casos reemplazar a aquellos que producen efectos secundarios indeseados, como por ejemplo: daños al medio ambiente.

La implantación iónica es la técnica mediante la cual se introducen iones dopantes dentro de un sustrato sólido, haciéndolos incidir con suficiente energía para hacer que penetren más allá de la superficie, pero de tal manera que los iones sean distribuidos uniformemente en una capa superficial delgada. Dependiendo de la necesidad práctica; la energía de los iones puede variar en un rango de algunos electronvoltios a los mega-electronvoltios.

Esta tecnología es empleada para mejorar las propiedades tribológicas de los materiales, motivo por el cual se ha intensificado su uso en herramientas especializadas y en general en tratamientos anticorrosivos, por encima de otros métodos de recubrimiento. Recientemente la implantación ha sido dirigida al tratamiento de materiales féreos, en los cuales la difusión del metal implantado alcanza profundidades significativas.

La superficie de un material es la región más sensible al medio ambiente. En comparación con otras causas de deterioro de un material; los problemas que

^[2] M.B. Kermany and D. Harrop, BP Internacional, SPE 29784, 1995.

afectan a la superficie (desgaste, fricción, corrosión) requieren un consumo energético mínimo debido a que son sólo los átomos de unas pocas capas superficiales y los enlaces que los unen entre sí, los que deben hacer frente a las fuerzas y ataques químicos del entorno ^[3].

Al conocer con exactitud las causas del deterioro superficial de un material, se puede obtener aproximadamente el número de capas atómicas implicadas en cada caso, lo que permite diseñar el tratamiento más conveniente que se adecue a dicha profundidad; así se estará en condiciones de decidir entre el uso de recubrimientos con espesores promedio de unas cuantas micras o la adición de nuevos elementos a la superficie (iones de especies metálicas y no metálicas), que tratan espesores de unas décimas de micra.

Es necesario anotar que la tecnología de implantación iónica para la modificación de propiedades superficiales en los aceros de baja y alta aleación que son usados ampliamente en la industria metalmecánica, no ha tenido toda la atención que merece; el hecho que esta tecnología no se aplique lo suficiente en el tratamientos de metales puede ser atribuida por dos razones:

- ✚ Para cambiar significativamente las propiedades de los metales tales como microdureza, resistencia al desgaste, fricción, resistencia a la corrosión y fragilidad de hidrógeno; la dosis implantada debe ser muchas veces mayor que en el dopaje de semiconductores.
- ✚ La configuración geométrica de los artículos industriales en la mayoría de los casos es muy compleja para tratamientos homogéneos (la misma dosis en toda la superficie) y para la incidencia normal del haz sobre toda la superficie expuesta.

En la tecnología de la implantación iónica se tiene que los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a depositar se determinan por la interacción cinética de los iones de alta energía con la red cristalina ^[4].

^[3] V. NIÑO, Ely Dannier; “*Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados*”; Tesis de Pregrado en Física; Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga (2004).

^[4] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, “*The stopping and range of ion solids*”, Pergamon Press Inc., Nueva York, 1985.

1. OBJETIVOS

1.1. GENERAL

- ✚ Determinar la velocidad de corrosión de un acero AISI SAE 1020 implantado superficialmente con iones de titanio en una solución de cloruro de sodio por medio de técnicas electroquímicas.

1.2. ESPECÍFICOS

- ✚ Implantar titanio iónicamente sobre la superficie de un acero AISI SAE 1020 a diferentes condiciones, las cuales dependen de dos variables específicas; energía, cuyo rango oscila de 5 - 20 keV; y a un tiempo de exposición entre 6 y 12 minutos.
- ✚ Evaluar mediante las técnicas electroquímicas de R_p , EIS y Tafel la velocidad de corrosión de un acero AISI SAE 1020 implantado iónicamente con Ti, expuesto a una solución electrolítica de cloruro de sodio (NaCl) al 3% en peso y a un rango de temperaturas de 27 ± 2 °C.
- ✚ Analizar la estabilidad de los óxidos formados en la superficie del acero implantado con iones de Ti, por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), con el fin de determinar su influencia en la protección o deterioro de las muestras tratadas.
- ✚ Comparar el efecto de la implantación de iones de Ti en la superficie de un acero a diferentes tiempos de exposición por medio del análisis topográfico.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. SUPERFICIES IMPLANTADAS

La implantación iónica consiste en la aceleración de iones contra la superficie del sólido. Gracias a la energía cinética del ion, éste penetra en la red cristalina generando una serie de procesos mutuamente ligados, entre los cuales los principales son los siguientes:

- ✚ Dispersión superficial y volumétrica de iones incidentes (incluso con cambios de carga eléctrica).
- ✚ Emisión desde el medio condensado de partículas cargadas y neutras y sus complejos (emisión ion-ion, emisión ion-electrón, chisporroteo, adsorción estimulada por iones de los átomos de la superficie del sólido).
- ✚ Emisión de radiación electromagnética con un rango amplio de frecuencias.
- ✚ Creación de defectos tanto en la superficie como en el volumen del sólido (vacancias, intersticios, dislocaciones).

Todos estos procesos producen una alteración superficial en el comportamiento mecánico y químico, así como también en las propiedades tribológicas del material.

La implantación iónica en las superficies normalmente produce deformaciones de estructura y cambios en la composición que son el origen de su aumento de resistencia al desgaste, fricción y corrosión. Los iones implantados se distribuyen en una profundidad que oscila entre 200 y 2000 capas atómicas (0.05 μm , 0.5 μm) dependiendo del tipo de ion, del material base y de la energía del bombardeo.

En resumen, siendo tres los parámetros que caracterizan cada implantación (tipo de ion, energía de implantación y dosis implantada) existen diversas combinaciones según el problema, aunque en el caso de los aceros, que es el material más tratado, las implantaciones de nitrógeno, seguidas de las de cromo, carbono o titanio constituyen el 90% de las soluciones empleadas.

2.2. BOMBARDEO IÓNICO

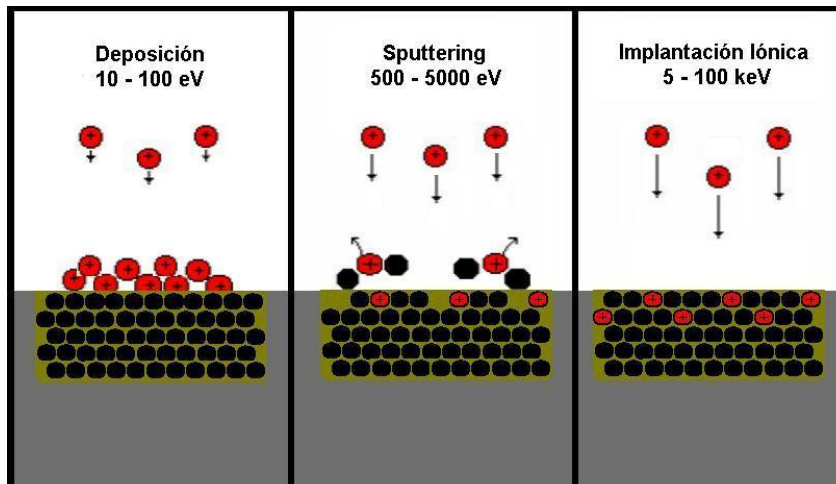
Un creciente número de tratamientos avanzados están basados en el bombardeo iónico. Los iones no son otra cosa que átomos cargados eléctricamente, normalmente mediante el arranque de unos de sus electrones.

Esto es necesario para poder acelerarlos y localizarlos mediante campos eléctricos y magnéticos.

Dependiendo de la energía con la que los átomos llegan a una superficie se pueden dar tres procesos diferentes: si la energía es muy baja (hasta decenas de electronvoltios) los iones se depositan en la superficie, formándose un recubrimiento (película delgada); si la energía es mayor (centenas de electronvoltios) predomina un proceso de pulverización de la superficie conocido como Sputtering (desprendimiento de los átomos de una superficie por efecto de colisión de iones con los átomos del blanco). Puede ser útil para limpieza superficial o para evaporar materiales en procesos de recubrimiento.

Finalmente, a energías mayores de 5 keV hasta algunos MeV (rango al que pertenece esta investigación), los iones penetran dentro de la superficie sólida incrustándose a una profundidad de muchas capas atómicas. Por ejemplo, los iones de nitrógeno acelerados con un potencial de 100 keV se mueven en el vacío a una velocidad de 1170 km/s y al chocar contra una superficie de acero se incrustan alcanzando profundidades de hasta 0.2 (micras). Este proceso se conoce como Implantación Iónica. (ver figura 2).

Figura 2. Efectos del bombardeo iónico dependiendo de la energía.



Fuente: V. NIÑO, Ely Dannier; Tesis de Grado: "Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de nitrógeno en Ambientes Hidrogenados"; (2004).

Una de las necesidades de la implantación iónica es la de conocer la distribución final de los iones implantados, pero también son importantes los defectos causados en el material. Así que si se desea conocer la distribución de los iones implantados y a la vez se desea comprender mejor algunos de los fenómenos físicos implicados, sería útil obtener alguna información adicional que pueda ser empleada para tener una mejor descripción de los procesos que ocurren durante la implantación.

Entre los fenómenos físicos de mayor importancia que se manifiestan durante la interacción de los iones con los átomos del material a implantar, se encuentran: el Sputtering, pérdida de energía y colisiones en cascada.

2.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)

El método 3DII (Three Dimensional ion implantation)^[5], se plantea como una alternativa a las técnicas de implantación iónica vía plasma la cual se basa en una descarga pulsada de alto voltaje a bajas presiones. Los pioneros en el estudio de este tipo de descarga fueron Klarfeld, Pokrovskaya-Soboleva^[6] y McClure.^[7]

Las propiedades específicas de este tipo de descarga son las siguientes:

- ✚ La descarga se enciende y se mantiene bajo la diferencia de potencial entre los electrodos en un rango que va desde 10 hasta 100 keV aproximadamente.
- ✚ La descarga es autosostenida, es decir, no necesita de un plasma de soporte.
- ✚ El voltaje de mantenimiento de la descarga coincide con el voltaje de encendido.
- ✚ La descarga tiene estructura estacionaria durante todo el periodo después de su formación (periodo de mantenimiento de la descarga) con una capa catódica de poco espesor donde se cae prácticamente todo el voltaje aplicado. Esta capa adquiere la forma del cátodo.

El plasma generado en este tipo de descarga se comporta como una fuente de iones que adquiere una alta energía (decenas de keV), proporcional al potencial suministrado en la zona de caída catódica hacia la superficie de la muestra. De esta forma se tiene una implantación perpendicular a la superficie, con un flujo de iones cuasimonoenergéticos. Esto resulta ser muy importante si se tiene en cuenta que la máxima dosis retenida por una muestra implantada está determinada por el ángulo de incidencia de los iones^[8]. Además el rango de bajas presiones (menos de 4 Pa) disminuye significativamente la posibilidad de contaminación de las muestras.

[5] V.I. Khesyuk, P. A. Tsygankov, *Surface Coating Technol.*, (1997) 68-74.

[6] Pokrovskaya – Soboleva A.S. and Klarfeld B. N., *Russian J. Appl. Phys.* 32 (1957) 993-1000.

[7] McClure G.W., *Phys. Rev.* 124, (1961) 969-982.

[8] J. R. Conrad, *Material Sci. Engin.*, 116^a, 197 (1987).

La forma del pulso de voltaje y de la corriente en la dependencia del tiempo son criterios de estabilidad de la descarga, y consecuentemente caracterizan parámetros importantes en la implantación de iones tales como: el grado de monoenergicidad y el ángulo de incidencia de los iones sobre la superficie tratada. El carácter monoenergético de los iones que inciden sobre el cátodo es útil en el desarrollo de técnicas efectivas de implantación con ventajas significativas con respecto a las existentes (alta dosis homogénea).

Al utilizar las tecnologías de la implantación iónica, los límites de las concentraciones de las sustancias que se van a insertar dentro del volumen de las muestras se determinan por la interacción cinética de iones de alta energía con la red cristalina y no a partir de las constantes de difusión de los procesos equilibrados de saturación de la superficie como se hace en los métodos tradicionales plasmotérmicos para el tratamiento superficial de materiales^[9].

^[9]J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, "*The stopping and range of ion solids*", Pergamon Press Inc., Nueva York, 1985.

3. ANTECEDENTES

Existen diversas técnicas de tratamiento superficial de materiales, que en su mayoría están dirigidas hacia los aceros con el fin de mejorar sus propiedades físicas frente a la corrosión y el desgaste concretamente; la técnica de tratamiento superficial por haces iónicos de partículas cargadas viene desarrollándose con gran éxito desde finales de los años 70 ^[10].

Algunas de las investigaciones presentadas a continuación fueron el punto de partida referente a éste trabajo en cuanto a la implementación de técnicas de modificación superficial en diferentes aleaciones:

- ✚ **SALINAS D. V. & CHINCHILLA L.F. (2010).** “Determinación de la Resistencia a la Corrosión de un Acero AISI SAE 1045 Implantado con Iones de nitrógeno y titanio”. Por medio de la técnica de implantación iónica tridimensional (3DII) para descargas a baja presión y alto voltaje se modificó la superficie de un cupón de acero AISI SAE 1045 con iones de nitrógeno (dosis implantadas durante 60–90 minutos) y titanio (dosis implantadas durante 6–9 minutos), como consecuencia, mejoró el comportamiento electroquímico (resistencia a la corrosión) de la superficie de este acero que estuvo expuesto 100% a una solución de cloruro de sodio 3%w por espacio de 28 días; la medición se realizó utilizando técnicas electroquímicas de EIS, LPR y Tafel. Las probetas implantadas con iones de Ti presentaron una menor velocidad de corrosión en comparación con los demás cupones implantados y un cambio sustancial respecto a los cupones sin implantar. Los cupones cuya dosis implantada de iones de Ti fue de 9 minutos presentó un mejor comportamiento durante los ensayos, estableciendo finalmente que la implantación con este tipo de iones, es un procedimiento eficaz para la protección contra el deterioro de aceros de bajo carbono en caso que estos se expongan a medios agresivos o ambientes marinos.

- ✚ **MUTHUKUMARAN, V. y Co. (2010).** “Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel”. Al efectuar una implantación de iones de N y He en probetas de acero inoxidable AISI 316L para una energía de 100 keV y una dosis de implantación 1×10^7 iones/cm² a temperatura ambiente las cuales se sometieron junto con los blancos a una solución de cloruro de sodio al 0,9%; el efecto que este tratamiento genera en la resistencia a la velocidad de corrosión medida por ensayos de polarización utilizando un electrodo de referencia de *Calomel saturado*, y como contraelectrodo una *lámina de platino*, el material en general mostró mejorías significativas en su superficie

^[10] V. NIÑO, Ely Dannier; “Comportamiento del Acero SAE- 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados”; Tesis de Pregrado en Física; Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga (2004).

respecto al efecto de la corrosión, con relación a las probetas no tratadas, destacando el efecto que este tratamiento produce ante la corrosión por picadura tanto para el caso de los iones de nitrógeno como de helio implantados.

- ✚ **MELLO, C. B. y Co. (2010).** “Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition”. Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión, las propiedades tribológicas y morfología en la superficie de un acero 1070 se implantaron iones de cromo por medio de la técnica de implantación de iones por inmersión en plasma (PIII). El comportamiento frente a la corrosión de las muestras al someterlas a una solución de NaCl al 3% en peso, se evaluó mediante la prueba de polarización potenciodinámica, empleando una celda electroquímica, con electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), una lámina de platino como contraelectrodo a un pH 6 en la celda a temperatura ambiente. Los resultados mostraron que la película de cromo formada debido a la implantación, aumenta el potencial de corrosión, haciendo más noble el material y disminuyendo la densidad de corriente de corrosión, lo cual mejora la resistencia a la corrosión, resaltando que las películas más gruesas mejoraron significativamente su comportamiento frente a la corrosión.

- ✚ **ARGUELLO, A. & SÁNCHEZ, J. y Co. (2010).** “Evaluación experimental de la implantación de iones de Ti y N en la resistencia a la corrosión en el acero al carbono AISI SAE 1010”. Se estudió mediante técnicas electroquímicas, toma de topografías de la superficie y análisis de los productos de corrosión, cupones de acero AISI SAE 1010 no implantados y modificados superficialmente con iones de nitrógeno y titanio, inmersos en una solución de NaCl al 3% en peso. Concluyendo, la implantación de iones de titanio a una dosis implantada de 9 minutos presenta el mejor comportamiento a la corrosión en ambientes clorurados, con una baja morfología de corrosión uniforme en la superficie, la estabilidad de la capa implantada de iones de titanio a 9 minutos es bastante mayor que la de los iones de nitrógeno a 90 minutos.

- ✚ **FONTALVO, P. y Co. (2007).** “Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno”. En la investigación se implantaron iones de nitrógeno en la superficie de probetas de acero AISI SAE 4140 con tres tipos de rugosidad superficiales, realizando ensayos electroquímicos de Rp, EIS y Tafel en solución de cloruro de sodio al 3%. Los resultados mostraron la tendencia a aumentar la resistencia a la polarización y a disminuir la velocidad de corrosión respecto a una probeta no implantada.

- ✚ **MOHAN, R. y Co. (2007).** “Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance”. Se estudia la implantación de iones por inmersión vía plasma (PIII) de nitrógeno en muestras de acero inoxidable austenítico AISI 316L a diferentes energías (5, 10, 15, 20 keV), empleando pulsos de 5 y 10 μ s. Las muestras fueron ensayadas mediante pruebas de polarización potenciodinámica empleando una solución de NaCl a 1%. Los resultados reportados indicaron que la resistencia a la corrosión del acero mejora con el aumento de energía hasta - 15 keV, pero la implantación se deteriora a una energía de implantación de - 20 keV, debido al crecimiento del tamaño de grano.

- ✚ **RUEDA, A. y Co. (2006).** “Estudio del comportamiento de la corrosión nitrógeno”. Se realizaron ensayos de corrosión a muestras de acero AISI SAE 1020 no implantadas e implantadas con nitrógeno. Dichos ensayos se efectuaron en soluciones de cloruro de sodio 1.0 M. La dosis de átomos de nitrógeno implantada mediante pulsos de alto voltaje a bajas presiones está en la cercanía a la de saturación, aproximadamente 1×10^{17} cm². Se reportó un cambio significativo de los parámetros de corrosión, ya que la velocidad de corrosión calculada para la muestra implantada resultó ser cuatro veces menor que la obtenida para la muestra no-implantada.

- ✚ **V. NIÑO, E. D. y Co. (2006).** “Comportamiento del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados”. Se aplicó la tecnología de 3DII con la finalidad de mitigar el problema de fragilidad de un acero industrial causada por la disolución de hidrógeno y los procesos de oxidación. Las muestras de acero AISI SAE 4140 estándar se sometieron a esfuerzo de 100 kg/mm² en una solución ácida típica. Los resultados reportaron que el grado de fragilidad de las muestras implantadas por nitrógeno en las descargas de 10 y 20 keV con una dosis aproximada de 3×10^{17} iones/cm² disminuye significativamente esta problemática frente a las no tratadas.

- ✚ **MARTÍNEZ, I. y Co. (2005)** “El efecto de la implantación iónica de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de aceros inoxidables en el medio de cloruros”: Al estudiar el efecto de la implantación iónica tridimensional de nitrógeno en el comportamiento frente a la corrosión de un acero inoxidable austenítico (AISI 304) y uno ferrítico (AISI 430), por medio de ensayos de resistencia a la polarización y extrapolación de Tafel, se demostró que la implantación de nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión aumentando la resistencia a la polarización y polarizando la reacción anódica del proceso de la corrosión. Los resultados anteriores fueron corroborados realizando pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

- ✚ **SILVA, M., y Co. (2004).** "Estudio de la implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de hidrógeno". Se implantaron láminas de acero AISI SAE 1010 con iones de nitrógeno, las cuales fueron ensayadas mediante pruebas de permeación electroquímica para establecer el comportamiento como barrera o como catalizador a la entrada y salida de nitrógeno, encontrando una razón crítica entre el espesor de la zona implantada y el espesor de la muestra, para el cual la permeabilidad del hidrógeno en estado estacionario es igual tanto para el sustrato como para el acero implantado.

- ✚ **CASTRO, B. y Co. (2002)** "Cinética de permeación de hidrógeno en un acero implantado con iones de nitrógeno". Los resultados de las pruebas electroquímicas de permeación de hidrógeno en un acero AISI 1010, sometido a un tratamiento superficial mediante la técnica 3DII de iones cuasi-monoenergéticos de nitrógeno producidos en el reactor JUPITER de la Universidad Industrial de Santander, para un voltaje de la descarga de 10 keV, intensidad de la corriente de 0.25 A, ancho del pulso 0.25 ms, frecuencia de repetición del pulso 30 Hz, dosis de implantación de 1 hora y dosis implantada de 1.27×10^{17} iones/cm². Las pruebas bipotenciostáticas de permeación electroquímica permitieron obtener la permeabilidad, la solubilidad y el coeficiente de difusión aparente de la capa implantada, del sustrato y del material compuesto.

- ✚ **DULCE, H. y Co. (2002).** "Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter". En esta investigación se realizó el estudio de las descargas eléctricas pulsadas de alto voltaje a bajas presiones en el dispositivo JUPITER y el tratamiento superficial de metales mediante la técnica 3DII. Los resultados preliminares de modificación superficial en aceros al carbono con iones de nitrógeno, mostraron ser una alternativa para mitigar el fenómeno de corrosión en metales.

- ✚ **CORENGIA, P. y Co. (2002).** "Comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma": Se nitruró por medio de una descarga dc-pulsada vía plasma un acero de baja aleación (AISI 4140) y un acero inoxidable martensítico (AISI 410), con el objeto de evaluar su comportamiento frente a la corrosión, mediante técnicas electroquímicas como curvas de polarización potenciodinámicas, donde se varió el potencial partiendo de un valor inicial de -1.0 V respecto al electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) hacia la dirección anódica, hasta alcanzar una corriente de 1 mA.cm^{-2} . Se usó un electrodo de referencia (SCE) y un contraelectrodo de Platino (Pt). El electrolito empleado fue NaCl al 3 %. Se determinó que la nitruración iónica de el acero inoxidable martensítico mejora las características mecánicas al tiempo que empeora el comportamiento a la corrosión. Esto plantea el problema tecnológico de

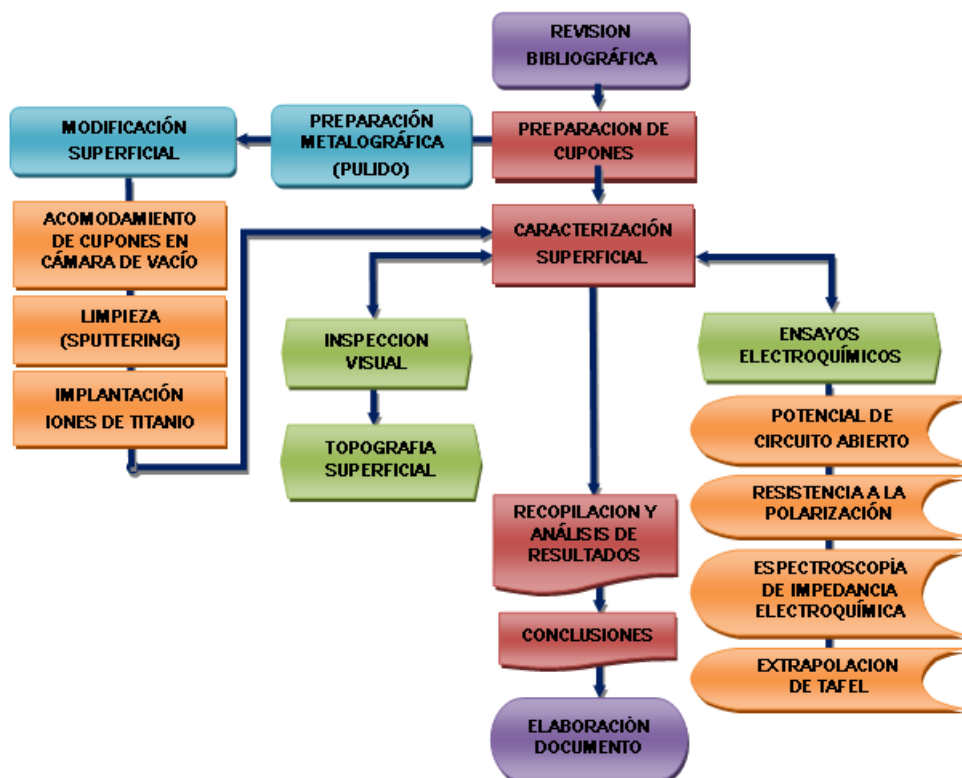
desarrollar procesos que permitan optimizar las propiedades mecánicas y electroquímicas simultáneamente.

A partir de esta revisión el propósito de este proyecto es realizar un estudio que determine mediante la experimentación en laboratorio, la resistencia a la corrosión de un acero comercialmente muy utilizado AISI SAE 1020, al realizar pruebas estandarizadas en corrosión según norma ASTM-G5 "Reference Test Method for Making Potentiostatic and Anodic Polarization Measurement", teniendo como punto de partida un tratamiento superficial de iones de titanio mediante descargas combinadas de alto voltaje y de arco eléctrico, la cual posee ciertas ventajas con relación a los métodos convencionales de implantación debido a que produce una capa uniforme en la superficie y sub-superficie del material. Al utilizar dos variables independientes entre sí en el proceso de implantación, como son: la energía, medida en kiloelectronvoltios (keV); y tiempo de exposición a la dosis en minutos (min.); las probetas son expuestas a una solución electrolítica de NaCl al 3% en peso, que contiene la misma concentración de NaCl que el agua de mar, para así determinar el comportamiento de la superficie tratada y definir el mejor comportamiento a las condiciones dadas.

4. DISEÑO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

La investigación objeto del presente documento se llevo a cabo mediante el siguiente diagrama metodológico (figura 3), que describe detalladamente cada una de las etapas que componen éste trabajo:

Figura 3. Diagrama de flujo del diseño metodológico utilizado en esta investigación.



Fuente: El Autor.

4.1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Para el presente proyecto de investigación se recopila información relacionada con: técnicas de implantación de iones metálicos y sus efectos en el mejoramiento de las propiedades químicas y mecánicas de los materiales, caracterización de materiales, equipos, técnicas electroquímicas de corriente alterna y corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, normas especializadas en la presentación de resultados, entre otras; para tal fin se recurre al apoyo de diversas fuentes de información como: artículos de revistas especializadas, trabajos de investigación de pregrado y doctorado, páginas web, libros y normas ASTM que ayuden al desarrollo y cumplimiento de los objetivos propuestos.

4.2. MATERIAL DE ESTUDIO

El material investigado es un acero de bajo contenido de carbono AISI SAE 1020. Por su contenido de carbono estos aceros se utilizan para la fabricación de piezas estructurales o de maquinaria (autopartes, eslabones de cadenas, clavos de ferrocarril) de mediana resistencia con una gran tenacidad; es usado principalmente, para partes de maquinaria que no estén sometidas a grandes esfuerzos mecánicos como ejes, pasadores, bujes cementados, tornillería corriente, bridas, piñones para transmisión de cadena a bajo esfuerzo, grapas, y elementos de maquinaria que requieren además de una gran tenacidad, una dureza no muy elevada.

La composición química reportada por el proveedor, se describe en la tabla 2.

Tabla 2. Composición química del acero AISI SAE 1020 en porcentaje en peso.

COMPOSICIÓN QUÍMICA	C %	Mn %	P máx. %	S máx. %	Si máx. %
Análisis Típico en %:	0,18 – 0,23	0,3 – 0,6	0,04	0,05	0,15 – 0,3
Dureza de suministro:	150 - 190 HB				

Fuente: Catálogo de Productos Aceros de Ingeniería Compañía General de Aceros S.A.

Para la presente investigación se fabrican 19 cupones (probetas) de acero AISI SAE 1020, de forma rectangular cuyas dimensiones son: 19,05mm de ancho, 76,2mm de largo y 3,18mm de espesor, tal y como se describe en la Fotografía 1. De los cuales 14 se implantan con iones Ti a dos condiciones de Voltaje (5 keV y 10 keV) y dos tiempos de exposición a la dosis implantada: 6 y 12 minutos; los 5 cupones restantes se preparan como blancos de referencia.

Imagen 1. Cupón en acero AISI SAE 1020.



Fuente: El Autor.

4.2.1. PREPARACIÓN METALGRÁFICA DE LOS CUPONES

Con el fin de realizar un análisis metalográfico, se monta en baquelita una muestra de acero AISI SAE 1020 facilitando así el desbaste a pulido espejo de la muestra; para el desbaste se utiliza papel abrasivo de carburo de silicio de grado No. 240, 320, 400, 600 hasta 1200; seguidamente se realiza un pulido

con paño ultrapol, utilizando como abrasivo pasta de diamante de 6 micras y un paño trident con una pasta de 3 micras, para el acabado final se utiliza un paño microcloth y pasta de diamante de 1 micra y silica coloidal de 0,006 micras. Finalmente para el análisis microestructural, la probetas es atacada con nital al 2% y es observada con el microscopio metalográfico (cámara JVC y lente Carl Zeiss) del laboratorio de Metalografía de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales UIS.

Antes de sumergir los cupones blanco (no tratados superficialmente) en la solución de cloruro de sodio al 3%. para la realización de los ensayos electroquímicos, se les realiza una limpieza mecánica con papel abrasivo de carburo de silicio hasta grado 600, seguido de un baño ultrasónico por un tiempo de 13 minutos utilizando alcohol industrial (etanol al 96%) en el limpiador ultrasónico marca ELMA modelo LC 30/H. del GIC de la UIS; por último, se secan en una mufla a 110°C por espacio de 20 minutos con el fin de retirar residuos sólidos y grasas superficiales que afecten los resultados durante el desarrollo de las pruebas electroquímicas.

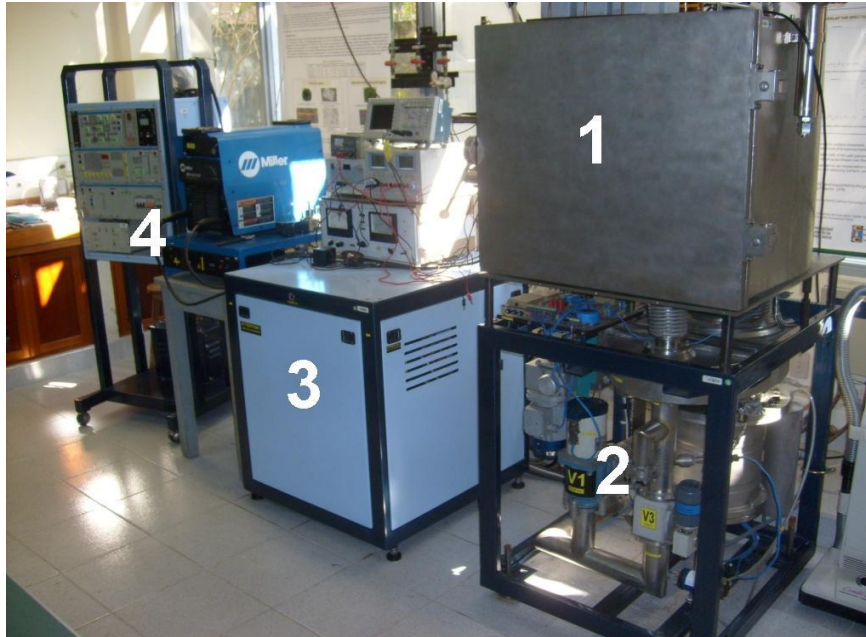
Para el caso de los cupones a ser modificados superficialmente (implantación con iones de titanio), además de la limpieza mecánica por ambas caras, se someten a una limpieza por bombardeo iónico (sputtering) con gas de argón en la cámara de descargas del reactor JUPITER antes del proceso de modificación superficial.

4.3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Los cupones de acero AISI SAE 1020 son modificados superficialmente con iones de titanio en el reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) del Grupo de investigación FITEK de la Escuela de Física de la UIS. El reactor está compuesto por cuatro módulos básicos (Ver imagen 2):

1. Cámara de descargas.
2. Sistema de vacío, compuesto por una bomba Turbomolecular y una mecánica.
3. Generador de pulsos de alto voltaje.
4. Unidad de control y monitoreo.

Imagen 2. Reactor JUPITER del grupo FITEK, Escuela de Física – UIS.



Fuente: El Autor.

4.3.1. LIMPIEZA POR BOMBARDEO IÓNICO (SPATTERING)

Los cupones de acero AISI SAE 1020 son ubicados como cátodo en la cámara de descarga la cual actúa como ánodo; después de alcanzar la condición de vacío, se introduce gas de argón en la cámara y se genera una descarga eléctrica de 5 keV, permitiendo que los iones de argón bombardeen la superficie del cupón, provocando un efecto de decapado iónico que ayuda a eliminar impurezas (óxidos) en la superficie. Para que el proceso se desarrolle a condiciones óptimas, la descarga eléctrica es controlada por la presión del gas la cual permite que se mantenga la descarga mediante la visualización de los pulsos de corriente y de voltaje en la pantalla del osciloscopio. En la tabla 3 se presentan los parámetros utilizados durante este proceso de Sputtering.

Tabla 3. Condiciones de limpieza por bombardeo iónico.

PARÁMETROS	
Tipo de Gas	Argón
Voltaje (keV)	5
Frecuencia del Pulso (Hz)	30
Duración del Pulso (ms)	0,25
Presión de la Descarga (Pa)	3,30>P>3,90
Tiempo de Exposición (min)	25

Fuente: El Autor.

4.3.2. IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)

Posterior al proceso de limpieza por bombardeo iónico, se procede a modificar la superficie del acero mediante la implantación con iones Ti según el método 3DII. Este tratamiento se realiza sobre las dos caras de la probeta, una de ellas se implanta con una energía de 10 keV (para facilitar el reconocimiento de los cupones en el desarrollo de las inspecciones y pruebas se denomina “Cara” a la sección del cupón que tiene el número de identificación, la cara posterior en adelante “Contracara” se implanta a una energía de 5 keV.

Se realiza una implantación preliminar con iones de nitrógeno que acondicionan la superficie del cupón y la preparan para la implantación con iones de titanio. Los parámetros utilizados se describen en la tabla 4.

Tabla 4. Parámetros de la descarga para la implantación con iones de nitrógeno.

PARÁMETROS	
Tipo de Gas	N ₂
Voltaje (keV)	5
Frecuencia del Pulso (Hz)	30
Duración del Pulso (ms)	0,25
Presión de la Descarga (Pa)	3,20>P>2,20
Tiempo de Exposición (min)	25

Fuente: El Autor.

La implantación de titanio se lleva a cabo mediante una descarga híbrida que consta de una descarga eléctrica de alto voltaje y una descarga de arco eléctrico a bajas presiones.

La descarga es monitoreada por un osciloscopio donde se visualizan los pulsos de voltaje y corriente, los cuales son rectangulares, dado que se cuenta con una fuente de corriente directa.

Los cupones caracterizados con pruebas electroquímicas a 7 y 15 días de estar inmersos en solución electrolítica de NaCl al 3%, son modificados durante 6 minutos y los cupones inmersos en el electrolito durante 21 y 28 días son modificados durante 12 minutos. En la tabla 5 se reportan los parámetros empleados en el tratamiento superficial con iones de titanio.

Tabla 5. Parámetros de la descarga para la implantación con iones Ti.

CUPÓN No.	ENERGÍA (keV)	PRESIÓN (Pa)	TIEMPO EXPOSICIÓN DOSIS (min)	FRECUENCIA (Hz)	CORRIENTE DE ARCO (Å)	VOLTAJE ARCO (V)
CARA 2010	10	$2,60 \leq P \leq 2,90$	12	30	150	17-18
CARA 2014	10	$2,60 \leq P \leq 2,90$	12	30	150	17-18
CARA 2017	10	$1,50 \leq P \leq 2,00$	6	30	150	17-18
CARA 2041	10	$1,50 \leq P \leq 2,00$	6	30	150	17-18
CARA 2000	10	$0,20 \geq P \geq 0,170$	6	30	150	21-23,5
CARA 2012	10	$0,20 > P > 0,170$	6	30	150	21-23,5
CONTRACARA 2000	5	$0,20 \geq P \geq 0,180$	6	30	150	21-23,5
CONTRACARA 2012	5	$0,20 \geq P \geq 0,180$	6	30	150	21-23,5
CARA 2004	10	$0,20 > P > 0,170$	6	30	150	21-23,5
CARA 2006	10	$0,20 > P > 0,170$	6	30	150	21-23,5
CARA 2016	10	$0,20 > P > 0,170$	6	30	150	21-23,5
CONTRACARA 2004	5	$0,20 \geq P \geq 0,180$	6	30	150	21-23,5
CONTRACARA 2006	5	$0,20 \geq P \geq 0,180$	6	30	150	21-23,5
CONTRACARA 2016	5	$0,20 \geq P \geq 0,180$	6	30	150	21-23,5
CARA 2007	10	$0,230 \geq P \geq 0,220$	12	30	150	20-23
CARA 2013	10	$0,230 \geq P \geq 0,220$	12	30	150	20-23
CONTRACARA 2007	5	$0,250 > P > 0,210$	12	30	150	20-23
CONTRACARA 2013	5	$0,250 > P > 0,210$	12	30	150	20-23
CARA 2001	10	$0,230 \geq P \geq 0,220$	12	30	150	20-23
CARA 2003	10	$0,230 \geq P \geq 0,220$	12	30	150	20-23
CARA 2005	10	$0,230 \geq P \geq 0,220$	12	30	150	20-23
CONTRACARA 2001	5	$0,250 \geq P \geq 0,210$	12	30	150	20-23
CONTRACARA 2003	5	$0,250 > P > 0,210$	12	30		20-23
CONTRACARA 2005	5	$0,250 > P > 0,210$	12	30		20-23

Fuente: El Autor.

4.4. DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO

Cuando se realiza una investigación en ingenierías, es necesario plantear racionalmente los ensayos a realizar, de tal manera que podamos obtener de sus resultados el máximo de información con en el menor número de variables, lo cual incide indiscutiblemente en el costo y tiempo de investigación.

Por tal motivo es utilizado el diseño experimental, basándose en los parámetros de modificación superficial y en las pruebas de caracterización electroquímicas; según este método se busca determinar la influencia de las variables independientes con la variable dependiente (velocidad de corrosión) y la interacción entre ellas, elaborándose un diseño experimental de 2^3 donde 2 es el número de niveles y 3 es el número de variables: tiempo de dosis implantada, energía de implantación y tiempo de exposición al electrolito.

En las tablas 6 y 7 se reportan las distribuciones de las probetas; en la primera para aquellas que no presentan modificación superficial, en la segunda para las probetas implantadas con iones de titanio.

Tabla 6. Distribución de cupones sin modificación superficial (blancos).

CUPÓN No.	TIEMPO DE EXPOSICIÓN A SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA DE NaCl al 3%W (DÍAS)					ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS			
	0	7	15	21	28	OCP	Rp	EIS	TAFEL
2043	X					X	X	X	X
2011		X				X	X	X	X
2045			X			X	X	X	X
2008				X		X	X	X	X
2042					X	X	X	X	X

Fuente: El Autor.

Como se mencionó anteriormente, en los cupones a los cuales se realiza el proceso de modificación superficial con iones Ti, se acuerda trabajar para 7 y 15 días de inmersión en la solución electrolítica, con el tiempo de dosis implantada de 6 minutos; para aquellos que estuvieron durante 21 y 28 días inmersos, se trabaja con el tiempo de dosis de implantación de 12 minutos. De acuerdo con la revisión bibliográfica en investigaciones preliminares se encontró que a menores tiempos de exposición a la dosis, en muestras expuestas a electrolitos de carácter agresivo como el seleccionado para este desarrollo experimental, la resistencia a la corrosión aumenta proporcionalmente después de los primeros 15 días, los datos posteriores son poco relevantes y no proporcionan un valor agregado al análisis de resultados, por lo cual se considera para esta investigación que el análisis es representativo solo hasta ese tiempo; mientras tanto, para los cupones con mayor tiempo de exposición a la dosis es de interés estudiarlos a mayor tiempo en el electrolito.

Tabla 7. Distribución de cupones modificados superficialmente para la realización de pruebas electroquímicas.

CUPÓN No.	CONDICIONES DE IMPLANTACIÓN	TIEMPO EXPOSICIÓN SOLUCIÓN NaCl al 3%W (DÍAS)					ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS			
		0	7	15	21	28	OCP	Rp	EIS	TAF
2017	Energía 10 keV (Cara) Exposición 6 min	X					X	X	X	X
2041	Energía 10 keV (Cara) Exposición 6 min	X					X	X	X	X
2010	Energía 10 keV (Cara) Exposición 12 min	X					X	X	X	X
2014	Energía 10 keV (Cara) Exposición 12 min	X					X	X	X	X
2000	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 6 min		X				X	X	X	X
2012	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 6 min		X				X	X	X	X
2004	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 6 min			X			X	X	X	X
2006	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 6 min			X			X	X	X	X
2016	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 6 min			X			X	X	X	X
2007	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 12 min				X		X	X	X	X
2013	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 12 min				X		X	X	X	X
2001	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 12 min					X	X	X	X	X
2005	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 12 min					X	X	X	X	X
2007	Energía 10 keV (Cara) – 5 keV (Contracara) Exp 12 min					X	X	X	X	X

Fuente: El Autor.

4.5. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

Como el objetivo principal de este trabajo de investigación, consiste en analizar mediante pruebas electroquímicas, la efectividad del tratamiento superficial como mecanismo de protección frente al deterioro por corrosión en cupones de acero AISI SAE 1020 inmersos en medios agresivos. Las superficies modificadas y no modificadas después de estar inmersas en el electrolito fueron evaluadas por medio de ensayos de inspección visual y nanometrología óptica, los cuales ayudan a ratificar la influencia en la implantación de iones como mecanismo de protección en aceros de bajo carbono.

4.5.1. INSPECCIÓN VISUAL

La inspección visual es el primer paso de cualquier evaluación superficial; en general, las pruebas no destructivas la establecen como requisito previo en muchas estructuras. La inspección visual es utilizada para determinar: cantidad, tamaño, forma o configuración, acabado superficial, reflectividad (reflexión), características de color, ajuste, características funcionales y presencia de discontinuidades superficiales.

En nuestra investigación, la inspección se realiza en la superficie de las muestras modificadas y no modificadas, con el fin de identificar los productos de corrosión en los cupones de acero AISI SAE 1020 inmersos en el electrolito. La observación se lleva a cabo mediante inspección directa.

4.5.2. TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL

Los ensayos de topografía superficial mediante nanometrología óptica son muy importantes para el estudio de los materiales, en particular, aleaciones metálicas. Aún cuando técnicas de microscopía electrónica hayan evolucionado a formas cada vez más sofisticadas, la nanometrología óptica sigue siendo la herramienta indicada para el estudio de un amplio espectro de temas vinculados con la metalurgia física, tales como estructuras de solidificación, productos de transformaciones de fase, estructuras de grano, superficies de fractura, entre otros.

Mediante el análisis de la topografía superficial de las muestras, realizada en el Microscopio Imager Z1 de Carl-Zeiss (ver imagen 3) del Grupo de Investigación de Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) de la UIS, se busca observar y analizar de forma cualitativa el estado de la superficie de las probetas modificadas y no modificadas superficialmente.

Imagen 3. Microscopio óptico y software diseñado por el grupo GOTS de la Escuela de Física de la UIS.



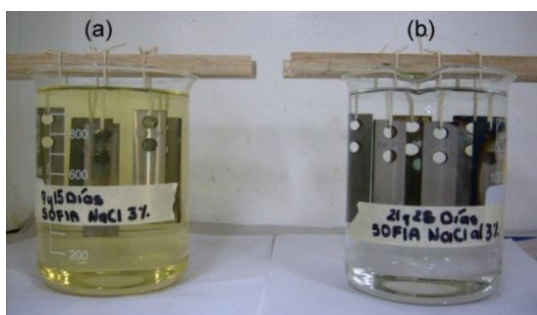
Fuente: El Autor.

4.5.3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

Las pruebas electroquímicas de Potencial de Circuito abierto (OCP), Resistencia a Polarización (R_p), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Extrapolación de Tafel se desarrollaron en el Bipotenciostato Gill B1-STAT, del Laboratorio de Corrosión del GIC de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS; para la recolección de datos el equipo está soportado por el software ACM versión 5.0.

La adquisición de datos se realizó después de someter las probetas de acero AISI SAE 1020 a una solución electrolítica de cloruro de sodio (NaCl) al 3% de concentración en peso durante un tiempo de inmersión total de 28 días (672 horas); tiempo en el cual se realizaron pruebas intermedias a los 0 días, 7 días (168 horas), 15 días (360 horas) y 21 días (504 horas). La inmersión de las probetas en la solución electrolítica se realizó de forma que la totalidad de las mismas quedara cubierta por la solución (ver imagen 4).

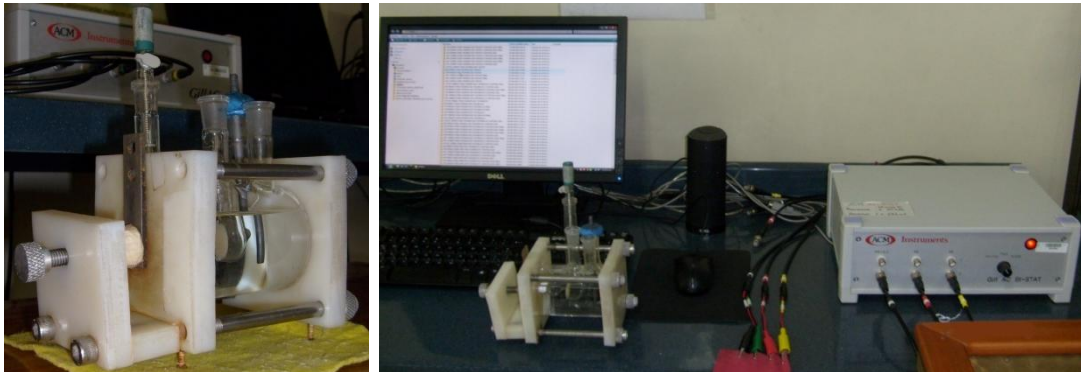
Imagen 4. Disposición de los cupones inmersos en solución electrolítica de NaCl al 3%, a los 0 días de exposición (a) no implantadas y (b) con modificación superficial.



Fuente: El Autor.

La imagen 5 muestra el detalle de una celda plana de vidrio, que consta de tres electrodos: un electrodo de referencia Ag/AgCl KCl 0,1M (V vs. NHE = 0.288 a 25°C); un electrodo auxiliar (barra de grafito) y como electrodo de trabajo los cupones de acero AISI SAE 1020; cuya área de exposición de la probeta (de tipo circular) en la celda plana en contacto con el electrolito es de 0,785 cm². El electrolito utilizado fue la solución de cloruro de sodio, solución por excelencia utilizada para el desarrollo de este tipo de pruebas. Las pruebas se efectuaron a una temperatura de 27±2°C. La celda es conectada al bipotenciostato donde se registran los datos. El montaje está basado en la norma ASTM G-109.

Imagen 5. Detalle de la celda plana y del montaje utilizados en el desarrollo de las pruebas electroquímicas.



Fuente: El Autor.

Las pruebas electroquímicas y el cálculo de las velocidades de corrosión se efectúa cumpliendo con las normas: **ASTM G102** – “Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements” así como de las normas: **ASTM G1** - “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”; **ASTM G5** – “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements”, **ASTM G59** – “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements” y **ASTM G106** – “Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements”.

4.5.3.1. Determinación del Potencial de Circuito Abierto (OCP)

La naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión de un metal en un medio acuoso permite que se relacionen las cantidades eléctricas de potencial (E), corriente (I) y resistencia (R) con los procesos químicos y de transporte de materia que tienen lugar durante la corrosión metálica. El potencial de electrodo se relaciona directamente con las variables termodinámicas que determinan la espontaneidad del proceso. Por otro lado, la corriente eléctrica generada por el transporte de carga eléctrica de los iones en solución y por los electrones en el metal, da una idea de la velocidad de las reacciones o procesos involucrados.

Teniendo en cuenta el principio de que toda la superficie electródica es equipotencial, es decir, posee el mismo potencial eléctrico en toda la superficie, por lo tanto el metal que sufre corrosión tiende a asumir un único potencial de electrodo, haciendo que todas las áreas anódicas y catódicas se polaricen entre sí para alcanzar un solo valor de potencial, el cual se conoce como *Potencial de Circuito Abierto (OCP)* o *Potencial de Corrosión (E_{corr})*.

Esta medición se realiza para conocer las condiciones energéticas de la interfase metal / solución cuando el sistema alcanza un estado estacionario y

proporciona una estimación del potencial de corrosión (E_{corr}) de cada sistema para posteriormente realizar las pruebas electroquímicas (R_p , EIS y Tafel). Se debe tener en cuenta que los potenciales de corrosión son función de cuatro variables específicas: el metal, la composición del electrolito, la temperatura, y la disponibilidad de oxígeno.

En la Tabla 8 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas en las pruebas de OCP.

Tabla 8. Condiciones de trabajo para las pruebas de OCP.

PARÁMETRO	VALOR
No. de Datos Tomados por Prueba	300
Record de Lectura por sundo	1
Área de exposición (cm ²)	0,785
Material	Acero al carbono AISI SAE 1020
Tiempo de estabilización mínimo (seg)	300

Fuente: El Autor.

4.5.3.2. Determinación de la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p)

Esta técnica electroquímica de corriente directa permite determinar la resistencia que presenta la superficie metálica a la transferencia de carga en la solución de prueba. La pendiente es el origen de la curva de polarización, y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión (ver ecuación 1).

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times i_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad [1]$$

Donde B es la constante de proporcionalidad de Stern-Geary determinada a partir de las pendientes de Tafel del sistema y se define por la siguiente ecuación:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 \times (\beta_a + \beta_c)} \quad [2]$$

Esta prueba se realiza bajo los parámetros establecidos por la norma ASTM G5 y se encuentran documentados en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros utilizados en pruebas de resistencia a la polarización lineal.

PARÁMETRO	VALOR
Potencial inicial (mV)	-25
Potencial final (mV)	25
Tiempo estabilización mínimo (s)	300
Puntos	100
Velocidad de barrido (mV/min)	7,0

Fuente: El Autor.

4.5.3.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La respuesta de un electrodo que es medida a una pequeña amplitud con señales de potencia alterna y un amplio y variado rango de frecuencias es el motivo de análisis de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS.

Esta técnica de corriente alterna, permite modelar las reacciones de corrosión por medio de un circuito eléctrico teórico facilitando la caracterización del proceso corrosivo. El comportamiento de la impedancia de un electrodo puede ser expresado en un gráfico de Nyquist, es decir, un gráfico de la impedancia imaginaria como una función de la impedancia real o en un gráfico de Bode en el cual se grafica el logaritmo de la impedancia frente al logaritmo del ángulo de fase o frente a la frecuencia en Hertz.

Un circuito del tipo resistivo-capacitivo es frecuentemente una representación adecuada de una superficie en corrosión bajo un control por activación. El gráfico Nyquist (Z' vs. Z'') está representado en un semicírculo en donde la frecuencia aumenta de forma anti horaria. A altas frecuencias la componente imaginaria de la impedancia desaparece dejando solamente la resistencia de la solución, mientras que a bajas frecuencias deja una suma de la resistencia de la solución y la resistencia a la polarización R_p .

El diagrama Bode ($\log(t)$ vs. $\log(Z)$) brinda resultados análogos, a frecuencias intermedias, la capacitancia aparece graficada linealmente con una pendiente de -1 y un ángulo de fase máximo.

Es evidente que la resistencia óhmica medida a altas frecuencias puede ser sustraída de la suma del valor obtenido a bajas frecuencias y obtener un valor de R_p libre.

La norma ASTM utilizada para realizar esta prueba es la ASTM G106 de donde se definen los parámetros de trabajo de esta investigación que se reportan en la tabla 10.

Tabla 10. Parámetros utilizados en pruebas EIS según norma ASTM G106.

PARÁMETRO	VALOR
Frecuencia inicial (Hz)	30000
Frecuencia final (Hz)	0.01
Voltaje AC (mV/min)	15
Tiempo estabilización mínimo (s)	300
Puntos	100

Fuente: El Autor.

4.5.3.4. Extrapolación de Tafel.

La prueba de extrapolación de Tafel consiste en monitorear al electrodo de trabajo a través de un rango de potenciales y medir la respuesta en corriente, finalmente se obtiene una gráfica de la densidad de corriente en función del barrido de potencial. Esta gráfica es útil para definir el control por activación de la reacción anódica y el control por concentración en la zona catódica y obtener el valor de la densidad de corriente límite i_L . Además, esta técnica de corriente directa permite determinar las pendientes anódicas y catódicas de Tafel que junto con la resistencia a la polarización, permiten calcular la velocidad de corrosión.

En la tabla 11 se muestran los parámetros utilizados en esta investigación para el desarrollo de las pruebas de extrapolación de Tafel regidos por la norma ASTM G3-99.

Tabla 11. Parámetros utilizados en pruebas de extrapolación Tafel.

PARÁMETRO	VALOR
Potencial inicial (mV)	-250
Potencial final (mV)	250
Tiempo estabilidad (s)	300
Velocidad de barrido (mV/min)	60
Ciclo	0,5

Fuente: El Autor.

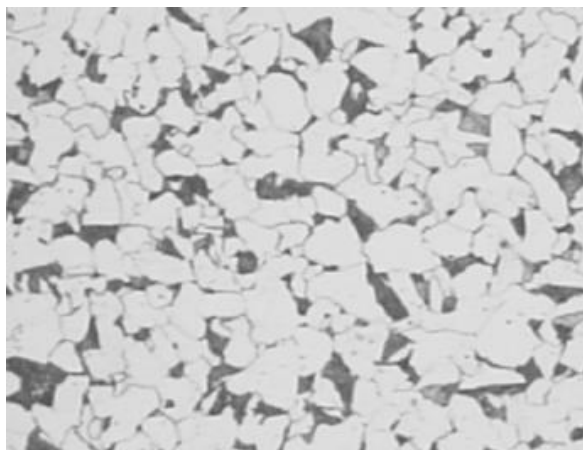
5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

A continuación se presenta el análisis de resultados de acuerdo con el desarrollo de las pruebas anteriormente descritas y su análisis experimental.

5.1. ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

En la imagen 6, se observa que el acero AISI SAE 1020 en estado de entrega (normalizado), es un acero ferrítico, que se encuentra ubicado en la zona de los aceros hipoeutectoides del diagrama Fe-C metaestable, donde se evidencia una microestructura definida claramente por la presencia de perlita y ferrita (siendo esta última la de mayor cantidad, parte clara).

Imagen 6. Microestructura Acero al Carbono AISI SAE 1020 en estado de entrega. (a) 200x.



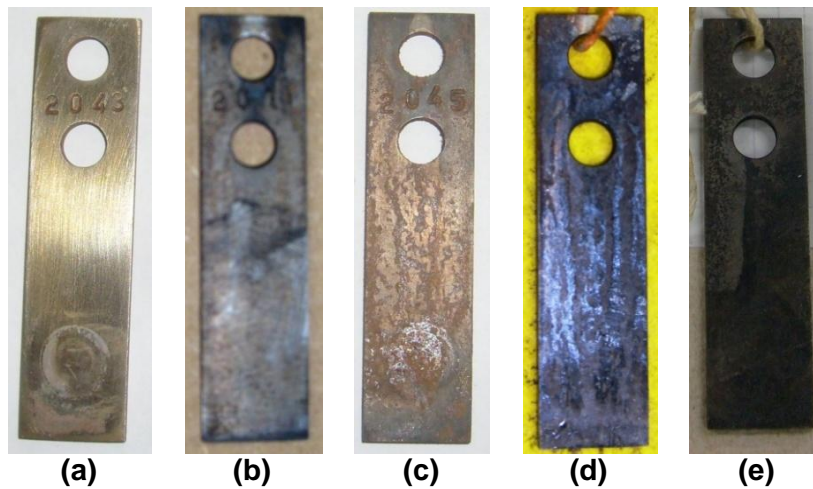
Fuente: El Autor.

5.2. INSPECCIÓN VISUAL

La inspección de los cupones no modificados y modificados superficialmente con iones de titanio se realizó de manera general, donde se identificó corrosión uniforme y localizada después de estar inmersos en la solución de NaCl al 3%.

En los cupones no implantados (ver imagen 7) se observa claramente la presencia de una gran cantidad de productos de corrosión que incrementan considerablemente a medida que aumenta el tiempo de inmersión en la solución electrolítica; también se observa que existen regiones sobre las cuales la corrosión es más acentuada. (Cada imagen corresponde a una probeta diferente de acero AISI SAE 1020 inmersa en la solución de NaCl al 3%)

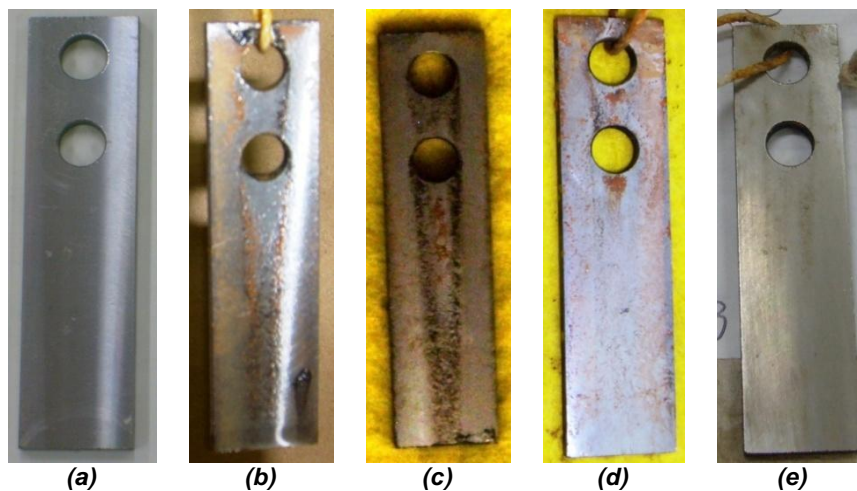
Imagen 7. Cupones sin tratamiento superficial, inmersos en NaCl al 3%. durante: (a) 0, (b) 7, (c) 15 (d) 21 y (e) 28 días.



Fuente: El Autor.

En la imagen 8 se presentan los cupones con modificación superficial a una descarga eléctrica de 5 keV, en donde la probeta de referencia (a) fue modificada a un tiempo de exposición a la dosis de 12 minutos sin inmersión en la solución de NaCl. Los cupones (b y c) modificados con un tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos e inmersos en la solución de NaCl, evidencian corrosión localizada en el área central longitudinal ante la presencia de óxidos como la hematita (amarillo) y algunos puntos rojo-pardos (hidróxidos). Al compararlos los cupones (b y c) modificados con los cupones (b y c) no modificados superficialmente, se observa que la superficie implantada con iones de titanio presenta un comportamiento más resistente a la corrosión.

Imagen 8. Cupones tratados superficialmente a 5 keV, $t_{\text{exp dosis}}$: 6 - 12 min; inmersos en NaCl al 3%., (a) 0, (b) 7, (c) 15, (d) 21 y (e) 28 días.

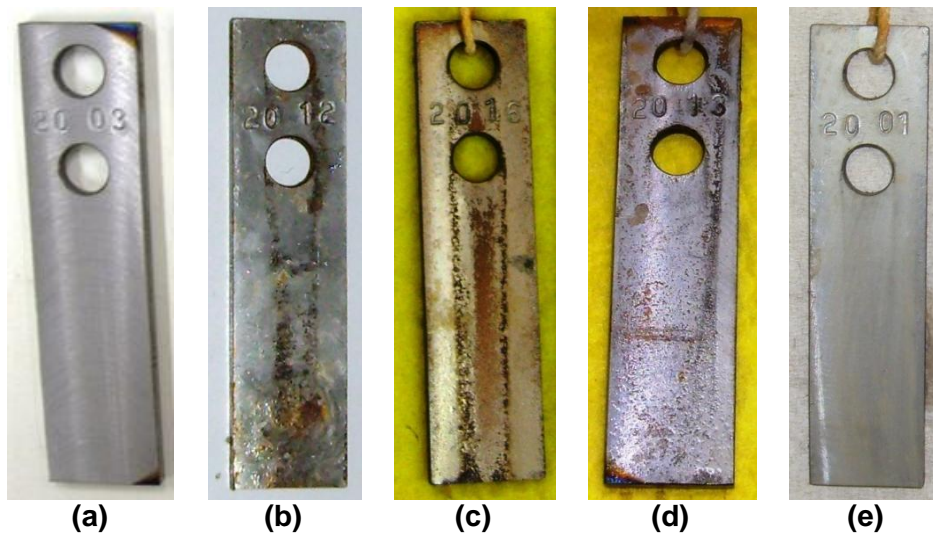


Fuente: El Autor.

Los cupones (ver imagen 8 d y e) modificados con un tiempo de implantación de 12 minutos resaltan un comportamiento anticorrosivo muy significativo, con presencia de unos cuantos puntos de corrosión con una muy buena apariencia respecto a los cupones no modificados superficialmente (ver imagen 7 d y e).

En la imagen 9, se muestran los cupones implantados superficialmente con iones de titanio a 10 keV de energía, donde presentan condiciones similares a las descritas en el párrafo anterior, en las muestras expuestas a la dosis durante 6 minutos y que estuvieron inmersas en solución electrolítica durante 7 días (b) y 15 días (c); se evidencia el mismo efecto de corrosión localizada ante la presencia de productos de corrosión. En los cupones cuyo tiempo de exposición a la dosis de implantación fue de 12 minutos; inmersos durante 21 días (d) y 28 días (e) en la solución de NaCl, se evidencia un comportamiento resistente a la corrosión, con escasos productos de corrosión en la superficie de la probeta.

Imagen 9. Cupones tratados superficialmente a 10 keV, $t_{\text{exp dosis}}: 6 - 12 \text{ min}$; inmersos en NaCl al 3%, (a) 0, (b) 7, (c) 15, (d) 21 y (e) 28 días.



Fuente: El Autor.

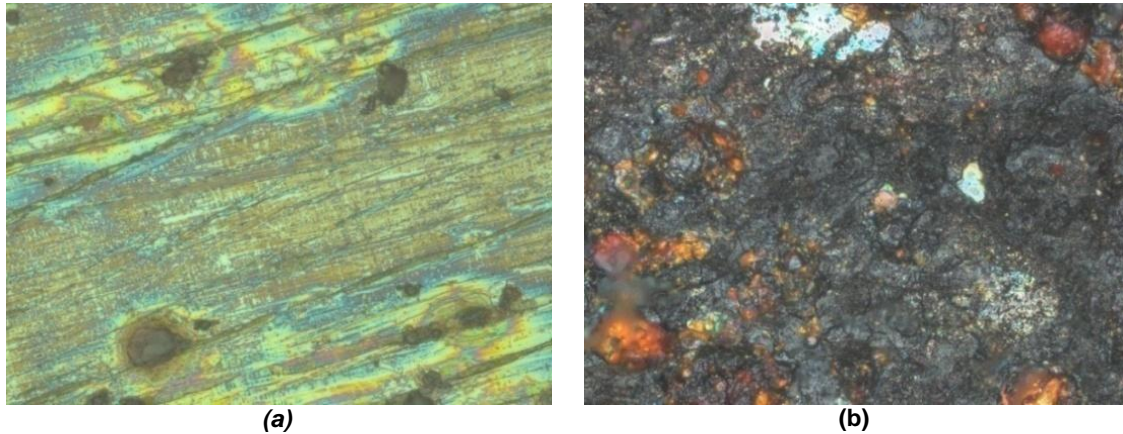
5.3. MICROSCOPIA ÓPTICA

Los registros de textura y topografía en la superficie de los cupones de acero AISI SAE 1020 sin y con modificación superficial con iones de titanio, corresponden a las áreas cercanas a la sección sobre la cual se desarrollaron las pruebas electroquímicas.

Al observar las micrografías de las texturas de un acero sin tratamiento superficial no inmerso en la solución electrolítica (imagen 10 (a)) se evidencia la formación de picaduras en la superficie ocasionadas por el efecto del ambiente

sobre la probeta aún sin estar expuesta a la solución electrolítica. En la imagen 10 (b) después de 28 días de inmersión se observa un alto grado de deterioro y presencia de corrosión por picaduras y corrosión uniforme.

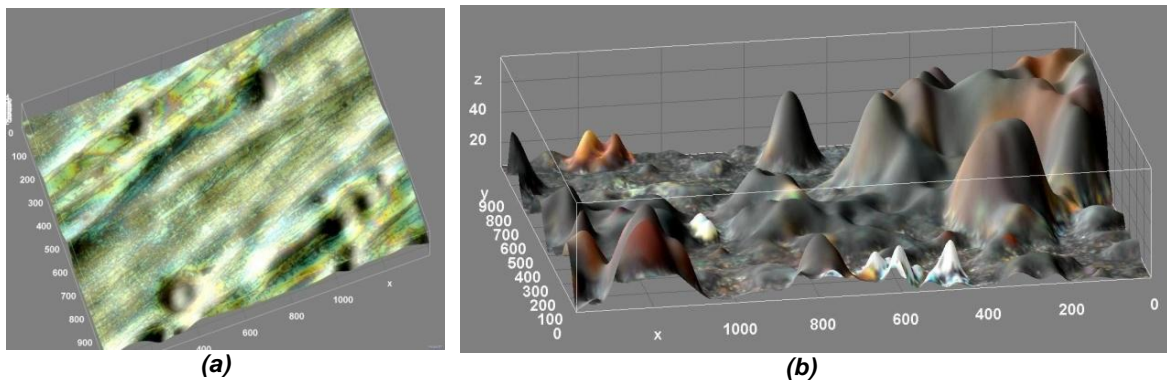
Imagen 10. Texturas en cupones sin modificación superficial, (a), blanco no expuesto, (b) después de 28 días.



Fuente: El Autor

La imagen 11 muestra las topografías de las mismas probetas mostradas en la imagen 10, donde se observa una rugosidad irregular y alto grado de picadura con profundidad considerable en el cupón inmerso 28 días, lo que significa que la corrosión no afectó solamente la superficie más externa de la probeta sino también la subsuperficie.

Imagen 11. Topografías tomadas a cupones sin tratamiento con iones Ti (a), a 0 días, blancos a 0 horas, (b) después de 28 días.

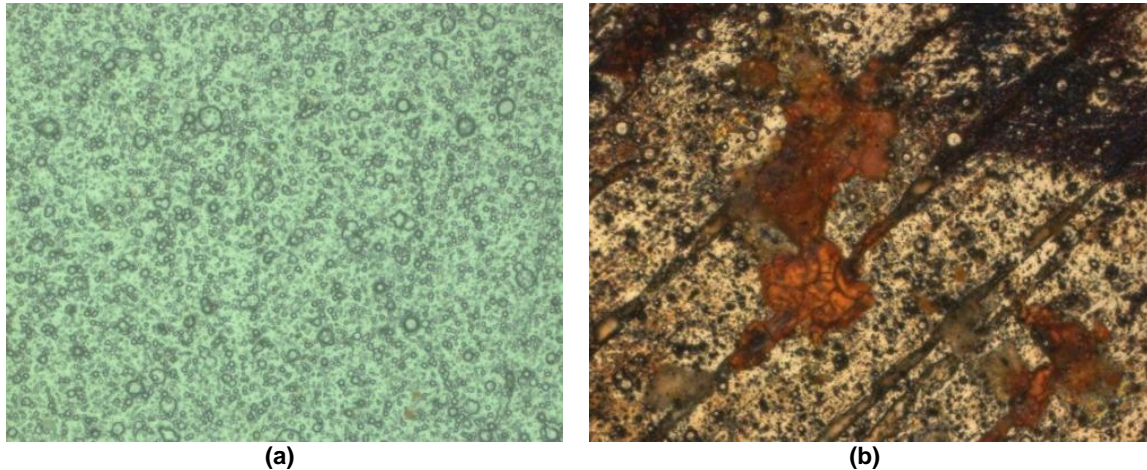


Fuente: El Autor.

Entre tanto, las imágenes 12(a) y 12(b) muestran las micrografías de las texturas resultado de un tratamiento superficial con una energía de 10 keV y un tiempo de exposición a la dosis de 12 minutos inmersos en la solución de NaCl a los 0 días y a los 28 días respectivamente, donde se observa la efectividad de la implantación de iones de titanio, con un comportamiento favorable frente al

efecto de la solución sobre el material que se resiste al efecto corrosivo de la misma, con tan solo unas trazas de corrosión localizada.

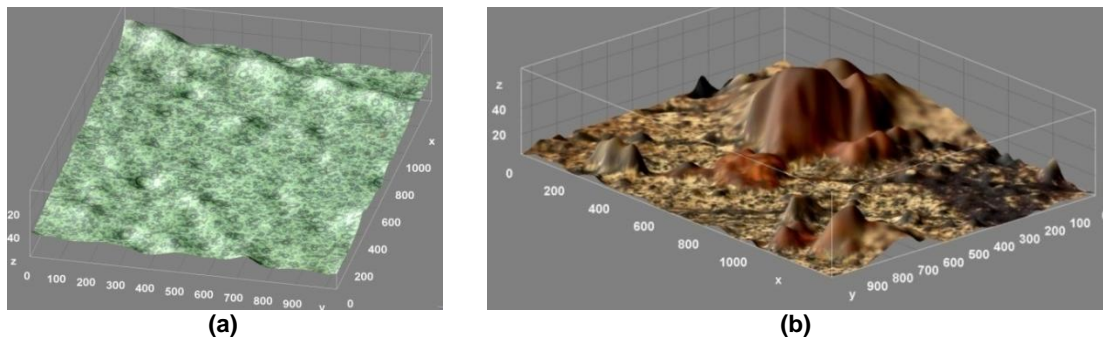
Imagen 12. Texturas en cupones modificados a descargas de 10 keV y dosis de 12 min. (a), no expuesto, (b) después de 28 días.



Fuente: El Autor.

En las imágenes 13 (a) y (b), se muestra la topografías de las mismas superficies analizadas en la imagen 12, donde la corrosión presente afecta muy poco al sustrato (material base), pues la profundidad del óxido presente es bastante menor con respecto a las muestras sin tratamiento.

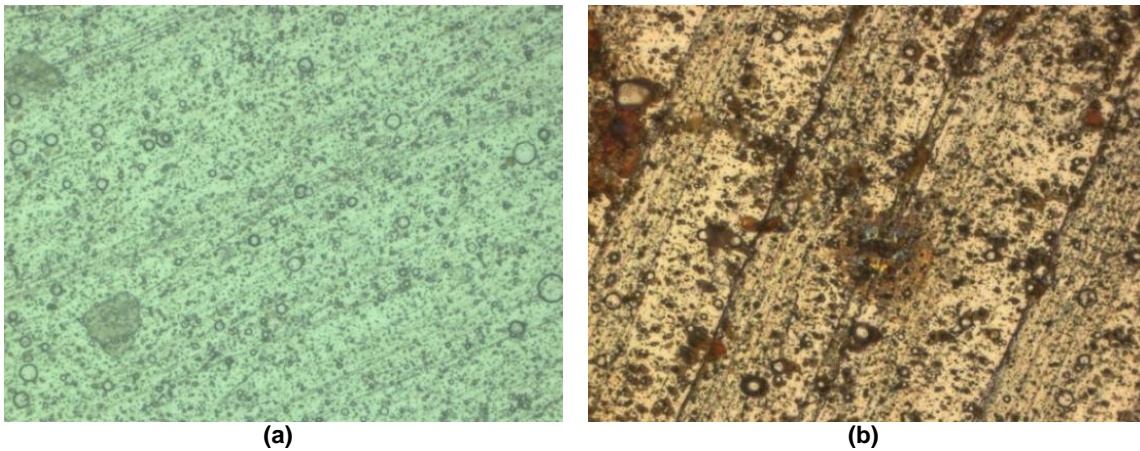
Imagen 13. Topografías tomadas en cupones modificados a una descarga de 10 keV y dosis de 12 min, inmersos en solución (a) 0 días, y (b) después de 28 días.



Fuente: El Autor.

La imagen 14 muestra las texturas para una superficie modificada con iones de titanio con una energía de 5 keV e implantadas durante 12 minutos y expuestas en solución de NaCl a 0 días (imagen 14 (a)) y 28 días (imagen 14 (b)); según lo observado existen una mínima cantidad de trazas de óxido en forma de picado distribuidas uniformemente en la superficie, siendo estas menos significativas si se comparan con los resultados obtenidos para las superficies no modificadas y modificadas con energías de 10 keV.

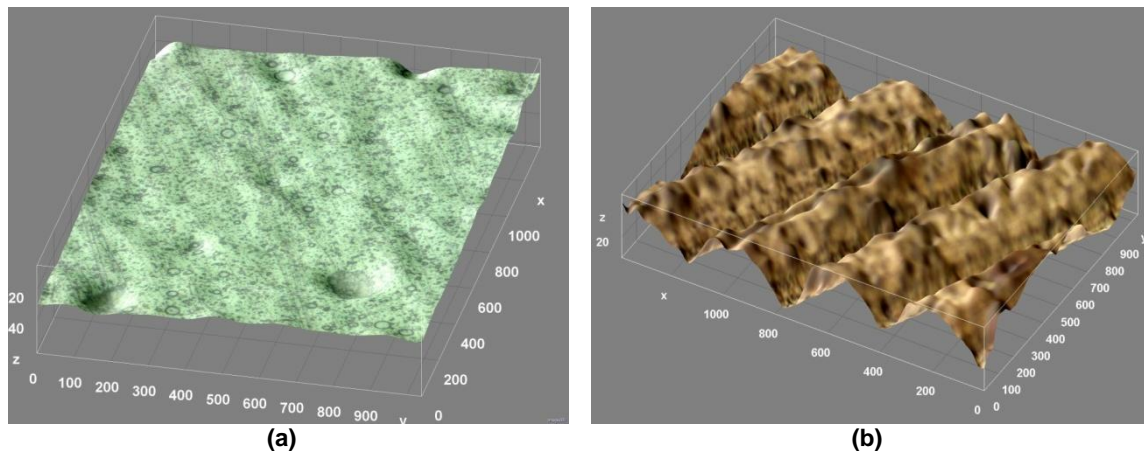
Imagen 14. Texturas de cupones modificados a descargas de 5 keV y dosis de 12 min. (a) no expuesto a la solución, (b) después de 28 días.



Fuente: El Autor.

Las imágenes 15 (a) y (b) muestran las topografías de las superficies analizadas en la imagen 14. En la 15 (b) se evidencia unos picos de profundidad ocasionados por el rallado generado en el momento de la preparación superficial y no por el picado producido por los productos de corrosión debido al efecto de la solución de NaCl al 3%. Se observa que los productos de corrosión y picado son mínimos.

Imagen 15. Topografías de cupones modificados a descargas de 5 keV y dosis de 12 min, inmersos en solución NaCl. (a) 0 días, y (b) después de 28 días.



Fuente: El Autor.

La menor cantidad de productos de corrosión presentes en las probetas modificadas superficialmente con iones de titanio a 5 keV, puede estar dada por la mayor estabilidad de la descarga durante la implantación, generando un mejor comportamiento de los iones de titanio en comparación con las probetas implantadas a 10 keV.

Las texturas y topografías registradas para las probetas de acero no implantadas e implantadas con iones Ti a 0, 7, 15, 21 y 28 días de inmersión en la solución electrolítica de NaCl, se presentan en el Anexo A con más detalle.

5.4. PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

Como se mencionó en el capítulo anterior, las técnicas electroquímicas que se utilizaron para la determinación de la velocidad de corrosión del acero AISI SAE 1020 al cual se le realizó una modificación superficial con iones de titanio mediante la técnica 3DII fueron: Potencial de Circuito Abierto (OCP), Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Extrapolación de Tafel utilizando como se mencionó anteriormente un Bipotenciostato Gill B1-STAT, del Laboratorio de Corrosión del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC) de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la UIS.

5.4.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO (OCP)

Con la finalidad de garantizar la estabilización del sistema en estudio fue necesario realizar pruebas de potencial de circuito abierto OCP por un lapso de tiempo hasta lograr un estado estacionario del mismo; con esta prueba se obtuvo el valor del potencial del circuito, el cual se aproxima al potencial de corrosión (E_{corr}) del sistema. El análisis de las gráficas de potencial de circuito abierto obtenidas de cada una de las muestras de acero AISI SAE 1020 inmerso en solución electrolítica de NaCl al 3%. Se realizó de acuerdo con los criterios de evaluación de la norma ASTM C-876-91.

En la tabla 12, se registran los valores de las mediciones del potencial de circuito abierto en milivoltios (mV) realizadas a los sistemas de cupones implantados con iones de titanio y sin tratamiento superficial.

Los potenciales a circuito abierto utilizando como electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en aceros AISI SAE 1020 con modificación superficial de iones de titanio a bajas presiones y altas energías se mantuvieron entre -429,2 y -535,4 mV durante los 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3%; a valores más negativos el material se oxida en menor medida que otro material comparable con valores más negativos, por lo tanto, el valor más noble entre los sistemas en estudio se registró en -429,2 mV para la probeta implantada con una energía de 10 keV con un tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos a los quince días de inmersión, el E_{corr} más activo registrado fue para el cupón implantado a una energía de 5 keV y un tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos cuyo valor fue de -541,4 mV a los 7 días de inmersión.

Para los cupones sin tratamiento superficial los potenciales E_{corr} estuvieron entre -532,81 mV (valor más noble) registrado a los quince días de exposición y el más activo de -592,56 mV tomado a los 21 días de exposición a la solución electrolítica. Las muestras sin tratamiento superficial presentan un comportamiento más estable respecto a aquellas modificadas con iones de titanio, sin embargo, los potenciales a circuito abierto son más negativos para las muestras sin tratamiento, lo cual indica que tiene una mayor tendencia a corroerse.

Tabla 12. Medidas OCP en milivoltios para cupones sin tratamiento e implantados utilizando electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).

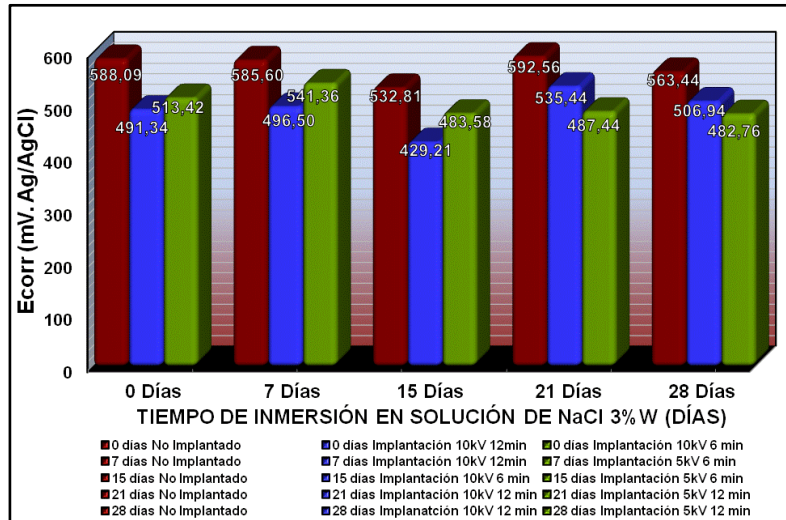
TIEMPO DE EXPOSICIÓN A SOLUCIÓN DE NaCl al 3% EN PESO	DELTA DE VOLTAJE ΔV (mV)	DELTA DE RESISTENCIA ΔR (ohm.cm ²)	E _{corr} (mV vs. Ag/AgCl)
Implantado 10 keV 12 min, 0 días (Blanco)	0,0141838	-1,113E-28	-491,3
Implantado 10 keV 6 min 0 días (Blanco)	0,0208063	-1,633E-28	-513,4
No Implantado 0 días (Blanco)	0,0036944	-2,900E-29	-588,1
Implantado 10 keV 6 min 7 días	0,0017363	-1,363E-29	-496,5
Implantado 5 keV 6 min 7 días	0,0004094	-3,214E-30	-541,4
No Implantado 7 días	0,0055168	-4,331E-29	-585,6
Implantado 10 keV 6 min 15 días	0,0104318	-8,189E-29	-429,2
Implantado 5 keV 6 min 15 días	0,0035866	-2,815E-29	-483,6
No Implantado 15 días	0,0078852	-6,190E-29	-532,8
Implantado 10 keV 12 min 21 días	0,0065877	-5,171E-29	-473,1
Implantado 5 keV 12 min 21 días	0,0051501	-4,043E-29	-485,9
No Implantado 21 días	0,0085443	-6,707E-29	-566,1
Implantado 10 keV 12 min 28 días	0,0064210	-5,040E-29	-498,8
Implantado 5 keV 12 min 28 días	0,0000906	-7,115E-31	-527,0
No Implantado 28 días	0,0037464	-2,941E-29	-563,4

Fuente: El Autor.

En la Figura 4 se comparan los valores promedio de las mediciones realizadas para cada sistema en función del tiempo de inmersión a la solución de NaCl al 3%.

El anexo B presenta las gráficas de potencial de circuito abierto de acuerdo con los tiempos de exposición a la solución electrolítica de NaCl al 3% propuestos para esta investigación, en cupones de acero AISI SAE 1020 con modificación superficial de iones de titanio a bajas presiones y alta energía y aquellos sin tratamiento superficial.

Figura 4. Medidas OCP en cupones sin tratamiento superficial e implantados.



Fuente: El Autor.

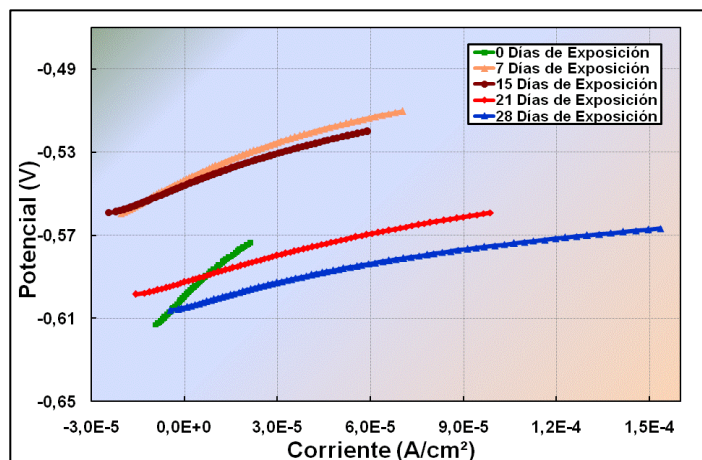
5.4.2. RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL

Se efectuó el montaje de la celda electroquímica según lo establecido en la norma ASTM G5-94 y las condiciones de prueba descritas en la sección 4.5.3.2. Antes de efectuar el ensayo LPR se registró el potencial de circuito abierto, E_{corr} hasta estabilizarse con una variación no mayor a ± 1 mV/min.

Una vez verificadas las condiciones, se efectuó el barrido de potencial de acuerdo con las especificaciones, se registraron los valores de Potencial aplicado y corriente obtenida para graficar la curva de polarización como Potencial vs Corriente; luego se determinó gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el origen de la gráfica ($\Delta E = 0$) según lo recomendado por la norma ASTM G59. Lo anterior se visualiza en la Figura 5, donde se grafican las curvas R_p obtenidas para los aceros sin tratamiento superficial.

Debido a que la corriente es una medida de la velocidad a la que se lleva a cabo un proceso, que en este caso es la corrosión, una menor pendiente indica una mayor velocidad de corrosión. Así de la figura puede concluirse que los cupones muestran un incremento en la velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo de exposición a la solución electrolítica, por lo tanto la menor pendiente obtenida corresponde al cupón sin tratamiento superficial expuesto durante 28 días a la solución de NaCl al 3%, cuyo valor es 447,5 mV.

Figura 5. Curvas Rp en cupones sin tratamiento superficial inmersos en solución NaCl de 0 días (blancos) a 28 días (672 horas).



Fuente: El Autor.

En las tablas 13 y 14 se encuentran los valores de las pendientes Rp obtenidas de cada una de las curvas de los sistemas analizados, en la primera se muestran los resultados para las probetas implantadas con iones Ti a 10 y 5 keV con tiempo de exposición a la dosis de 6 min y que estuvieron expuestas a la solución electrolítica de 0 a 15 días. En la segunda se encuentran los valores para los cupones implantados a 5 y 10 keV con tiempo de exposición a la dosis de 12 min que estuvieron inmersos en la solución de NaCl de 0 a 28 días, en ambos casos se incluyen los valores Rp para los cupones sin tratamiento superficial.

Tabla 13. Medidas Rp en cupones sin tratamiento e implantados a descargas de 5-10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min.

CONDICIONES DE IMPLANTACIÓN	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (Ohm.cm ²)		
	0 DÍAS	7 DÍAS	15 DÍAS
Sin Modificación (Blanco)	1535,0	731,6	598,3
Implantación 10 keV 6 min	3371,0	2208,7	2133,0
Implantación 5 keV 6 min	-----	2857,6	1807,0

Fuente: El Autor.

Tanto para las muestras sin tratamiento superficial como aquellas modificadas con iones Ti, la resistencia a la polarización va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de exposición al electrolito, pero en las segundas la resistencia es mayor y el efecto corrosivo de la solución es menor.

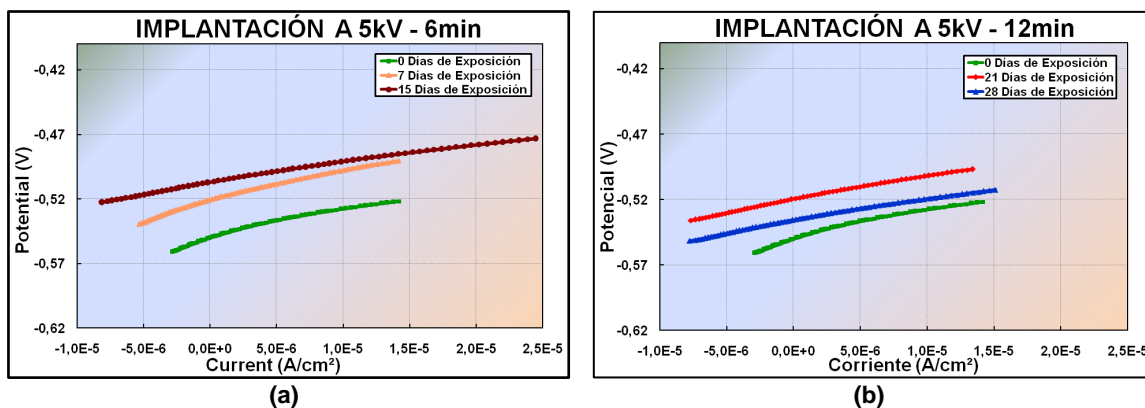
Tabla 14. Medidas Rp en cupones sin tratamiento e implantados a descargas de 5-10 keV y $t_{exp\ dosis}$: 12 min.

CONDICIONES DE IMPLANTACIÓN	RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (Ohm.cm ²)		
	0 DÍAS	21 DÍAS	28 DÍAS
Sin Modificación (Blanco)	1535,0	434,5	447,5
Implantación 10 keV 12 min	3908,0	1750,0	971,6
Implantación 5 keV 12 min	-----	2042,0	1914,0

Fuente: El Autor

En las Figuras 6 y 7 se presentan las curvas Rp para cupones implantados con iones de titanio a una energía de 5 keV y 10 keV respectivamente, que estuvieron inmersos en solución de NaCl al 3% de 0 a 28 días. En el transcurso del tiempo de inmersión en la solución de NaCl, para los cupones sin tratamiento superficial las pendientes obtenidas fueron bajas con respecto a los cupones implantados con iones Ti, en los primeros el material tiene una menor resistencia al paso de la corriente, lo que representa una vulnerabilidad de este frente a la corrosión; en los segundos el decrecimiento con el tiempo fue proporcional y no muy drástico con respecto a aquellos que no estuvieron expuestos a la solución; en los primeros 15 días de exposición a la solución de NaCl los cupones implantados a 10 keV y a un tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos las pruebas de resistencia a la polarización mostraron que sus pendientes son mayores a las encontradas en aceros implantados a 5 keV.

Figura 6. Curvas Rp en cupones implantados a 5 keV y $t_{exp\ dosis}$: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en NaCl al 3% de 0 días (0 horas) a 28 días (672 horas).

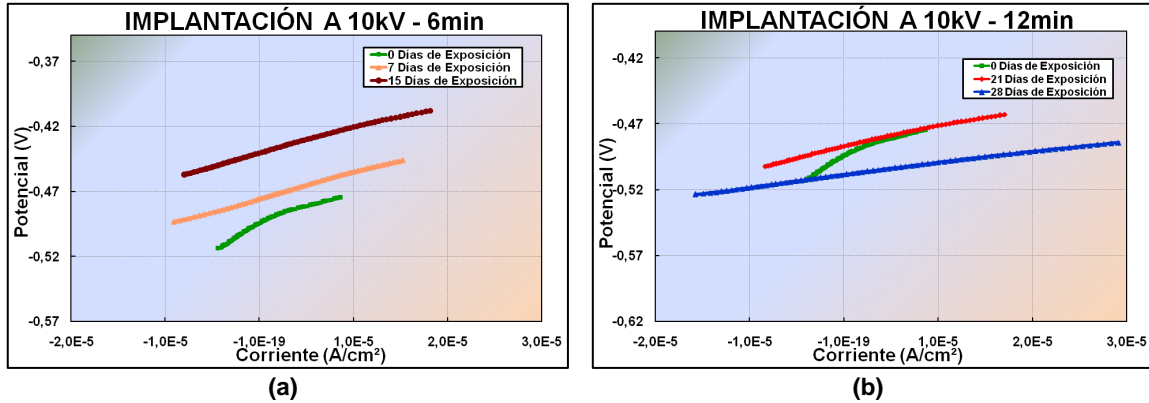


Fuente: El Autor

Los resultados obtenidos en las pruebas topográficas mostraron que en los cupones implantados con una descarga de 5 keV tenían mejor apariencia frente a la corrosión que aquellos implantados con una descarga de 10 keV; en las pruebas de resistencia a la polarización los valores Rp son bastante similares para las dos energías, cabe anotar que es más alta en los cupones implantados

a 5 keV de energía, lo que confirma un mejor comportamiento de la capa implantada a bajas energías que disminuye el efecto corrosivo de la solución salina.

Figura 7. Curvas Rp en cupones implantados a descargas de 10 keV y t_{exp} dosis: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en solución NaCl al 3%.

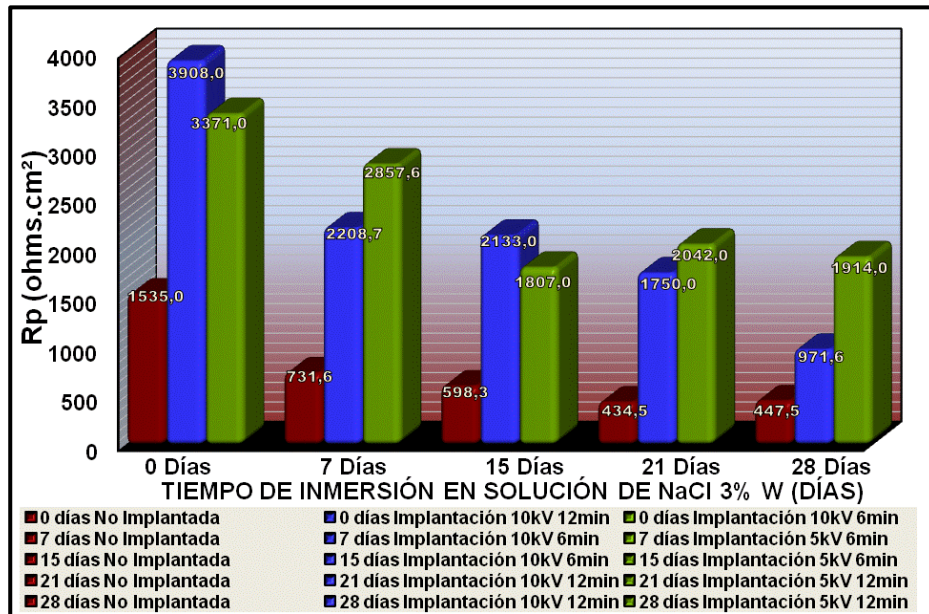


Fuente: El Autor

En la figura 8 se hace una representación gráfica comparativa de los valores de resistencia a la polarización en función del tiempo de exposición a la solución electrolítica para los cupones implantados con iones titanio y aquellos sin tratamiento superficial. Como se observó en las curvas Potencial vs. Corriente, los cupones sin tratamiento tienen una resistencia a la polarización muy baja con respecto a los cupones implantados con iones Ti, es claro en la gráfica el efecto favorable que esta técnica de tratamiento proporciona a la superficie del material al minimizar drásticamente el paso de la corriente en el sustrato, y el material se hace resistente a la corrosión aún a través del tiempo de inmersión en la solución.

En el Anexo C se muestran los diagramas Rp obtenidos para cada tiempo de inmersión a la solución electrolítica estudiado, determinando en cada uno de ellos la pendiente Rp de la curva para cada sistema analizado en esta investigación.

Figura 8. Medidas Rp comparativas en cupones sin tratamiento e implantados con iones Ti, con $t_{exp\ dosis}$: 6 - 12 minutos, inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.



Fuente: El Autor.

5.4.3. EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Como las mediciones de OCP, Rp y EIS, no son de carácter destructivas, se dejaron al final los ensayos de extrapolación de Tafel que si lo son; teniendo en cuenta que el tratamiento superficial objeto de esta investigación incide para tan solo unos nanómetros de espesor.

Trazadas las curvas de polarización, las pendientes de Tafel se determinaron por extrapolación de las zonas catódica y anódica de las curvas resultantes, con las pendientes de las rectas se obtuvieron los valores β_a y β_c , a partir de los cuales se obtiene el valor B de la constante de Stern-Geary necesaria para el cálculo de la corriente de corrosión I_{corr} , con el que se determinó posteriormente la velocidad de corrosión de acuerdo a la norma ASTM G 102.

En la tabla 15 se presentan los valores de β_a y β_c para los sistemas analizados; con los cuales se calculan B, I_{corr} y V_{corr} ; teniendo en cuenta para la determinación de estos, que el área de exposición de los cupones durante los ensayos fue de $0,785\text{ cm}^2$; que de acuerdo con la composición química del acero estudiado, el elemento químico predominante es el hierro, y su peso equivalente (W_{Fe}) es de 27,92 gr y que la densidad específica del hierro δ_{Fe} es $7,86\text{ gr/cm}^3$);.

Tabla 15. Velocidad de Corrosión en cupones sin tratamiento e implantados, inmersos en NaCl al 3%. de 0 a 28 días.

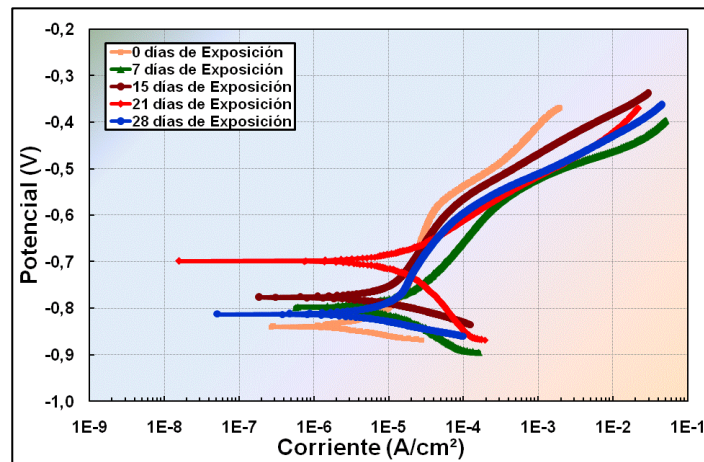
TIEMPO DE EXPOSICIÓN A SLN DE NaCl al 3% Y CARACTERÍSTICAS DE IMPLANTACIÓN	β_a (mV)	β_c (mV)	B (V/década)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mpy)
0 días No Implantada	945,51	201,16	0,0720	59,772	28,242
0 días Implantación 10 keV 12 min	92,12	412,32	0,0327	10,658	5,036
0 días Implantación 10 keV 6 min	96,36	257,05	0,0304	11,501	5,434
7 días No Implantada	101,28	201,16	0,0293	50,929	24,063
7 días Implantación 10 keV 6 min	557,07	32,47	0,0133	7,684	3,631
7 días Implantación 5 keV 6 min	129,57	367,96	0,0416	18,549	8,764
15 días No Implantada	232,45	201,16	0,0468	99,699	47,106
15 días Implantación 10 keV 6 min	145,07	595,44	0,0507	30,250	14,293
15 días Implantación 5 keV 6 min	233,34	354,76	0,0611	43,087	20,358
21 días No Implantada	103,64	203,81	0,0298	87,463	41,325
21 días Implantación 10 keV 12 min	152,85	365,47	0,0468	34,066	16,096
21 días Implantación 5 keV 12 min	146,00	462,89	0,0482	30,066	14,206
28 días No Implantada	309,65	203,81	0,0534	151,926	71,783
28 días Implantación 10 keV 12 min	140,58	408,47	0,0454	59,542	28,133
28 días Implantación 5 keV 12 min	115,50	262,06	0,0348	23,168	10,947

Fuente: El Autor.

Los cupones sin tratamiento superficial mostraron una velocidad de corrosión bastante mayor comparada con aquellos cupones tratados con iones Ti, superándola en algunos casos hasta en un 85%, como es el caso de los cupones expuestos durante 28 días a la solución de NaCl al 3% en donde el cupón implantado con una energía de 5 keV durante 12 minutos presentó una velocidad de corrosión de 10, 947 mpy mientras que el cupón sin tratamiento tuvo una V_{corr} de 71,783 mpy, que puntualiza el efecto favorable del tratamiento superficial en el control de la oxidación de aceros de bajo contenido de carbono expuestos a medios agresivos como la solución de NaCl al 3%.

Al observar la figura 9, se muestran las curvas Tafel obtenidas para las probetas sin implantar (blancos) de 0 a 28 días de exposición, donde se observa de manera general, que al aumentar el tiempo de inmersión de las probetas en la solución, los potenciales disminuyen hacia valores negativos junto con un aumento en la densidad de corriente, indicando la susceptibilidad del acero a la degradación.

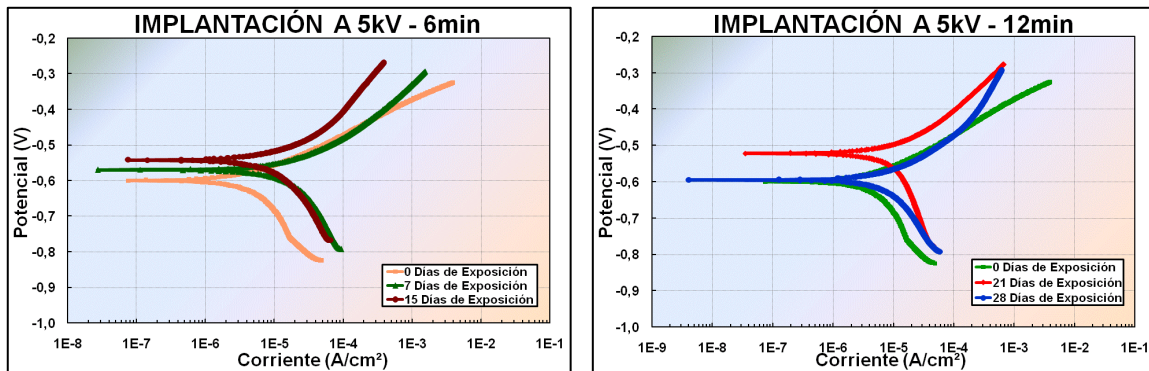
Figura 9. Curvas Tafel para cupones sin tratamiento superficial inmersos en NaCl al 3%, de 0 días (blanco) a 28 días (672 horas).



Fuente: El Autor.

Las curvas Tafel de las figuras 10 y 11 muestran los resultados obtenidos en cupones tratados superficialmente con iones Ti a descargas de 5 y 10 keV de energía respectivamente para tiempos de exposición a la dosis de 6 y 12 min en los dos casos.

Figura 10. Curvas Tafel para cupones tratados a descargas de 5 keV y t_{exp} dosis: 6 min (a) y 12 min (b), inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.



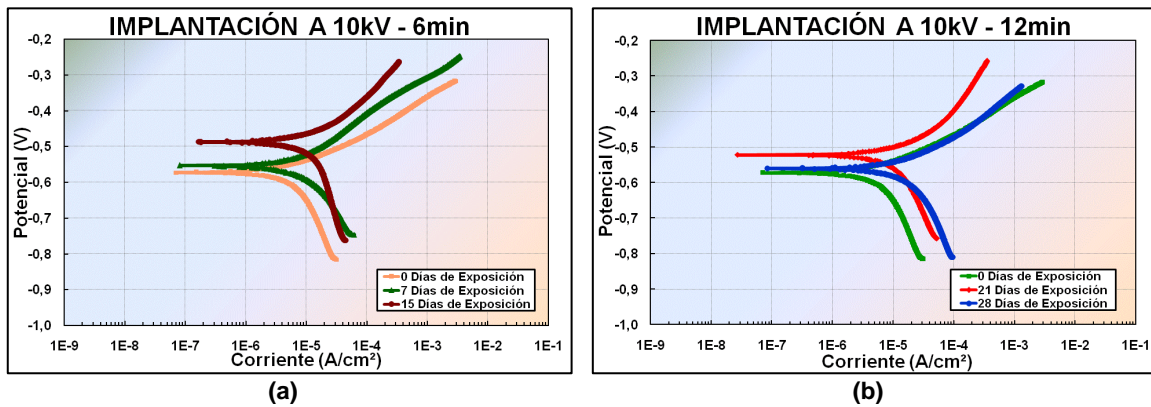
(a)

(b)

Fuente. El Autor.

Mientras en los cupones sin tratamiento superficial los potenciales de corrosión estuvieron en un rango de -850 a -700 mV; los cupones tratados con iones Ti estuvieron entre -600 a -500 mV. Entre tanto, las corrientes de corrosión en los cupones con modificación superficial estuvieron en un rango aproximado de 1×10^{-7} a 1×10^{-6} A/cm²; en las probetas no tratadas, el rango fue más amplio con valores de corriente que van desde 1×10^{-8} hasta 1×10^{-6} A/cm², como es el caso de la probeta no tratada expuesta 28 días a la solución de NaCl, que indica un control de la reacción por transferencia de carga, con menor resistencia a la corrosión.

Figura 11. Curvas Tafel para cupones tratados a descargas de 10 keV y t_{exp} dosis: 6 min (a) y 12 min (b) inmersos en NaCl al 3% de 0 a 28 días.

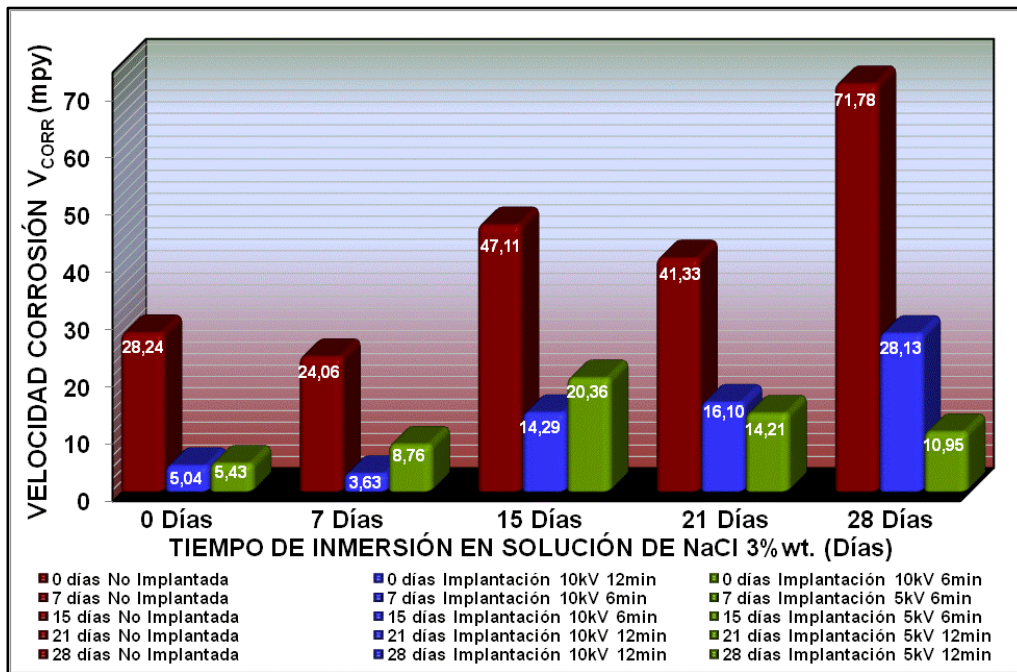


Fuente: El Autor.

El análisis de las curvas Tafel ratifica los resultados obtenidos en los ensayos R_p , que describe en la curva del acero no tratado inmerso en NaCl durante 28 días un marcado corrimiento hacia la derecha que indica mayor paso de la corriente por ende mayor velocidad de corrosión, contrario a lo ocurre con las muestras implantadas en donde el comportamiento de la corriente en el tiempo no varía significativamente desde las muestras blanco con respecto a aquellas inmersas durante 28 días en la solución.

En la figura 12 se comparan los resultados de V_{corr} calculados en los cupones tratados con iones Ti vs. aquellos sin modificación superficial; en donde se demuestra que en los cupones tratados con tiempo de exposición a la dosis de 6 minutos (de 0 a 15 días de inmersión en NaCl), la diferencia de las velocidades de corrosión entre los cupones con descargas de 5 y 10 keV es poco significativa, si se comparan estas con los cupones no tratados, la diferencia es representativa. Es importante destacar que las muestras tratadas a una descarga de 5 keV y 6 min, inmersas de 0 a 15 días en solución de NaCl, tienen mayor velocidad de corrosión sobre aquellos a una descarga de 10 keV; caso contrario se presenta en los cupones implantados durante 12 min, inmersos en NaCl durante 21 y 28 días, en donde se registra mayor resistencia a la corrosión en los cupones con descargas de energía de 5 keV respecto a aquellos implantados a 10 keV, lo que permite concluir, que se genera mayor estabilidad del pulso de descarga a bajas energías, a medida que aumenta el tiempo de exposición a la dosis de implantación.

Figura 12.Comparativo velocidades de corrosión en cupones sin tratamiento e implantados con iones Ti, inmersos en NaCl al 3%., de 0 a 28 días.



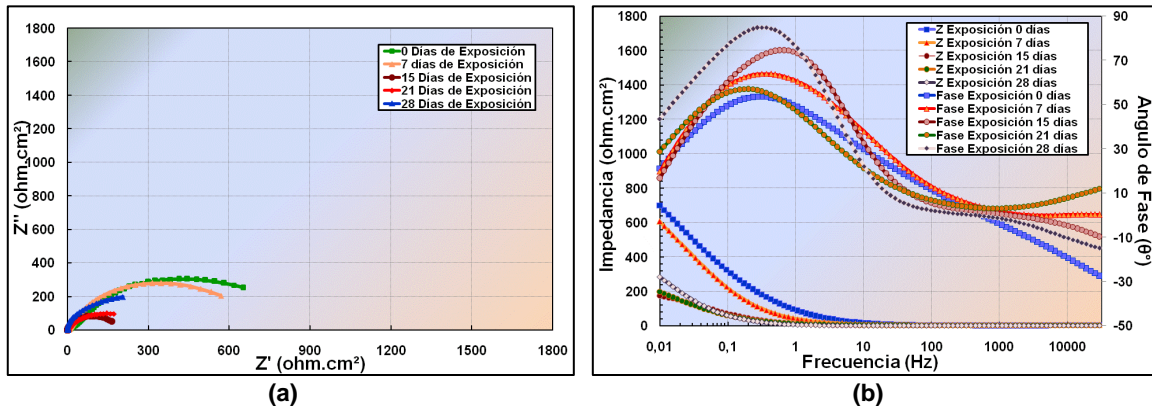
Fuente: El Autor.

5.4.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUIMICA

Los diagramas Nyquist para las muestras sin tratamiento superficial (ver Figura 13) muestran la presencia de un domo que no se comporta como un círculo ideal, lo que indica que las capas de óxidos formadas en la superficie de la muestra no son completamente homogéneas, además muestran que a medida que incrementa el tiempo de exposición al electrolito el domo disminuye su diámetro, lo que representa menor resistencia a la corrosión.

Las variaciones según el diagrama Bode se presentan a bajas frecuencias, de hasta 100 Hz, teniendo en cuenta que el rango de trabajo es de 30000 Hz a 0,01 Hz, y el máximo ángulo de fase se registra a 28 días de exposición a la solución electrolítica a una frecuencia de 0,3 Hz y se sitúa a 85° aproximadamente.

Figura 13. Diagramas Nyquist/Bode en cupones sin tratamiento superficial inmersos en NaCl al 3%, de 0 a 28 días.

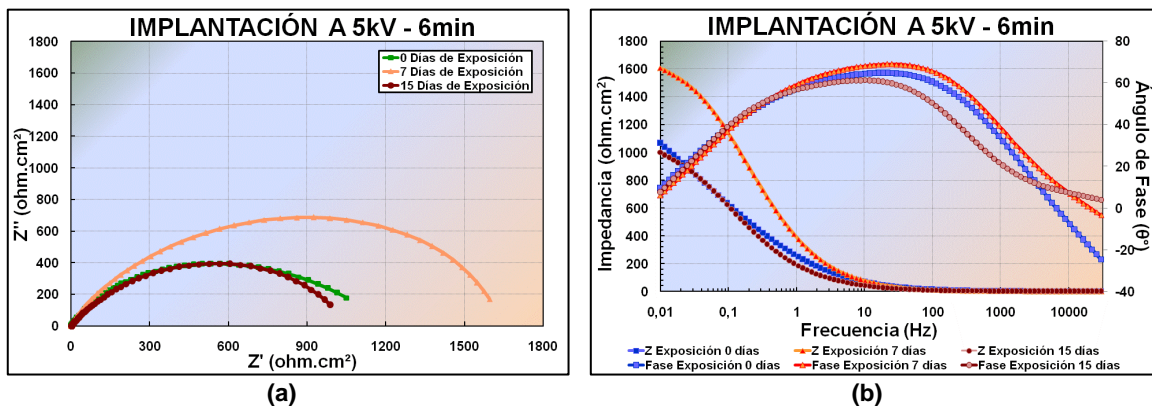


Fuente: El Autor.

Una condición para que exista corrosión por picadura es la existencia de una película conductora porosa en la superficie del acero, de acuerdo con los espectros de impedancia el material es susceptible a generar transferencia de carga cuando se encuentra en contacto con la solución electrolítica.

En Las figura 14 y 15 se muestra los diagramas Nyquist / Bode en probetas implantadas con iones Ti a una descarga pulsada de 5 keV, para tiempos de implantación de 6 min figura 14 ((a) y (b)) y para tiempos de implantación de 12 min (figura 15 (a) y (b)), se puede observar que de 0 a 15 días de inmersión en NaCl los diagramas de Nyquist son muy similares, a los 7 días el domo aumenta su tamaño considerablemente (figura 14a), lo que indica que se formó una capa de óxido que se opone al paso de corriente, evitando la corrosión del sustrato. Mientras el ángulo de fase aumenta en amplitud a frecuencias de 100 Hz a 10 Hz sin que su medida supere los 65° aproximadamente.

Figura 14. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 5 keV y $t_{\text{exp dosis}}: 6 \text{ min}$.

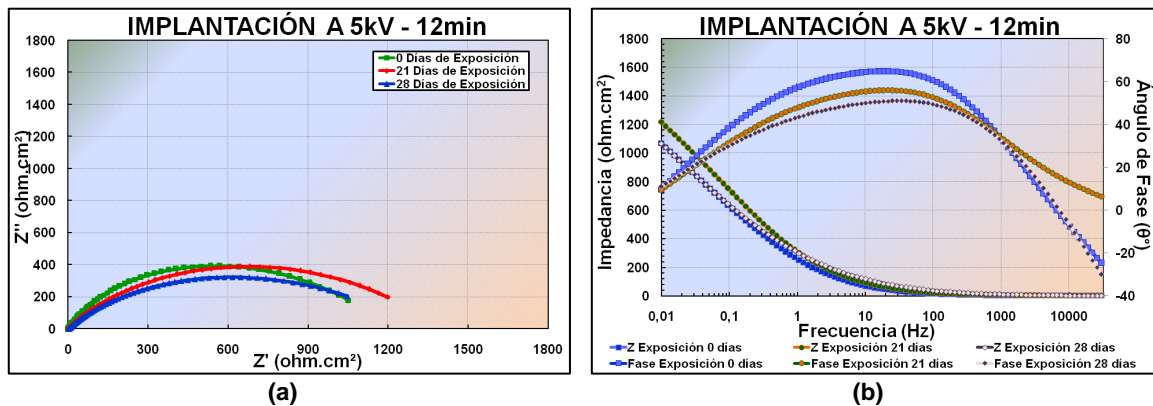


Fuente: El Autor.

En la figura 15, los diagramas Nyquist para los cupones implantados con iones Ti, expuestos a la solución durante 21 y 28 días, no varían mucho con respecto al cupón tratado que no se expuso a NaCl al 3%, aunque los domos no son del todo círculos ideales, si tienen un diámetro más amplio, comparado con los cupones sin tratamiento superficial (figura 13), ahora bien, los ángulos de fase en los diagramas Bode (15(b)), no superan los 60° en las muestras expuestas durante 21 y 28 e incluso, son menores que para la muestra no expuesta a la solución de NaCl.

La diferencia en los diámetros de los domos para las muestras implantadas con iones Ti versus aquellas sin tratamiento superficial son contundentes, mientras en las primeras se observa la oposición que el material genera al paso de la corriente y retarda el proceso de corrosión en la superficie expuesta, en las segundas ocurre el efecto contrario, no existe oposición alguna al paso de la corriente a través de la interfase y el material es vulnerable a la degradación.

Figura 15. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 5 keV y t_{exp} dosis: 12 min.

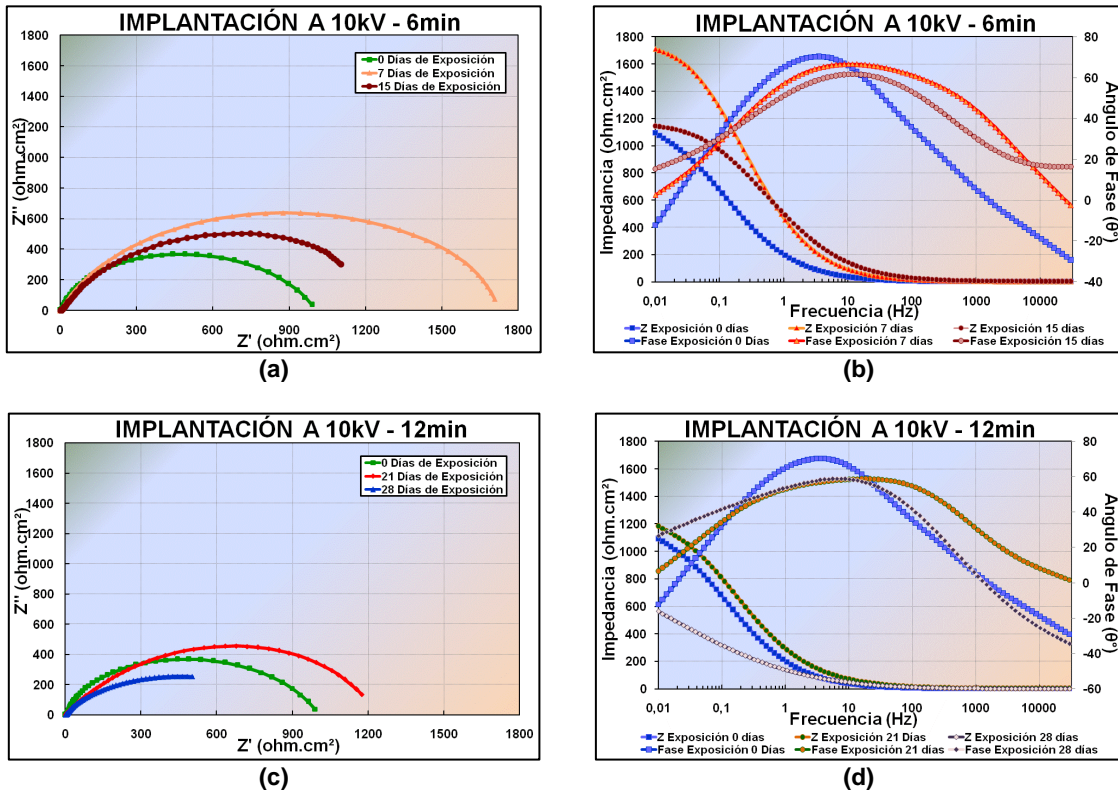


Fuente: El Autor.

Efectos similares se observan en los diagramas Nyquist / Bode para las muestras implantadas a 10 keV de energía de descarga y tiempos de exposición de 6 y 12 minutos (Figura 16), aunque las condiciones muestran un efecto similar a las muestras implantadas a 5 keV es claro que se presenta una menor resistencia al paso de la corriente en los cupones implantados a 10 keV, confirmando así los resultados obtenidos de las pruebas Rp y Tafel antes mencionadas.

Para apreciar con mayor claridad el efecto de la implantación iónica sobre el material con el paso del tiempo de inmersión a la solución electrolítica y mostrar el efecto de esta técnica en los diagramas Nyquist / Bode, el Anexo E muestra la secuencia de los ensayos durante el tiempo.

Figura 16. Diagramas Nyquist/Bode en cupones con tratamiento a descargas de 10 keV y t_{exp} dosis: 6 min ((a) y (b)); y de 12 min ((c) y (d)).



Fuente: El Autor.

Los diagramas por si solos describen un comportamiento claro y diferente entre las muestras tratadas y aquellas no modificadas superficialmente, sin embargo los datos suministrados en esta prueba solo pueden ser confirmados al calcular la densidad de corriente de corrosión en cada sistema; para tal fin se define un circuito equivalente que describa el comportamiento del material en la solución y que nos permita determinar dicho valor después del ejercicio.

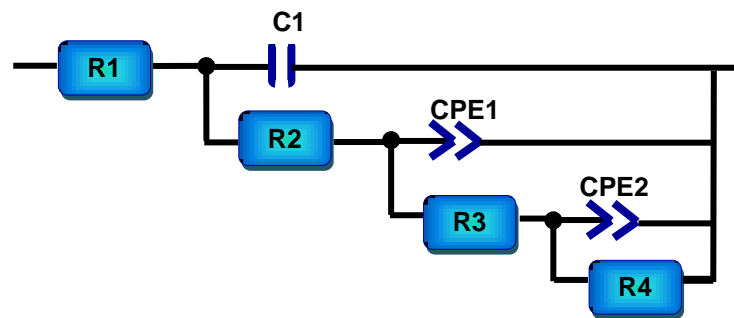
5.4.4.1. Circuitos equivalentes propuestos.

De acuerdo con el anterior análisis se propone implementar un modelo de circuito equivalente que facilite la interpretación de los valores obtenidos de los ensayos de impedancia en cupones tratados y sin modificación superficial que teóricamente, debe ajustarse a todos los diagramas con condiciones similares trabajados en esta investigación. Los valores experimentalmente obtenidos se llevan a un circuito RC compuesto por elementos simples como resistencias y elementos complejos (elementos de fase constante - CPE) que determinan los fenómenos electroquímicos presentes en el sistema analizado.

Apoyados en el software Zview (Scribner Associates, Inc) como herramienta para la generación de los espectros de los circuitos equivalentes se simulan diferentes tipos de interfase electrodo – electrolito hasta llegar a un circuito en el que se determine el efecto de cada elemento en el sistema y las propiedades de estos dentro del circuito eléctrico.

La proximidad y exactitud de los valores determinados por el simulador Zview con los datos experimentales arrojados por las pruebas de impedancia electroquímica se muestran en el anexo F, por medio de los cuales se evidencia que el circuito equivalente propuesto se acerca sustancialmente con los sistemas analizados.

Figura 17. Circuito equivalente en cupones tratados con iones Ti a descargas de 5 y 10 keV - $t_{exp\ dosis}$: 6 y 12 min.



Fuente: El Autor.

El modelo propuesto para los cupones implantados se presenta en la Figura 17; donde se muestra una resistencia R1 correspondiente a la solución electrolítica, que está en serie con un elemento de fase constante C1 que equivale a la interfase existente entre el electrolito y los productos de corrosión; una resistencia R2 que representa la capa de iones Ti implantados en paralelo con un elemento CPE1 que corresponde a la interfase entre los productos de corrosión y la primera capa de iones Ti; una resistencia R3 que equivale a la capa de iones nitrógeno implantados previamente a la capa de iones Ti, en paralelo con un elemento CPE2 que corresponde a la interfase de de la capa de iones Ti con la capa nitrurada y por último una resistencia R4 que equivale al material base.

Los espectros se caracterizan por la presencia incipiente en algunos casos de dos domos, semicírculos achatados (su centro no está sobre el eje real de la impedancia), que describen la doble capa de iones implantada.

En las Tablas 16 y 17, se muestran los valores de los elementos del circuito equivalente obtenidos mediante el ajuste en el software Zview para muestras implantadas a descargas de 10 y 5 keV respectivamente con tiempos de exposición a la dosis de 6 min (0 a 15 días) y 12 min (0 - 21 y 28 días).

Tabla 16. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones tratados a descargas de 10 keV y $t_{exp\ dosis} = 6 - 12$ min.

TIEMPO EXPOSICIÓN SLN. NaCl al 3% WT. (DÍAS)	R1 (ohm.cm ²)	C1 (F/cm ²)	R2 (ohm.cm ²)	CPE1 (F/cm ²)	R3 (ohm.cm ²)	CPE2 (F/cm ²)	R4 (ohm.cm ²)
0	5.342	0.00066752	200.3	0.00061917	-231.3	0.00022363	1017
7	1.402	5.6455E-05	5.588	0.00046023	441.3	1.4409E-05	1404
15	1.879	2.6456E-06	1.696	0.00041725	452.6	0.00052692	1511
21	2.420	9.6243E-05	7.826	0.00072039	288.6	0.00039439	1161
28	0.59987	0.00064501	40.99	0.004538	557.5	0.00097905	896.1

Fuente: El Autor.

Como se puede observar para los diferentes sistemas, el comportamiento capacitivo aumenta con el tiempo de exposición a la solución electrolítica, por ende el comportamiento resistivo disminuye. Esto indica el paso de agentes agresivos (O₂, Cl⁻, y H₂O), desde la solución a la superficie del material.

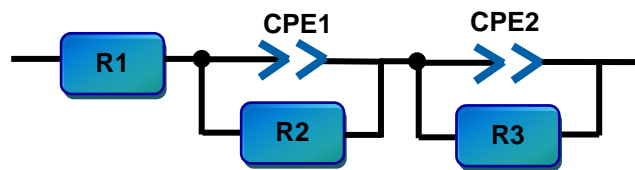
Tabla 17. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones tratados a descargas de 5 keV y $t_{exp\ dosis} = 6 - 12$ min.

TIEMPO EXPOSICIÓN SLN. NaCl al 3% WT. (DÍAS)	R1 (ohm.cm ²)	C1 (F/cm ²)	R2 (ohm.cm ²)	CPE1 (F/cm ²)	R3 (ohm.cm ²)	CPE2 (F/cm ²)	R4 (ohm.cm ²)
0	0.18958	0.00026979	15.64	0.00054723	64.16	0.00108570	1156
7	0.30752	0.00024169	11.96	0.0010981	118.6	0.00040658	1116
15	2.286	0.00022401	5.763	0.00096003	210.4	0.00075098	1020
21	2.39	7.2819E-05	6.012	0.00093018	712.8	0.00073431	683.4
28	0.51636	6.4525E-05	13.58	0.00095143	151.2	0.00129600	1102

Fuente: El Autor.

El modelo aplicado en las muestras sin tratamiento superficial se muestra en la Figura 18, el cual consta de una resistencia R1 correspondiente a la solución electrolítica que se encuentra en serie con un conjunto de elementos RC compuesto por una resistencia R2 (productos de corrosión) en paralelo con un elemento complejo CPE1 que corresponde a la interfase solución – productos de corrosión y un segundo conjunto compuesto por una resistencia R3 correspondiente al metal base en paralelo con un elemento complejo CPE2 que equivale a la interfase entre la capa formada por los productos de corrosión y el sustrato.

Figura 18. Circuito equivalente para cupones sin tratamiento superficial.



Fuente: El Autor.

La Tabla 18 describe los valores resultado de los elementos del circuito en donde se demuestra que tanto la resistencia R2 como la R3 van disminuyendo con el tiempo de exposición a la solución electrolítica, como consecuencia de la adsorción por parte del metal base de agua y contaminantes. Oxígeno y agua reaccionan con el hierro para formar óxidos, en los espectros de impedancia se observa la aparición de una constante de tiempo adicional a bajas frecuencias (0,01Hz a 100 Hz), indicando reacciones en la capa electroquímica.

Tabla 18. Mediciones de los componentes del circuito equivalente en cupones sin tratamiento superficial.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN EN SLN. NaCl al 3%. (DÍAS)	R1 (ohm,cm ²)	CPE1 (F/cm ²)	R2 (ohm,cm ²)	CPE2 (F/cm ²)	R3 (ohm,cm ²)
0	1.239	0.011997	114.3	0.0109840	635.6
7	3.747	0.028234	101.3	0.0103200	638.4
15	1.367	0.039211	34.45	0.0384570	165.8
21	2.793	0.045994	1.051	0.0338030	242.6
28	0.86672	0.056655	48.58	0.0618400	298.7

Fuente: El Autor.

En la tabla 19, se encuentran las densidades de corriente de corrosión calculadas de acuerdo con los datos obtenidos de los ensayos EIS y el resultado de la simulación en Zview. Para el tiempo 0 la probeta implantada con iones Ti a 5 keV presentó la menor I_{corr} con un valor de $2,25 \times 10^{-5}$ A/cm², el cupón implantado a 10 keV registró un valor cercano y aproximadamente dos veces menor al presentado por la probeta no tratada con iones Ti de $4,09 \times 10^{-5}$ A/cm².

Tabla 19. Densidad de corriente en cupones sin tratamiento superficial (blancos) e implantados con iones Ti.

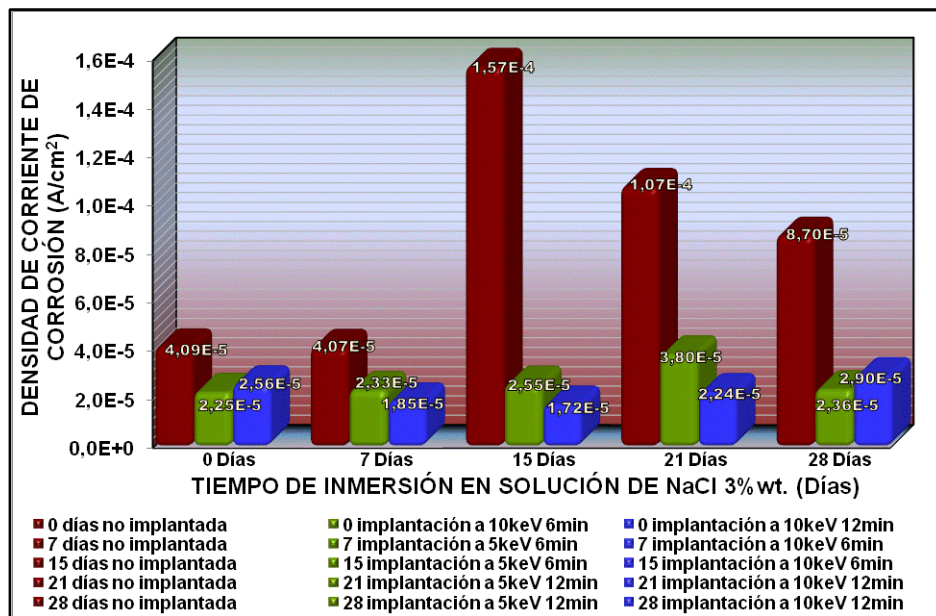
DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (A/cm ²)			
TIEMPO EXPOSICIÓN SLN. NaCl al 3%. (DÍAS)	BLANCO	IMPLANTACIÓN IONES Ti A 5 keV	IMPLANTACIÓN IONES Ti A 10 keV
0	4,09062E-05	2,24913E-05	2,55654E-05
7	4,07268E-05	2,32975E-05	1,85185E-05
15	1,56815E-04	2,54902E-05	1,72071E-05
21	1,07172E-04	3,80451E-05	2,23945E-05
28	8,70439E-05	2,35935E-05	2,90146E-05

Fuente: El Autor

Después de 28 días de estar las muestras inmersas en solución de NaCl, se mantiene la tendencia, la probeta implantada con iones Ti a una descarga de 5 keV y tiempo de exposición a la dosis de 12 min presentó la menor densidad de corriente de corrosión con un valor calculado de $2,36 \times 10^{-5}$ A/cm², la muestra implantada a 10 keV mostró una diferencia mínima ascendiendo a $2,90 \times 10^{-5}$ A/cm², estos valores deducen una resistencia a la corrosión alta y favorable teniendo en cuenta que el medio de exposición es una solución electrolítica agresiva, mientras que la densidad de corriente de corrosión calculada para la muestra sin tratamiento superficial con iones Ti es aproximadamente tres veces mayor a las anteriores de $8,704 \times 10^{-5}$ A/cm².

En la figura 19 se comparan las densidades de corriente de corrosión obtenidas de los datos arrojados de la simulación con el software Zview tomando como referencia los datos experimentales de las pruebas de impedancia electroquímica. En donde se resalta el valor correspondiente a la muestra no implantada expuesta 15 días a la solución electrolítica que denota una densidad de corriente muy alta y la correspondiente disminución de la misma para 21 y 28 días que podría interpretarse en una resistencia de la capa de productos de corrosión que mitiga el paso de la corriente al sustrato.

Figura 19. Densidades de corriente de corrosión según datos de ensayos EIS en cupones con y sin tratamiento, inmersos en NaCl al 3%, de 0 a 28 días



Fuente: El Autor.

En el anexo G se muestran los gráficos Nyquist / Bode arrojados por el software Zview y los valores calculados por este software de los elementos del circuito equivalente de acuerdo con el sistema analizado, de 0 a 672 horas (0 a 28 días).

6. CONCLUSIONES

- ✚ Las implantaciones de iones de titanio a una energía de 10 keV y 6 minutos de exposición a la dosis, presentaron el mejor comportamiento en los ensayos de corrosión para cupones expuestos a solución electrolítica de NaCl al 3%. de 0 a 15 días; para aquellos expuestos hasta 28 días el mejor comportamiento se presentó en las superficies implantadas a 5 keV de energía y tiempo de exposición de 12min. Por tal motivo se establece la tecnología de modificación superficial como un mecanismo efectivo contra el deterioro del acero AISI SAE 1020 inmerso en medios agresivos.
- ✚ La implantación iónica tridimensional (3DII) generada por descargas a baja presión de alto voltaje a baja presión, modifica la superficie del acero AISI SAE 1020, en donde los iones de titanio implantados favorecen el comportamiento electroquímico frente a la corrosión en los aceros de bajo contenido de carbono en presencia de ambientes agresivos.
- ✚ El análisis realizado a las probetas de acero AISI SAE 1020 mostró el efecto favorable del tratamiento superficial con iones Ti durante los 28 días de exposición a la solución de NaCl; la presencia de pequeños y escasos puntos amarillos que pueden indicar la presencia de goethita ($\alpha\text{FeO}(\text{OH})$) en determinadas áreas de las muestras tratadas, contrastó con los resultados obtenidos en los cupones no tratados, en donde la presencia de óxidos color rojo-pardo (hematita – $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) que cubrían la totalidad de la superficie expuesta, mostrando el deterioro del material.
- ✚ Los resultados de los análisis de microscopía óptica mostraron que las probetas tratadas superficialmente con iones de titanio a 5 y 10 keV registraron un comportamiento más resistente a la corrosión al compararse con las muestras sin tratamiento superficial, en donde los cupones tratados inmersos en NaCl durante 28 días registraron escasos puntos o picaduras con poca profundidad con una apariencia similar a la inicial; entre tanto, las superficies de los cupones no modificados presentaron un alto porcentaje de corrosión uniforme y puntos profundos de picado, con alta presencia de productos de oxidación.
- ✚ Se encontró que la velocidad de corrosión en los cupones tratados a una descarga eléctrica de 5 kV y expuestos a la solución de NaCl a 21 y 28 días fueron más bajas que para los modificados con descargas de 10 kV, lo que indica que en los primeros el pulso durante la descarga fue más estable permitiendo que los iones de titanio se depositaran con mayor uniformidad en la superficie.

- ✚ De acuerdo con los diagramas de extrapolación de Tafel obtenidos, las curvas de polarización catódica presentan una aproximación de la corriente de corrosión con la corriente límite, debido a la reacción $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$. Así mismo, en las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, para los diagramas Nyquist/Bode se representan espectros de impedancia cuando la reacción catódica es controlada por concentración, lo que indica que la etapa controlante del sistema es la transferencia de carga.
- ✚ Analizando los óxidos presentes mediante las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica, se obtiene que el comportamiento capacitivo aumenta con el tiempo de exposición a la solución electrolítica, por ende el comportamiento resistivo disminuye. Indicando el paso de agentes agresivos (O_2 , Cl^- , y H_2O), desde la solución a la superficie del material.
- ✚ De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación experimental realizada a los cupones de aceros AISI SAE 1020 con implantación de Ti mediante técnicas electroquímicas se observa una disminución en la velocidad de corrosión hasta de un 85,3 %, lo cual indica que el proceso de modificación superficial en aceros al carbono, genera una disminución en la tendencia general que tienen el hierro a buscar su forma más estable o de menor energía interna.
- ✚ Los resultados obtenidos en los ensayos electroquímicos mostraron que el tratamiento superficial con iones de titanio en cupones de acero AISI SAE 1020 expuestos a ambientes agresivos, tiene un efecto favorable frente a la corrosión, disminuyendo los efectos de esta problemática y permitiendo alargar la vida útil de herramientas y equipos.

7. RECOMENDACIONES

- ✚ Se debe garantizar muy bien la preparación de las muestras (limpieza, acabado superficial, preparación metalográfica, etc.), previo al proceso de implantación iónica y a la toma de registros de los ensayos electroquímicos, de tal forma que estas imperfecciones no alteren o modifiquen los resultados.
- ✚ Procurar contar con el suficiente número de probetas de estudio, con la finalidad de desarrollar un estudio más completo, que complementado con los cálculos estadísticos, permita evaluar el mayor número de parámetros del proceso de implantación y desarrollar otros análisis con el fin de evaluar otras características en las superficies tratadas.
- ✚ Mejorar la disposición de las probetas en la solución electrolítica, que garantice que el material a trabajar no va a ser influenciado por factores externos (ambientales) diferentes a los planteados en la investigación.
- ✚ Garantizar previamente el mantenimiento y calibración del reactor utilizado para la implantación iónica, con el propósito de evitar inconvenientes tales como, problemas en la continuidad del pulso de descarga, variaciones de presión, entre otros; al igual que los equipos involucrados en las pruebas electroquímicas, evitando que se presenten variaciones en la adquisición de los datos.
- ✚ Realizar estudios de modificación superficial con iones de titanio, utilizando los parámetros empleados en esta investigación, tales como el tiempo de exposición, energía, frecuencia y duración del pulso, en acero tales como los inoxidables y en aceros de alta aleación.
- ✚ Analizar las superficies modificadas con descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones empleando técnicas de caracterización en ambientes hidrogenados tales como permeación de hidrógeno, Agrietamiento bajo tensión debida a la corrosión (SCC), corrosión por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC) y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. E3-01. Pennsylvania, United States. ASTM International, 2001.
- [2]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. G1-03. Pennsylvania, United States. ASTM International, 2003.
- [3]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing. G3-89. Pennsylvania, United States. ASTM International, Reapproved 2010.
- [4]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Reference Test Method for Making potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. G5-94. Pennsylvania, United States. ASTM International, Reapproved 2004.
- [5]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. G59-97. Pennsylvania, United States. ASTM International, Reapproved 2009.
- [6]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. G102-89. Pennsylvania, United States. ASTM International, Reapproved 2004.
- [7]. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. G106-89. Pennsylvania, United States. ASTM International, Reapproved 2004.
- [8]. ANDRADE, Carmen. ALONSO, Maria Cruz, GONZALEZ, Jose Antonio. "An Initial effort to use the corrosion rates measurements for estimating rebar durability" Corrosion rates of steel in concrete, ASTM STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, and D. Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29, 1990. p. 29-37.

- [9]. ARGUELLO, Ariel; SÁNCHEZ, Julie C. Evaluación experimental de la implantación de iones de titanio y nitrógeno en la resistencia a la corrosión en el acero al carbono AISI SAE 1010. Tesis de Pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2010.
- [10]. BERMÚDEZ, MIGUEL A. Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino: zona de carrera de mareas y zona sumergida. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, canales y Puertos. 2007. p.103-132.
- [11]. CORENGIA, P., EGIDI, D.; QUINTEIRO, M., YBARRA, G., MOINA, C., CABO A. Comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma. En: Materiales: 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación, Noviembre 2002.
- [12]. DULCE M., Héctor Jaime. Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo JUPITER” Tesis doctoral en Ciencias, mención en Física. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física. 2002.
- [13]. FONTALVO, Paola. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno. En: Dyna. Colombia Vol. 76, No. 159, Septiembre, 2009. p. 43-52.
- [14]. HUTCHINGS, Ron. A review of recent developments in ion implantation for metallurgical application. En: Materials Science Engineering. Volume 184. Issue 2. Agosto, 1994. p.87-96.
- [15]. JONES, Denny A.; Principles and preventions of corrosion. Prentice Hall: Estados Unidos, 2 ed. 1996.
- [16]. KELLY, Robert G., SCULLY, John R., SHOESMITH, David W. & BUCHHEIT, Rudolph G. Electrochemical techniques in corrosion science and engineering. Marcel Dekker Inc. New York: United States, 2003. p. 132-156.
- [17]. LASIA, A.; Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, modern aspects of electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York: United States, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- [18]. LAWRENCE BERKELEY NATIONAL LABORATORY. Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition. ISBN 0-471-24698-0. 10 ed. Estados Unidos. André Anders Editor. 2000. p. 1-23.

- [19]. MACABEO, Edwin M., SOTELO, William H. Determinación del tiempo de despasivación del refuerzo del concreto por técnicas de polarización potenciodinámica y potencial de circuito abierto. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2010.
- [20]. MACHUCA, Jesús A. Evaluación del daño por erosión-corrosión de un acero AISI-SAE 1020 por medio de técnicas electroquímicas, en un medio multifásico salmuera-CO₂-arena. Tesis de maestría en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2007.
- [21]. MARTÍNEZ, L. y PÉREZ F. The effect of nitrogen ion implantation on the corrosion behaviour of stainless steels in chloride media. En: Surface & coatings technology. Vol. 200, 2005, pp. 1609-1615.
- [22]. MELLO, C.B., UEDA M., OLIVEIRA, R.M., LEPIENSKI, C.M., GARCIA, J.A. Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition. En: Surface & Coatings Technology. Vol. 204, 2010, pp. 2971-2975.
- [23]. MOHAN R., K. Ram, MUKHERJEE, S., ROY, S.K., RICHTER E., MÖLLER W., MANNA I. Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance. En: Surface & Coatings Technology. Vol. 201, 2007, pp. 4919-4921.
- [24]. MUÑOZ C., Arturo. Tratamiento superficial de aceros Inoxidables por implantación iónica. En: Revista Contacto Nuclear. Departamento de Física. Vol. 4 p. 14-17.
- [25]. MUTHUKUMARAN, V., SELLADURAI, V., NANDHAKUMAR, S., SENTHILKUMAR, M. Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel. En: Materials & Desing Technology. Vol. 31. 2010. p. 2813-2817.
- [26]. PEÑA B., Darío Y. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno. En: Dyna. Medellín Vol.76, No.159, Sept. /Dic. 2009. p. 43-52.
- [27]. PICAS BARRACHINA JOSEP A. Caracterización y optimización de la aleación Ti -0,2 Pd para aplicaciones clínicas. Tesis Doctoral en Ciencias, Especialidad Química. Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Mayo 2000. p. 1-33.

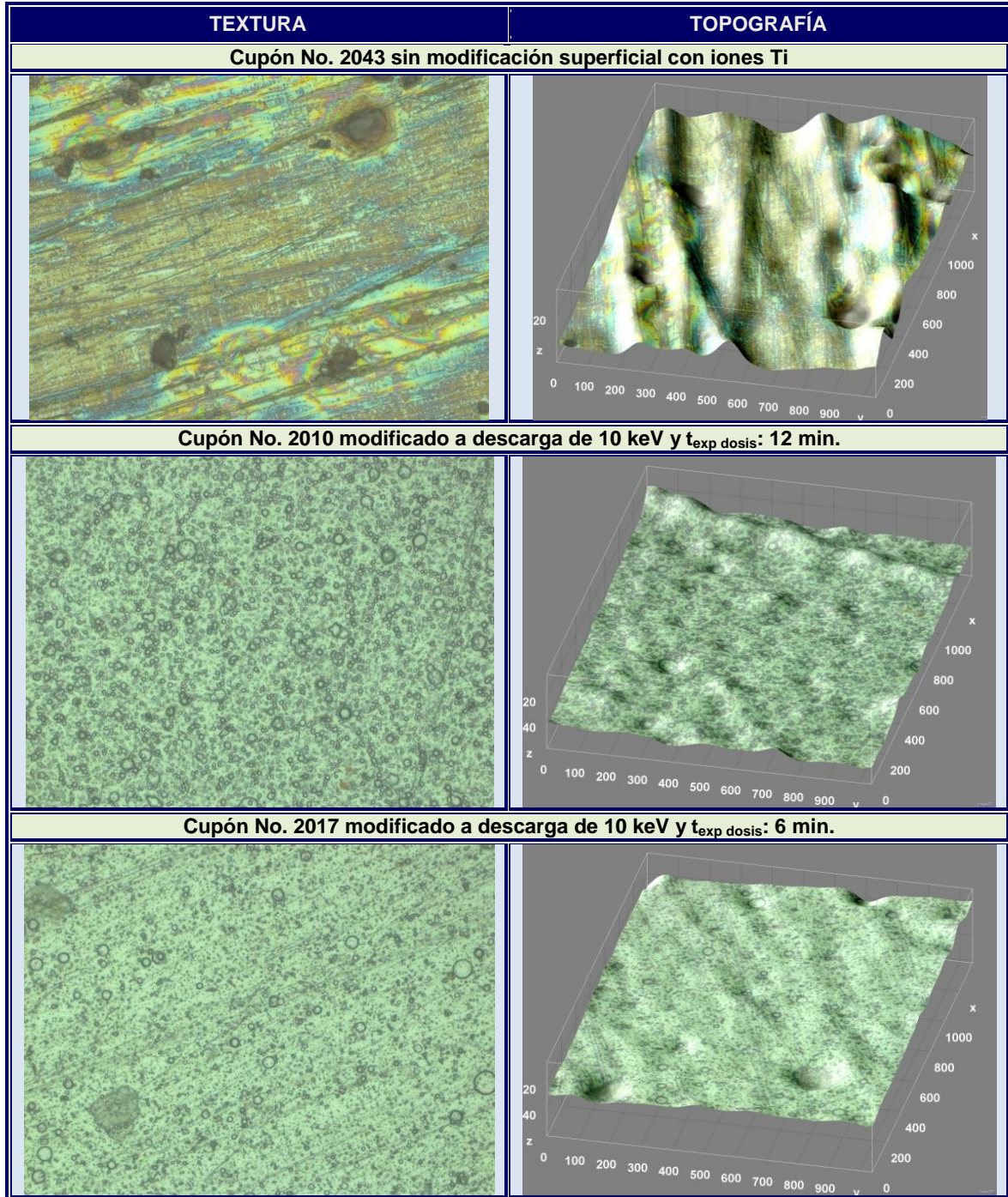
- [28]. RAGUÁ, Nelcy, VERA, Mónica. Efecto de las partículas erosivas en la corrosión de una cero AISI SAE 1020 en un sistema salmuera-CO₂-arena. Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2007
- [29]. RODRIGUEZ T., R., Presente y futuro de la implantación iónica. En: Revista Ingeniería Química. Año XXXI, (362), ISSN 02102064. 1999. p. 99-103.
- [30]. ROJAS, L., Luis Carlos. Modificación de la superficie de los aceros AISI SAE 4140 y 4340 por acción de un plasma de nitrógeno creado en una descarga luminiscente de radiofrecuencia. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander; Bucaramanga; 1996.
- [31]. RUEDA, A. Comportamiento de la corrosión de un acero de bajo carbono implantado con nitrógeno. En: Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 2, 2006.
- [32]. SALINAS Q., Deicy V, CHINCHILLA B., Luisa F. Determinación de la resistencia a la corrosión de un acero AISI SAE 1045 implantado con iones de nitrógeno y titanio, Tesis de pregrado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. 2010.
- [33]. SILVA P., Miguel Ángel, Estudio de la Implantación Iónica Tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de Hidrógeno. Tesis de Maestría en Ciencias, Especialidad: Física. Bucaramanga; Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física. 2004. p. 62-79.
- [34]. TORRES, Amaris., EDMANUEL Eduardo. Estudio de la Implantación de Iones de nitrógeno en α -Hierro en Aproximaciones de Colisiones Elásticas; Tesis de pregrado en física. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física. 2002.
- [35]. V. NIÑO, Ely Dannier. Comportamiento del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados; Tesis de pregrado en física. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física; 2004.
- [36]. VALBUENA, N., Ely Dannier. Comportamiento del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno. Tesis de maestría en física. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Física; 2007.

- [37]. VILA C., Gustavo. Corrosión electroquímica – Mecanismos y métodos de control. Universidad Nacional de Colombia. 1989.
- [38]. YÁÑEZ C., Armando, “Limpieza por láser como alternativa a los procesos de biorremediación en rocas”. Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser – Centro de Investigación Tecnológica Universidad de Coruña.; p 4.

ANEXOS

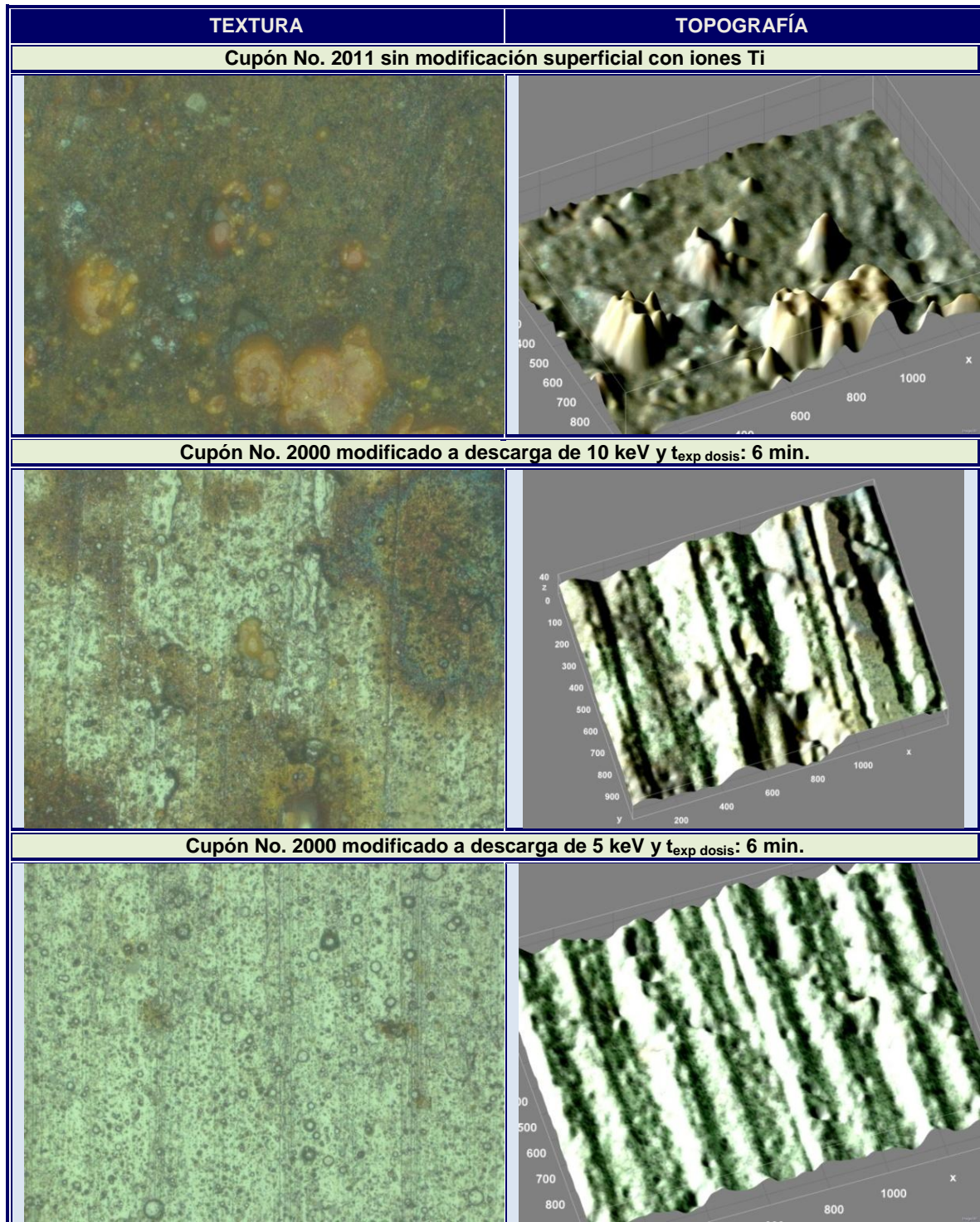
ANEXO A. TEXTURAS Y TOPOGRAFÍAS EN CUPONES CON Y SIN TRATAMIENTO SUPERFICIAL

Imagen 16. Cupones no expuestos a solución de NaCl al 3% (blancos 0 horas).



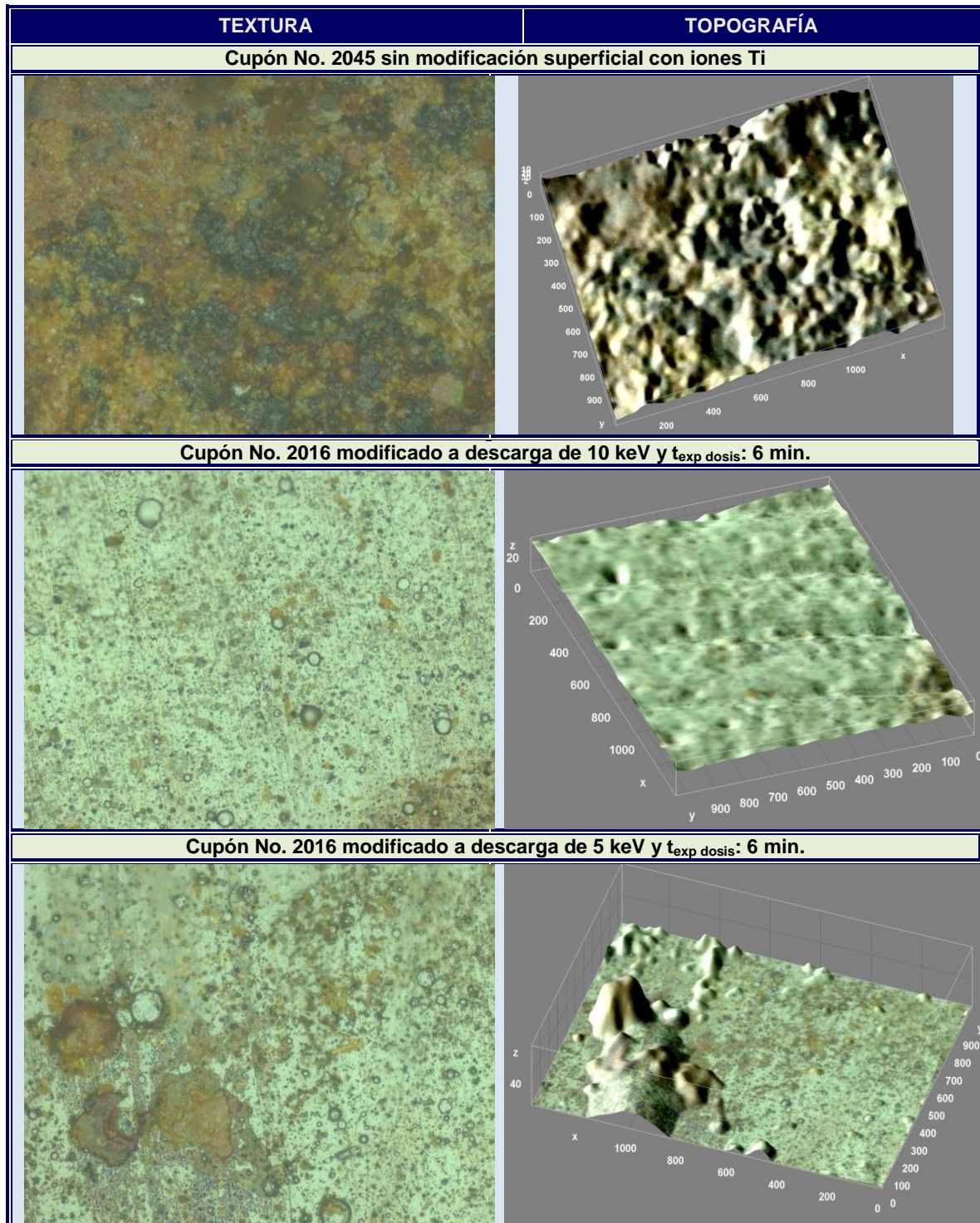
Fuente: El Autor.

Imagen 17. Cupones expuestos durante 7 días (168 horas) a solución de NaCl al 3%.



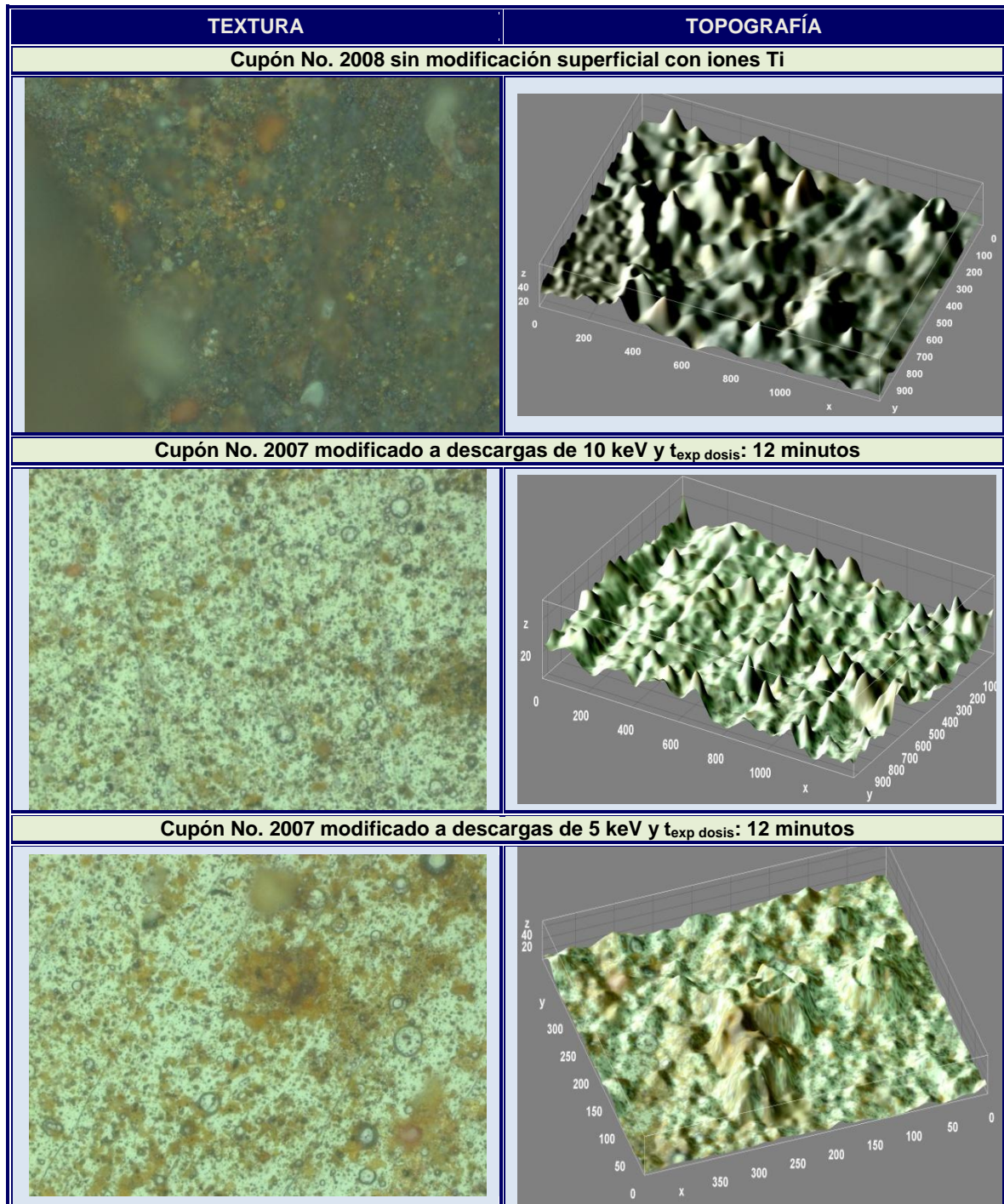
Fuente: El Autor.

Imagen 18. Cupones expuestos durante 15 días (360 horas) a solución de NaCl al 3%.



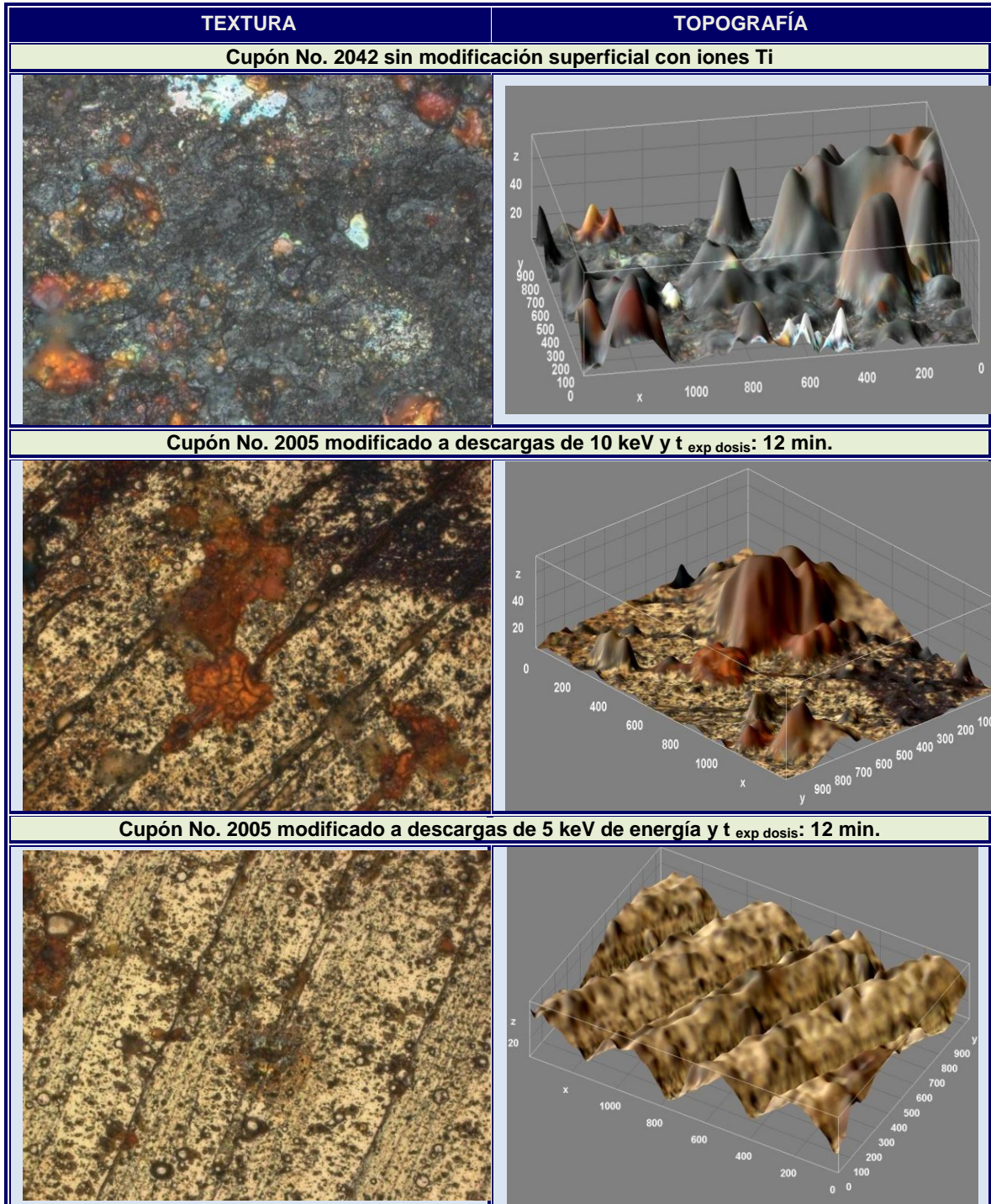
Fuente: El Autor.

Imagen 19. Cupones expuestos durante 21 días (504 horas) a solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

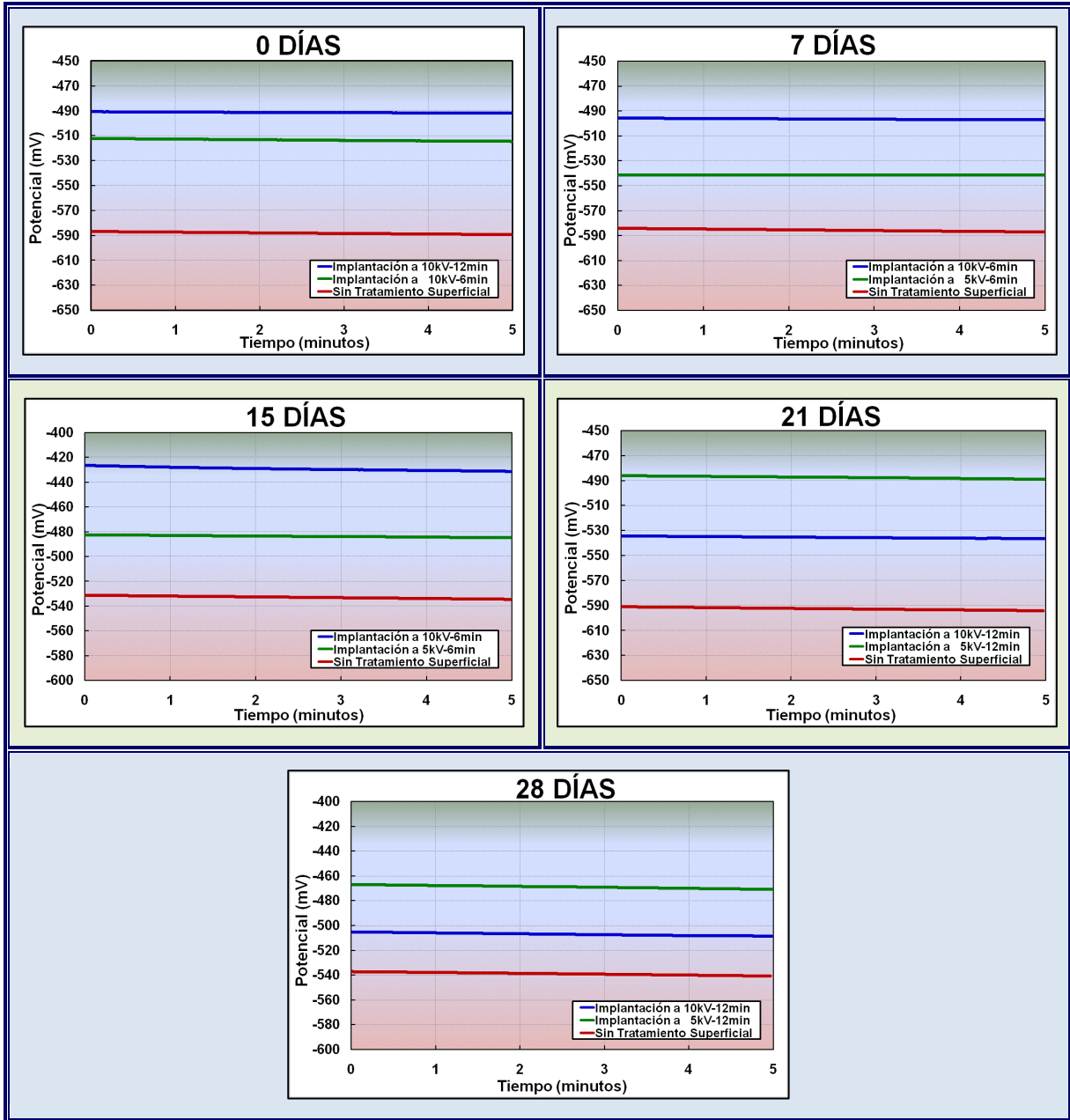
Imagen 20. Cupones expuestos durante 28 días (672 horas) a solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

ANEXO B. CURVAS POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO

Figura 20. Curvas OCP en cupones implantados y sin tratamiento, expuestos a solución de NaCl al 3%.

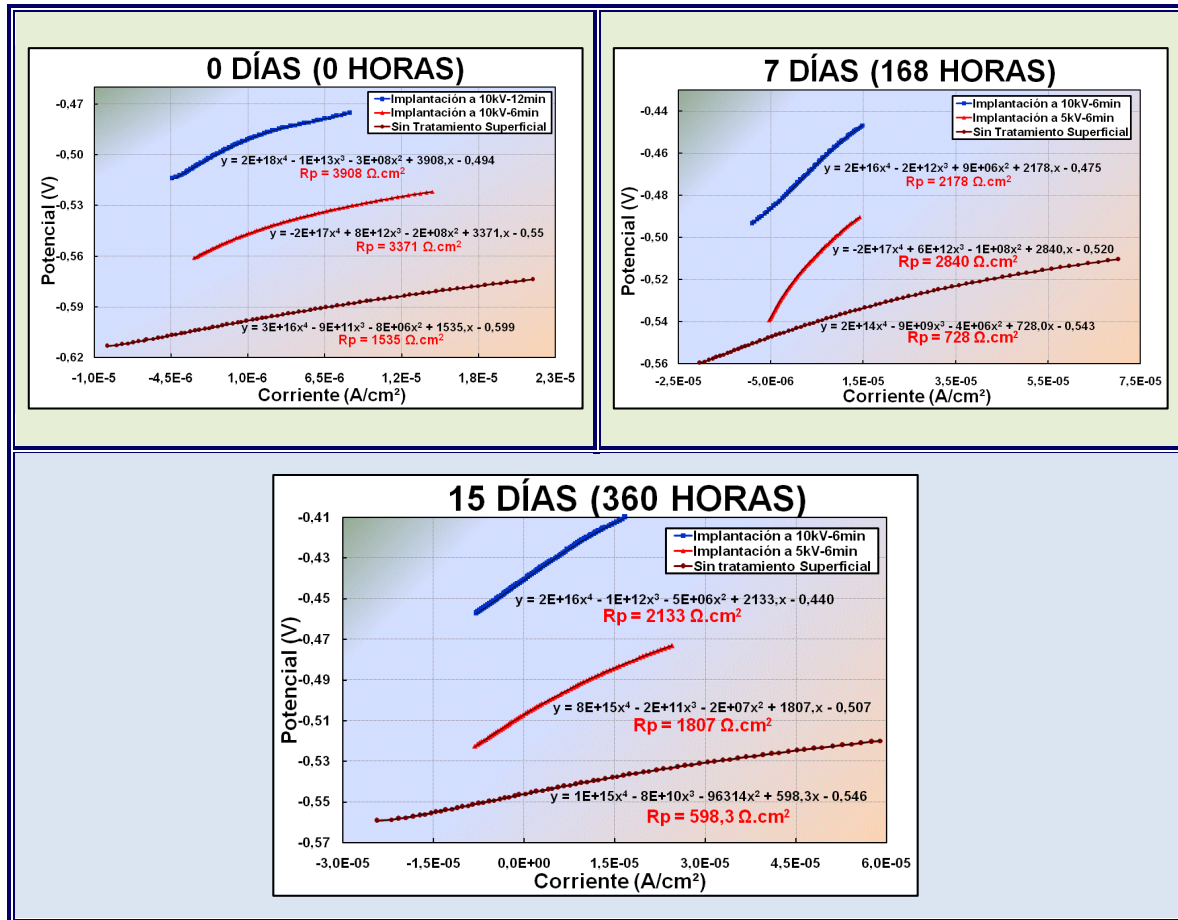


Fuente: El Autor.

ANEXO C. CURVAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

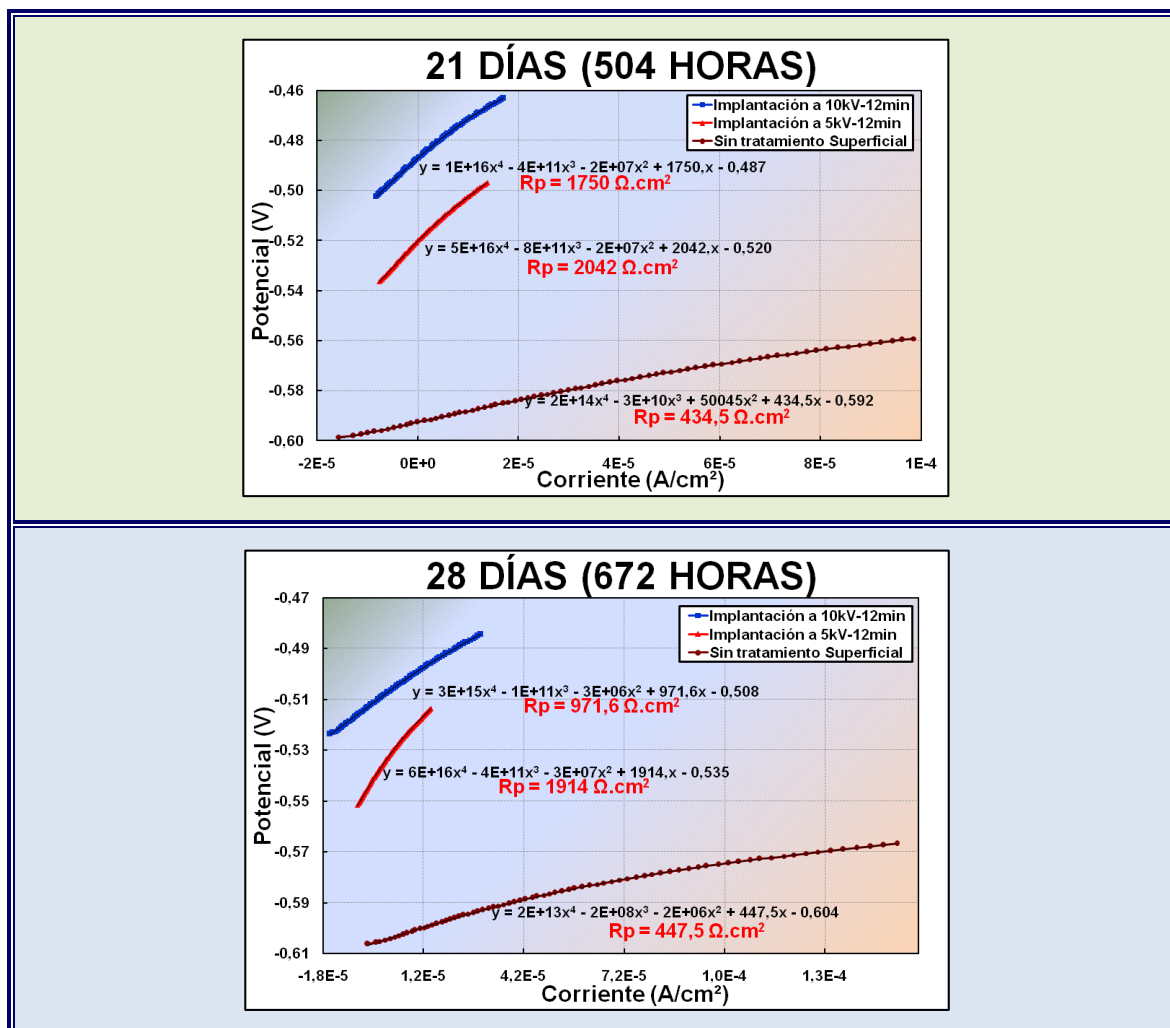
Con el fin de determinar el potencial de corrosión mediante a los datos obtenidos por la técnica electroquímica de corriente directa – Resistencia a la Polarización Lineal (RPL), la derivada de la curva $E = f(i)$ es igual a R_p y el valor de la corriente externa i es igual a cero. Teniendo en cuenta que el valor de R_p se obtiene mediante la determinación del polinomio con coeficiente de grado 1 de la curva obtenida mediante dicha técnica.

Figura 21. Diagramas R_p en cupones con y sin tratamiento superficial con iones Ti, a 0, 7 y 15 días de inmersión en solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor

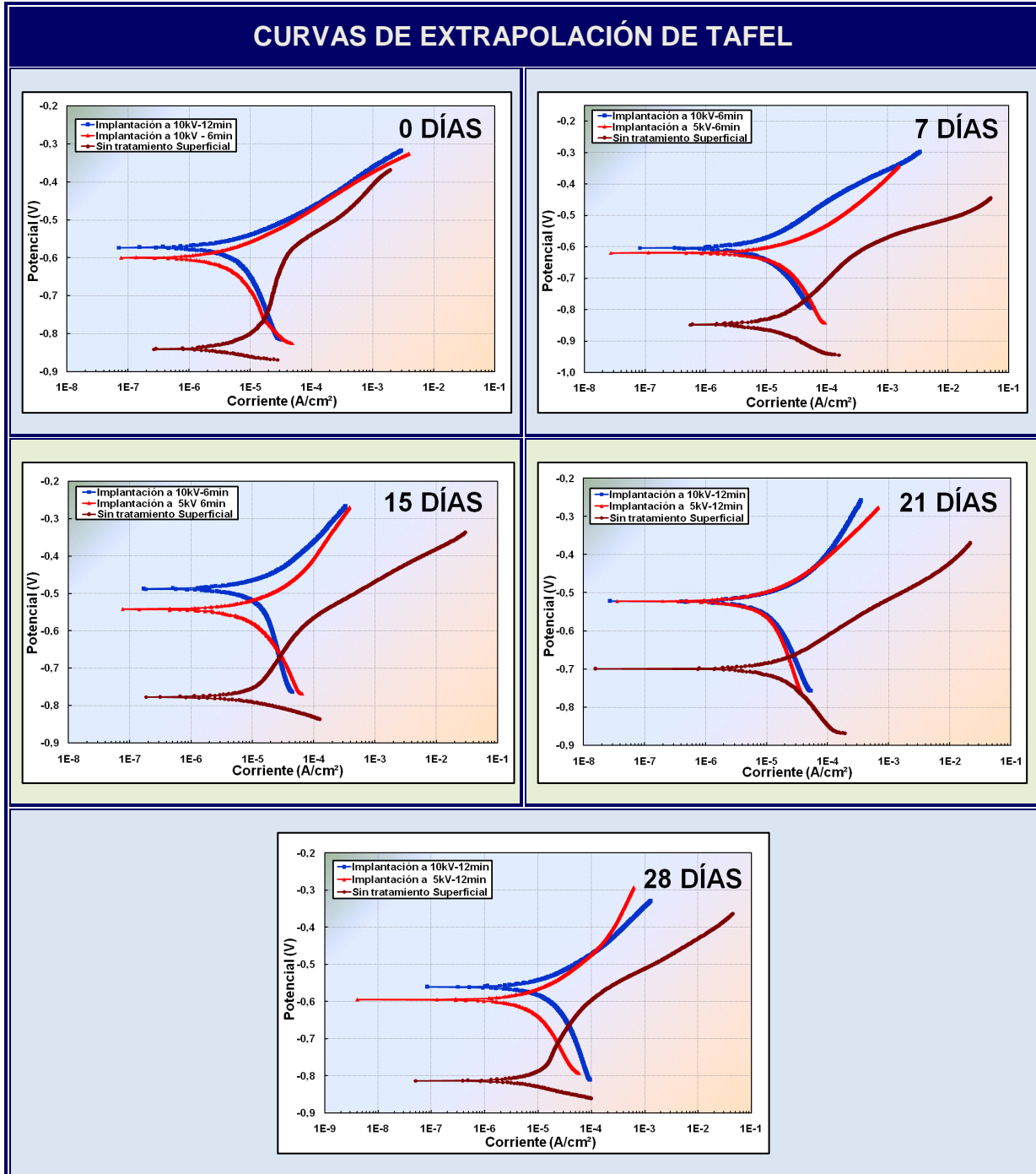
Figura 22. Diagramas Rp en cupones con y sin tratamiento superficial con iones Ti, después de 21 y 28 días de inmersión en solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

ANEXO D. CURVAS DE EXTRAPOLACIÓN TAFEL

Figura 23. Curvas Tafel en cupones implantados y sin tratamiento superficial, inmersos en solución de NaCl al 3% de 0 a 28 días.

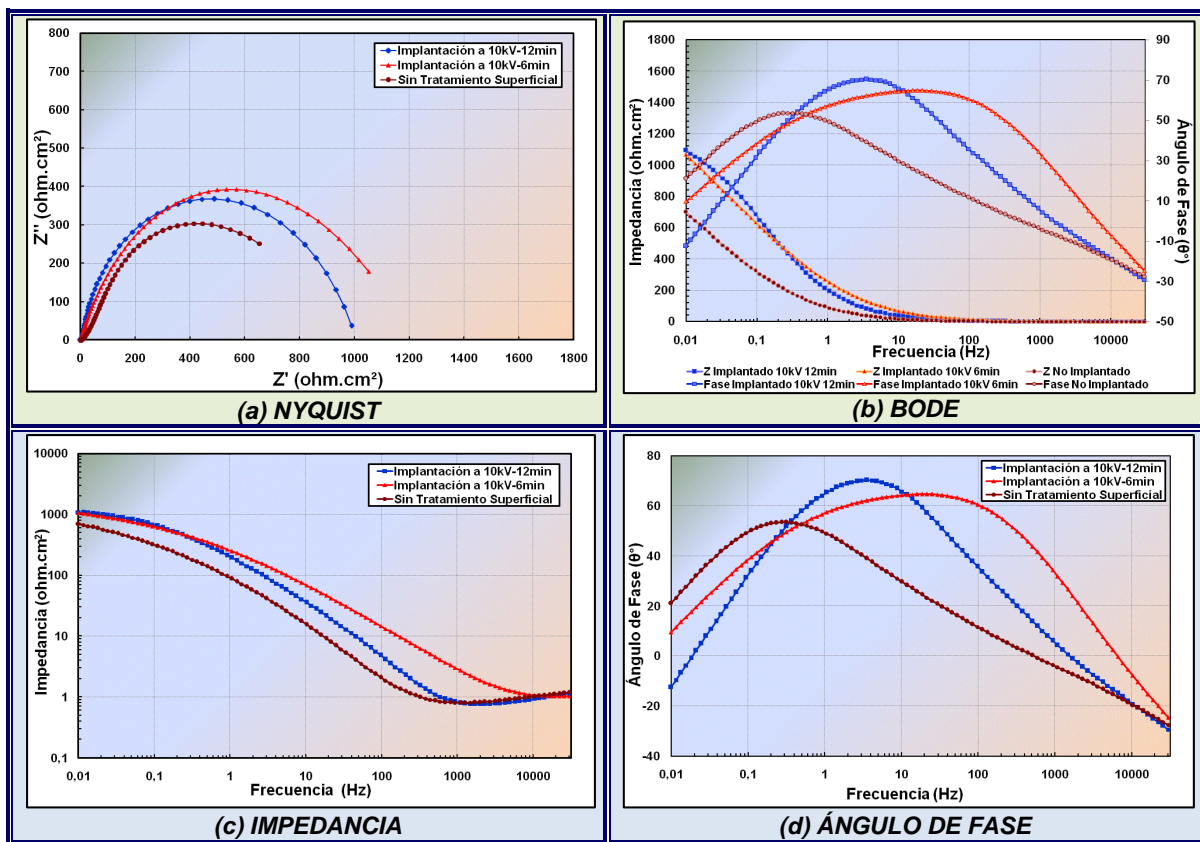


Fuente: El Autor.

ANEXO E. CURVAS EIS (EXPERIMENTALES)

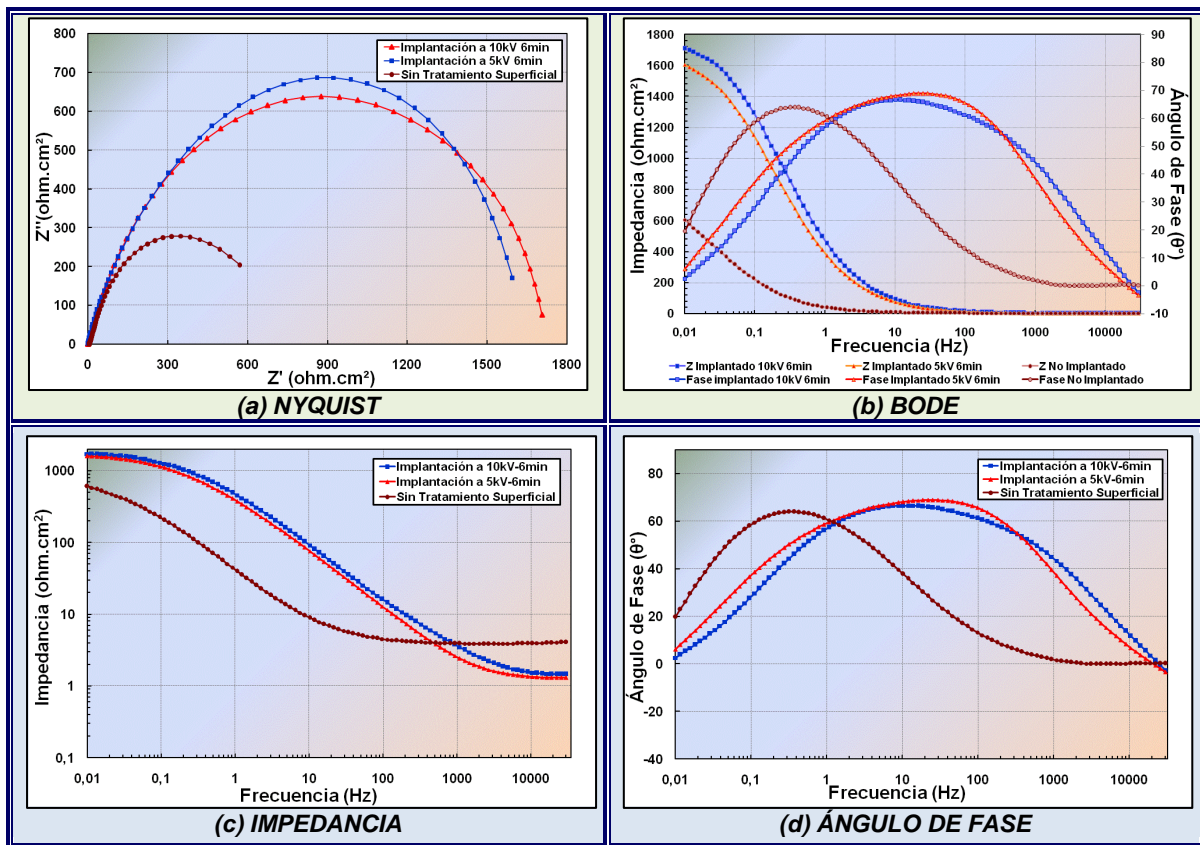
Diagramas Nyquist (a), Bode (b), Impedancia (c) y Ángulo de fase (θ°) (d), resultado de los ensayos EIS, en cupones de acero AISI SAE 1020 sin tratamiento superficial e implantados con iones Ti; inmersos en solución de NaCl al 3% de 0 a 28 días.

Figura 24. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; no expuestos a la solución de NaCl al 3% (0 días).



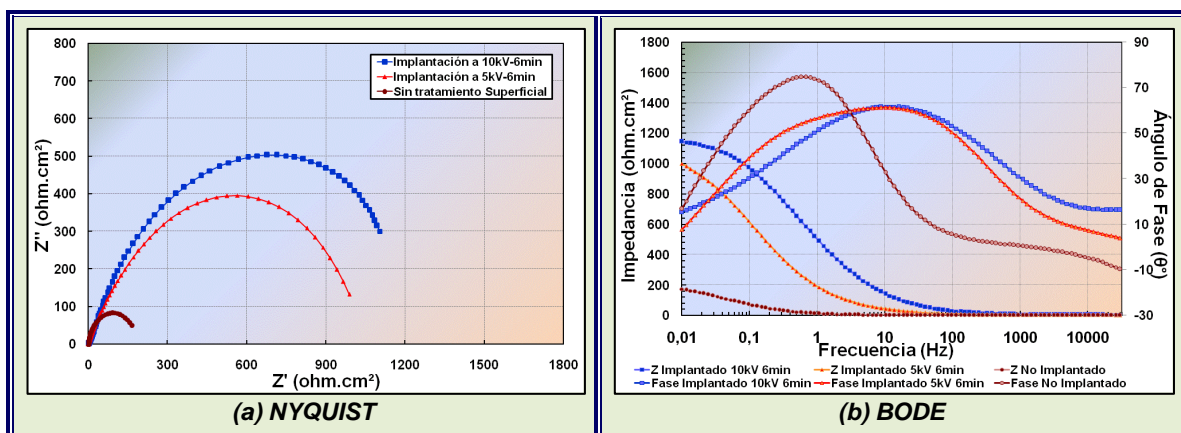
Fuente: El Autor.

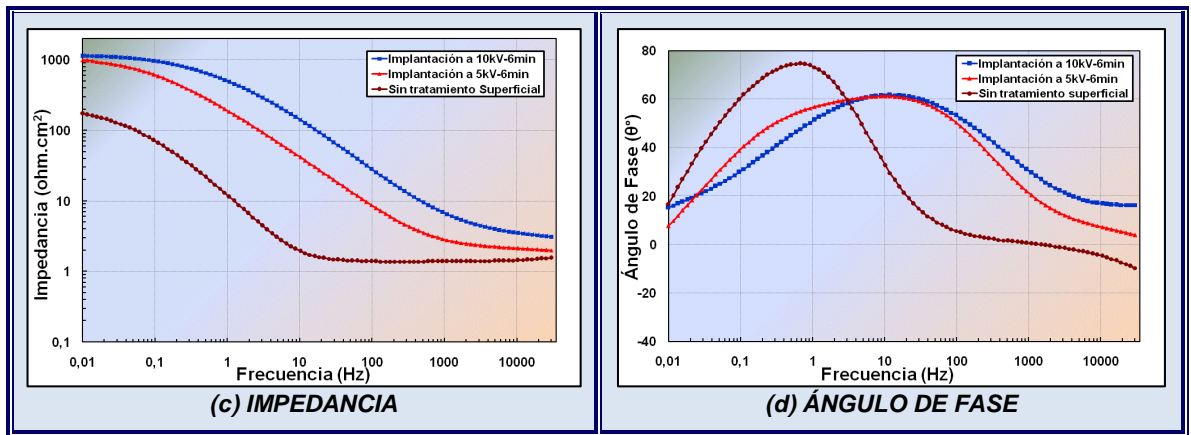
Figura 25. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 7 días en solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

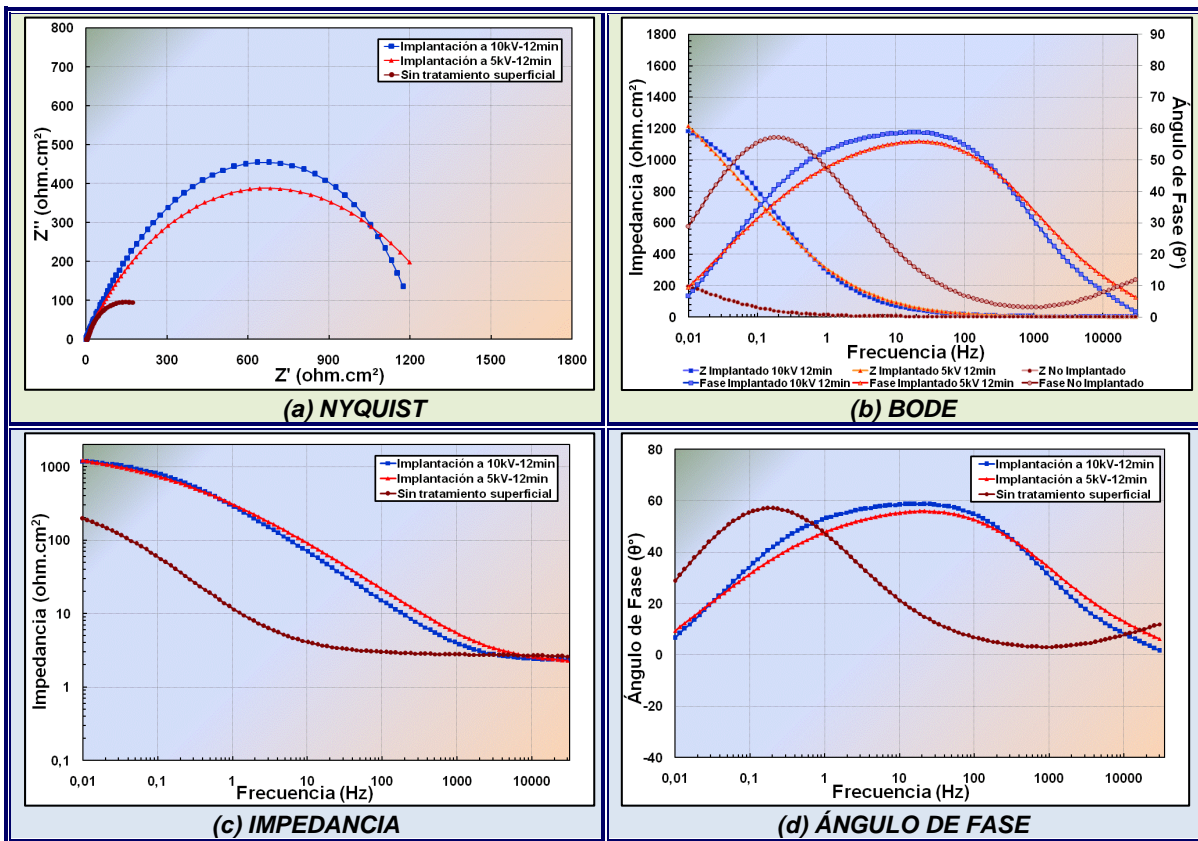
Figura 26. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 15 días en solución de NaCl al 3%.





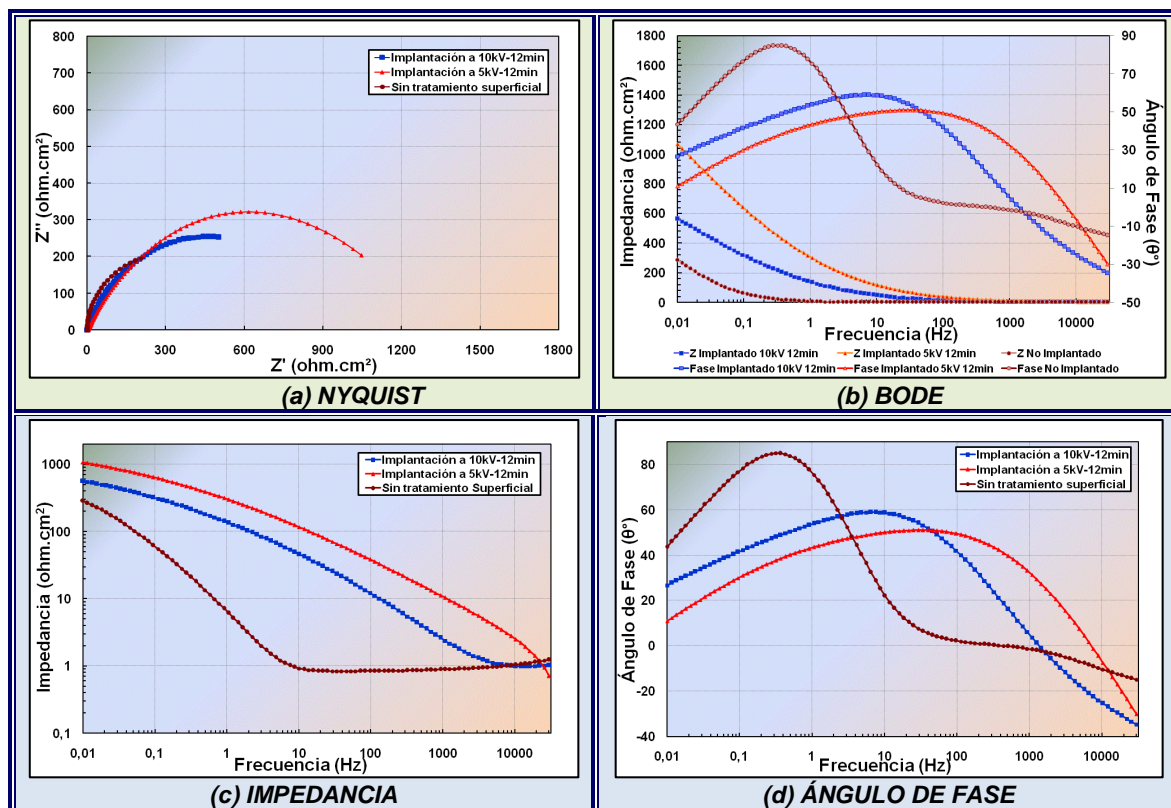
Fuente: El Autor.

Figura 27. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 21 días en solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

Figura 28. Diagramas resultado de los ensayos EIS en cupones implantados con iones Ti y sin tratamiento superficial; inmersos 28 días en solución de NaCl al 3%.



Fuente: El Autor.

ANEXO F. DIAGRAMAS NYQUIST/BODE - SIMULACIÓN ZVIEW VS. DATOS EXPERIMENTALES.

Figura 29. No expuestos a la solución de NaCl al 3% (0 días).

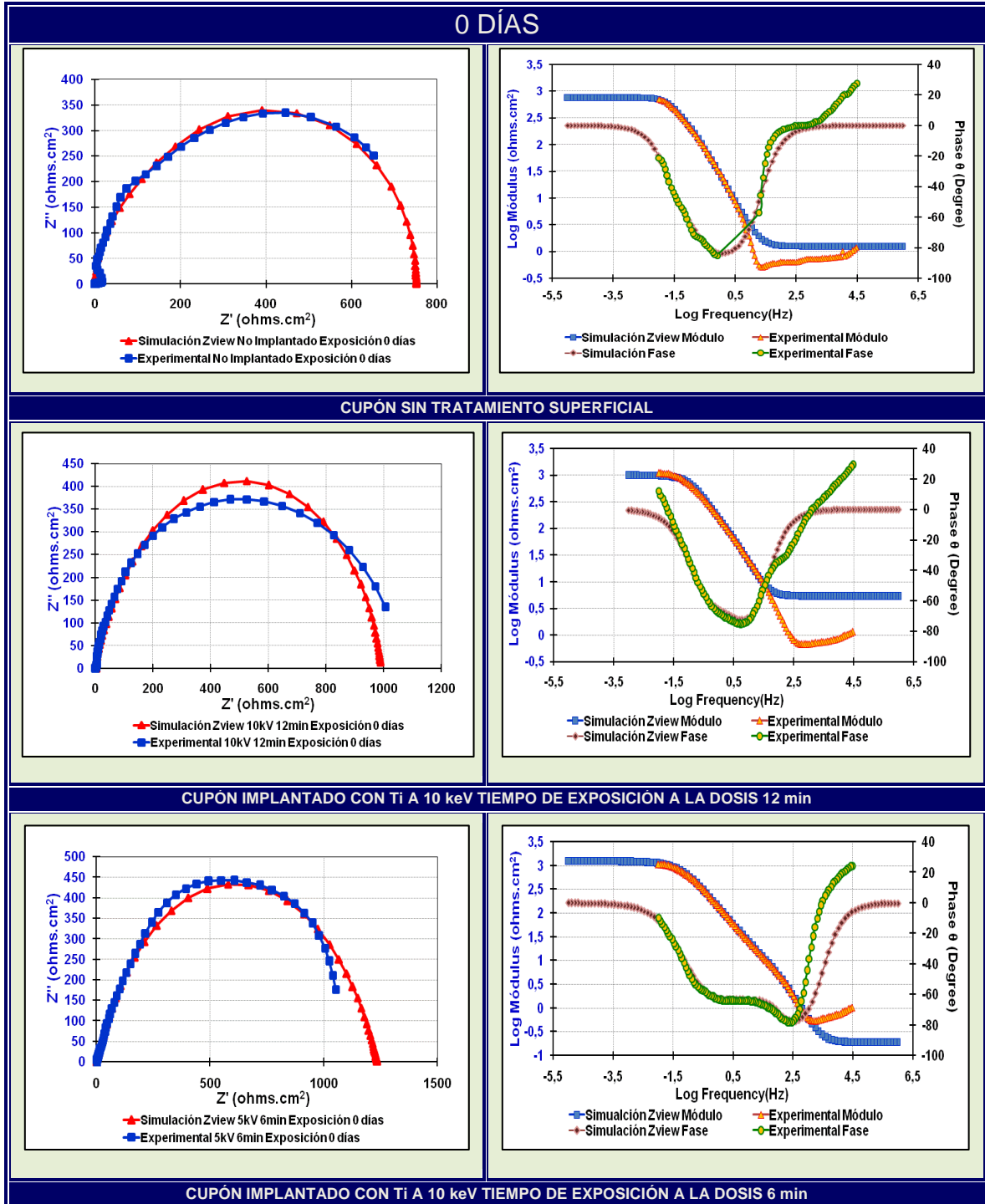


Figura 30. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 7 días (168 horas).

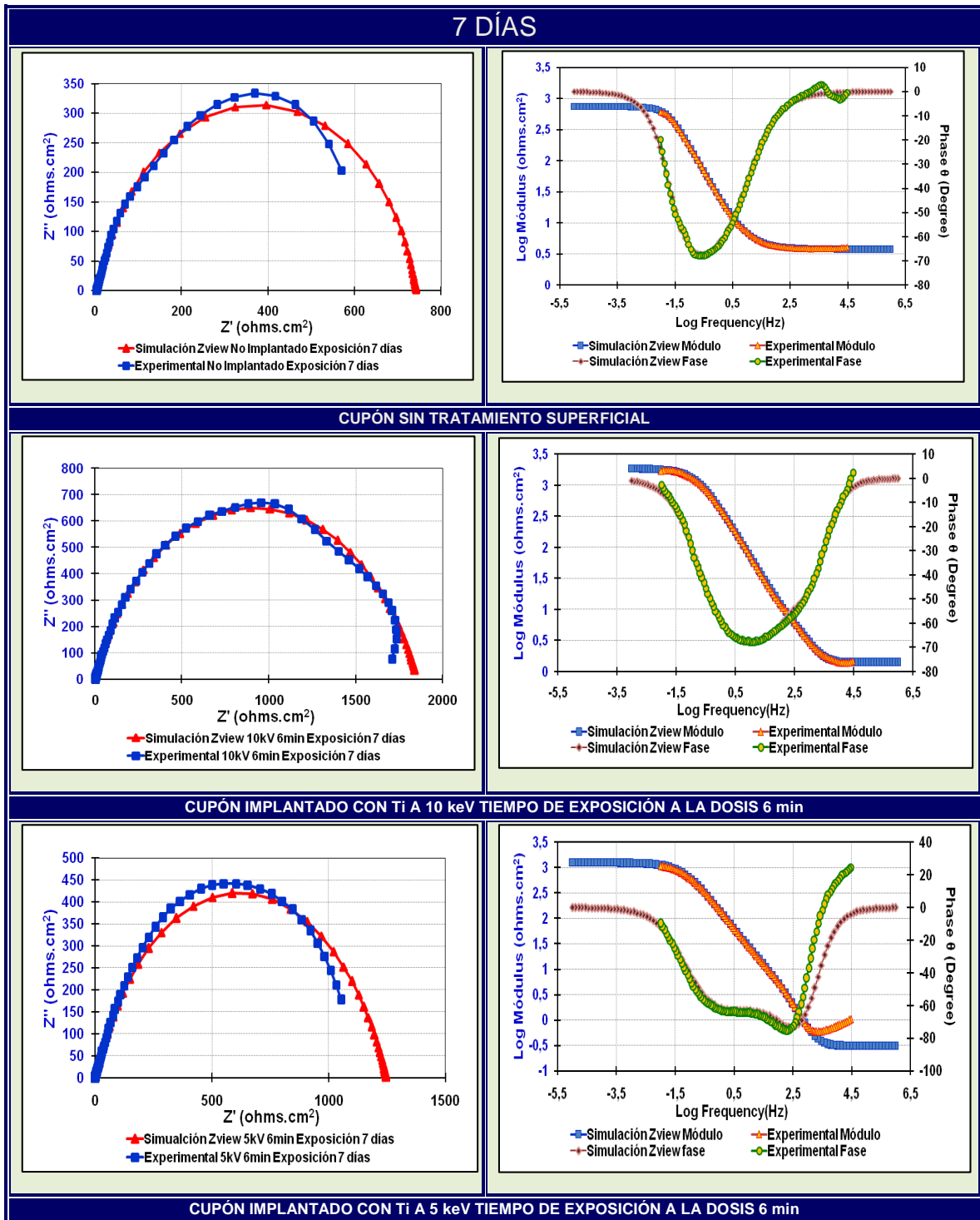
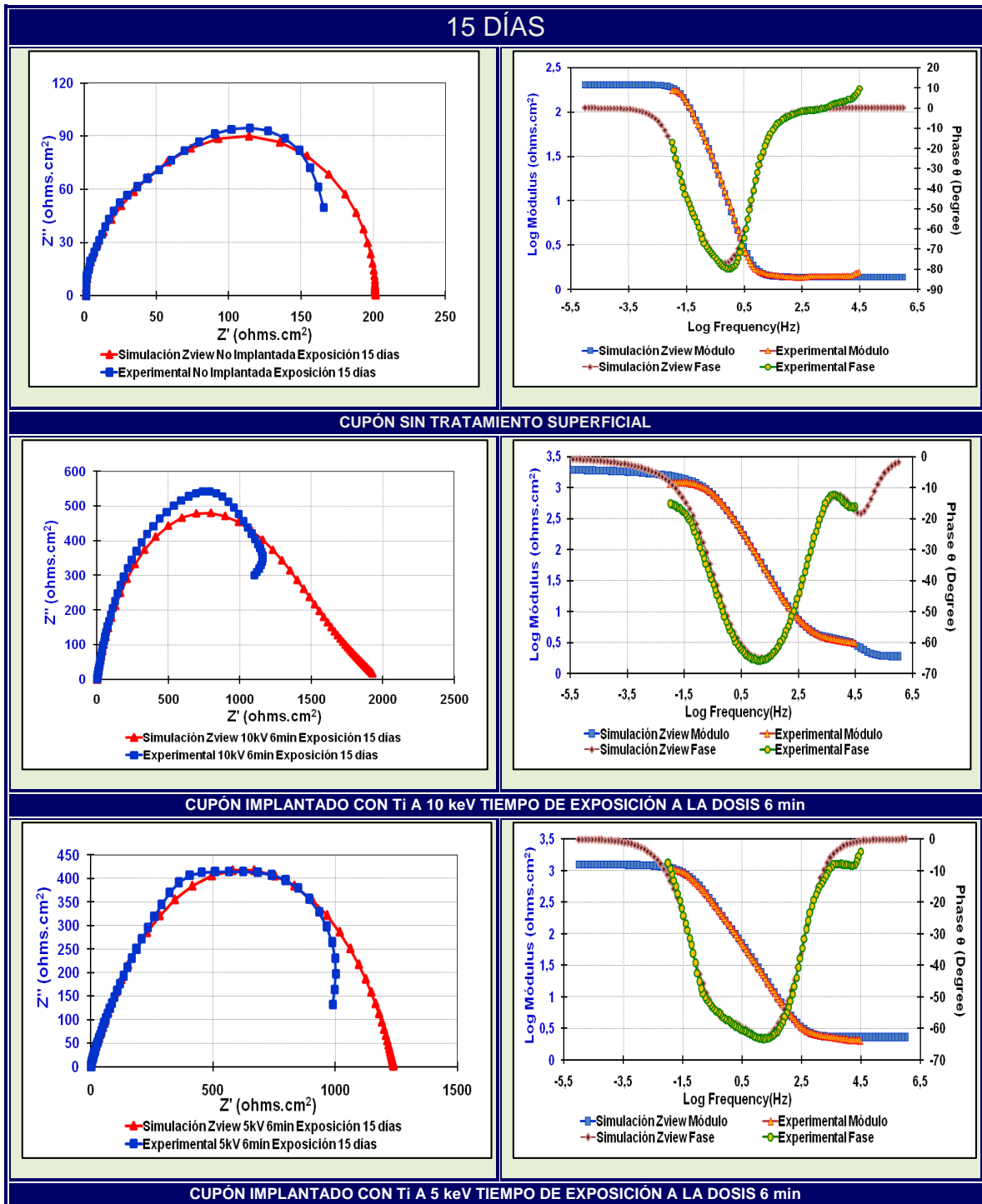
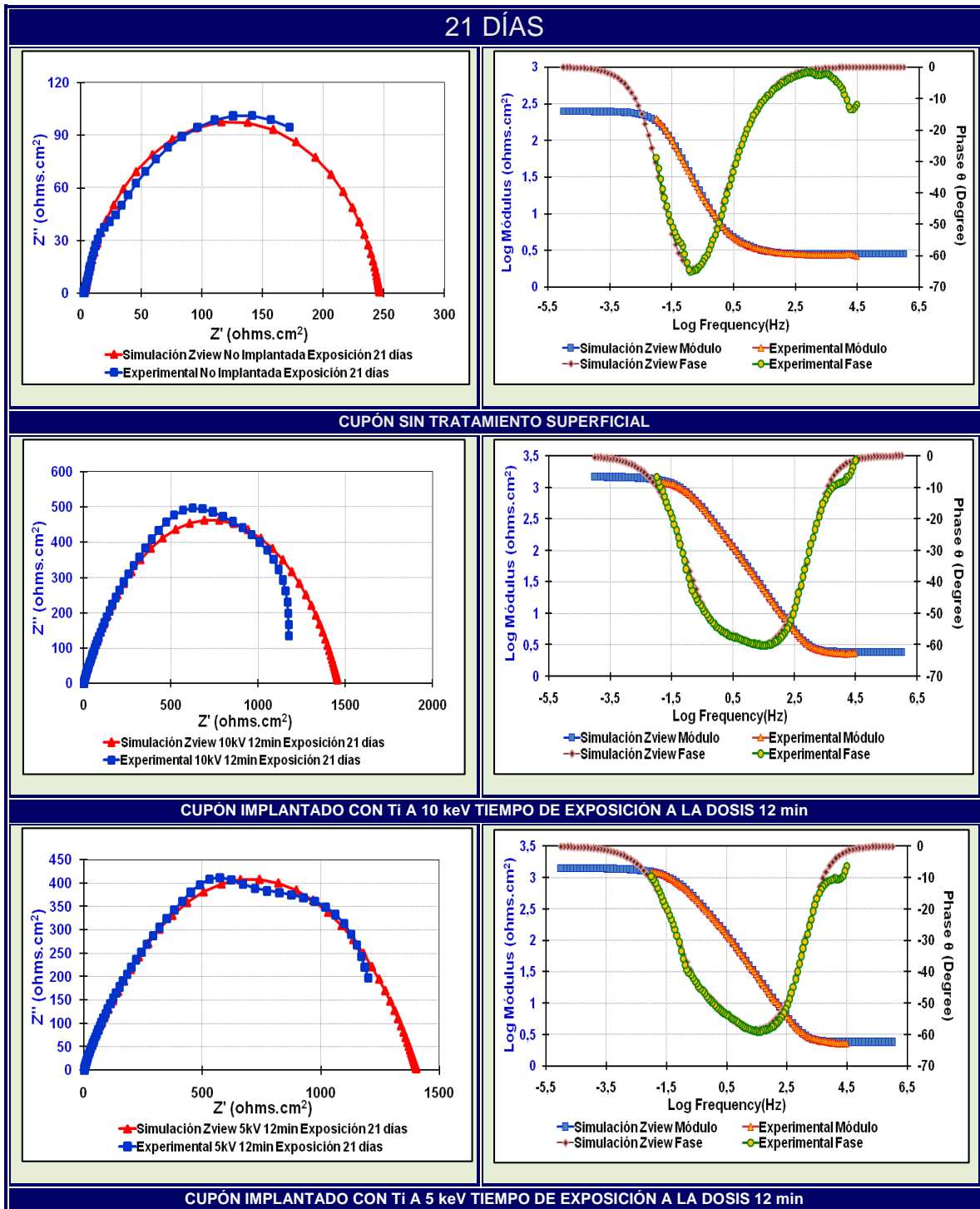


Figura 31. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 15 días (360 horas).



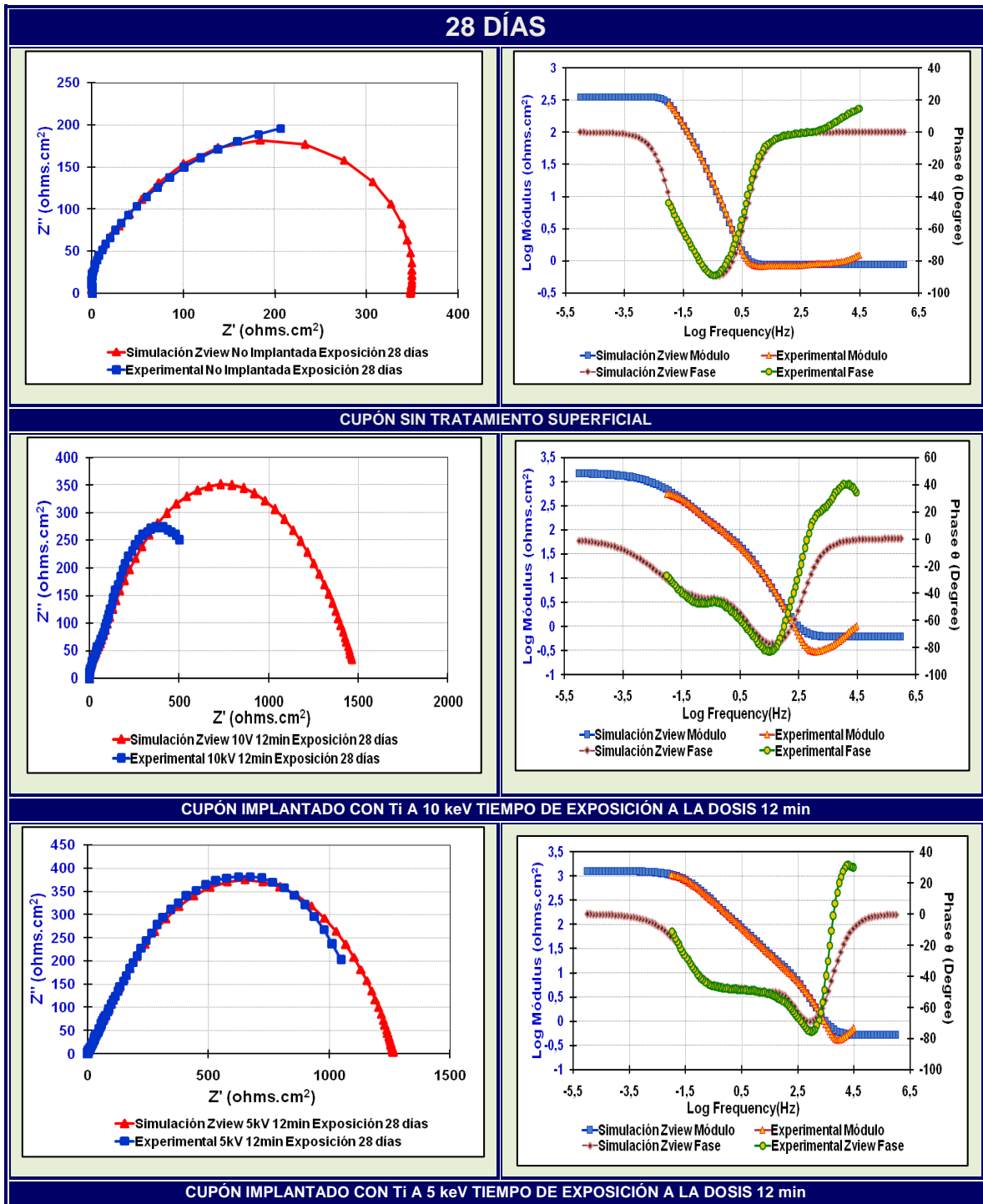
Fuente: El Autor

Figura 32. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 21 días (504 horas).



Fuente: El Autor

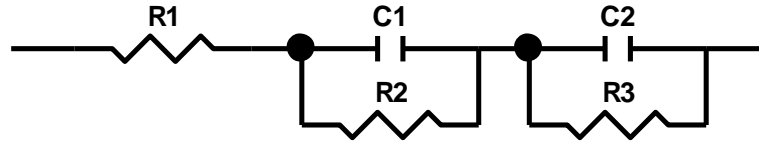
Figura 33. Tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3% a 28 días (672 horas).



Fuente: El Autor

ANEXO G. CIRCUITOS EQUIVALENTES (SIMULACIÓN ZVIEW)

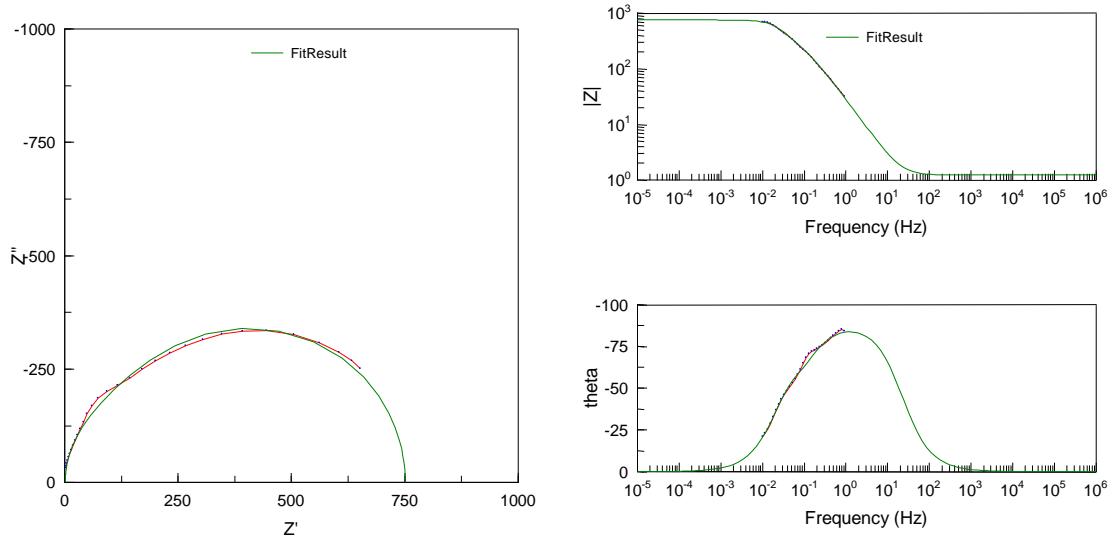
Figura 34. Circuito equivalente de cupón sin tratamiento (blanco); $t_{exp\ sln}$: 0 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Fixed(X)	1.239	N/A	N/A
C1	Free(+)	0.011997	0.00047058	3.9225
R2	Free(+)	114.3	10.033	8.7778
C2	Free(+)	0.010984	0.00041275	3.7577
R3	Free(+)	635.6	9.7231	1.5298

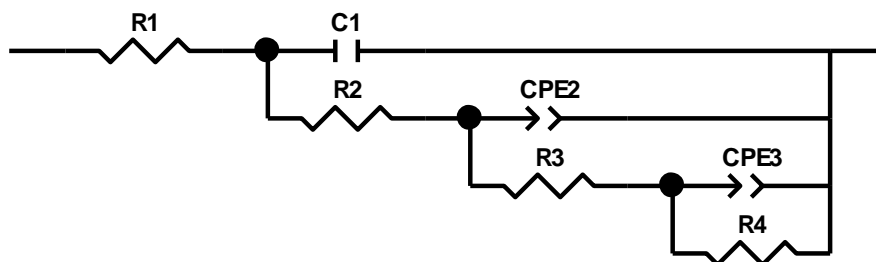
Fuente: El Autor.

Figura 35. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón sin tratamiento (blanco), $t_{exp\ sln}$: 0 días.



Fuente: El Autor.

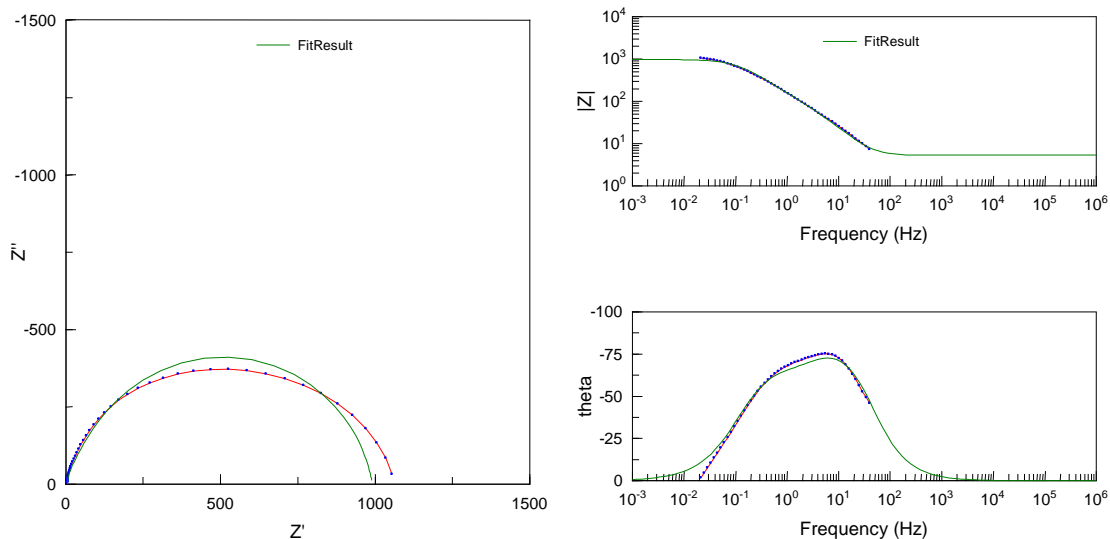
Figura 36. Circuito equivalente cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min (blanco); $t_{exp\ s/n}$: 0 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	5.342	N/A	N/A
C1	Fixed(X)	0.00066752	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	200.3	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	0.00061917	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.8148	N/A	N/A
R3	Free(\pm)	-231.3	14.874	6.4306
CPE3-T	Fixed(X)	0.00022363	N/A	N/A
CPE3-P	Fixed(X)	0.85625	N/A	N/A
R4	Fixed(X)	1017	N/A	N/A

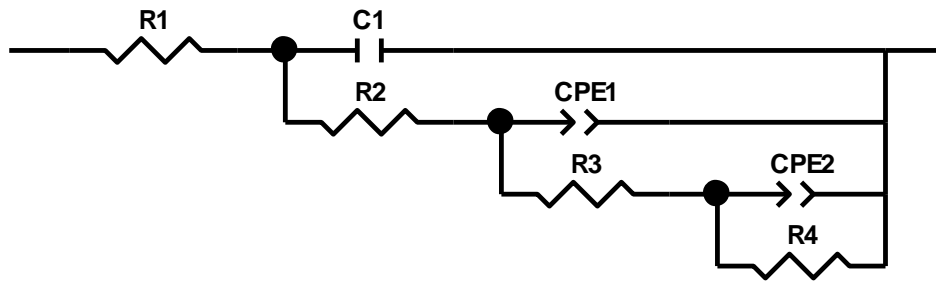
Fuente: El Autor.

Figura 37. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón implantado a una descarga de 10 keV 12 min $t_{exp\ s/n}$: 0 días.



Fuente: El Autor.

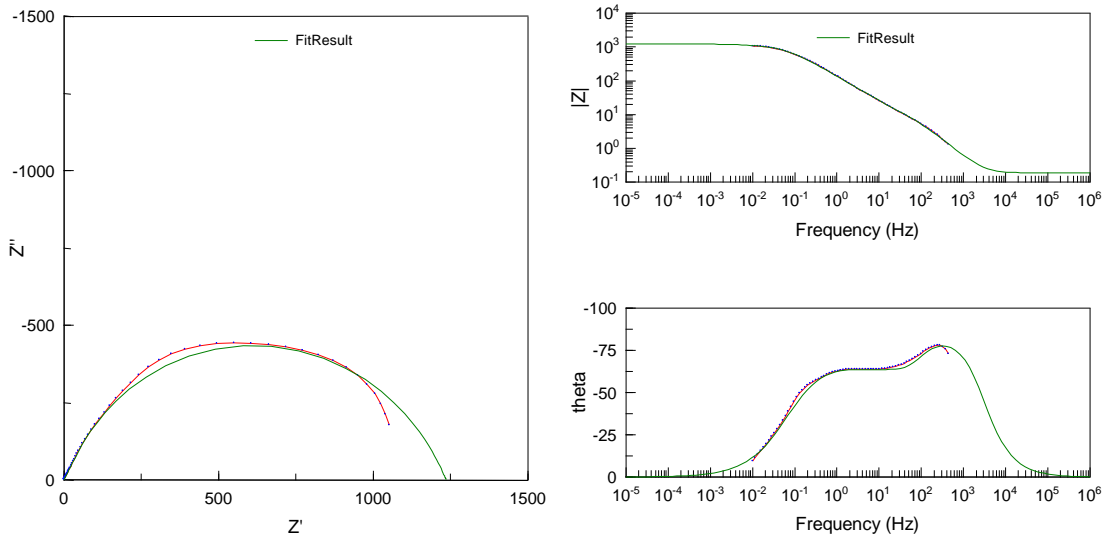
Figura 38. Circuito equivalente para cupón implantado a una descarga de 10 keV 6 min (blanco); $t_{exp\ s/n}$: 0 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	0.18958	0.020868	11.007
C1	Free(+)	0.00026979	2.8122E-06	1.0424
R2	Free(+)	15.64	0.65382	4.1804
CPE1-T	Free(+)	0.00054723	2.765E-05	5.0527
CPE1-P	Fixed(X)	0.91113	N/A	N/A
R3	Free(+)	64.16	10.143	15.809
CPE2-T	Free(+)	0.0010857	1.8343E-05	1.6895
CPE2-P	Fixed(X)	0.69948	N/A	N/A
R4	Free(+)	1156	16.442	1.4223

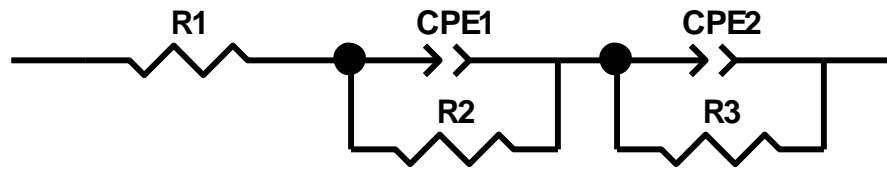
Fuente: El Autor.

Figura 39. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental, cupón implantado a una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ s/n}$: 0 días.



Fuente: El Autor.

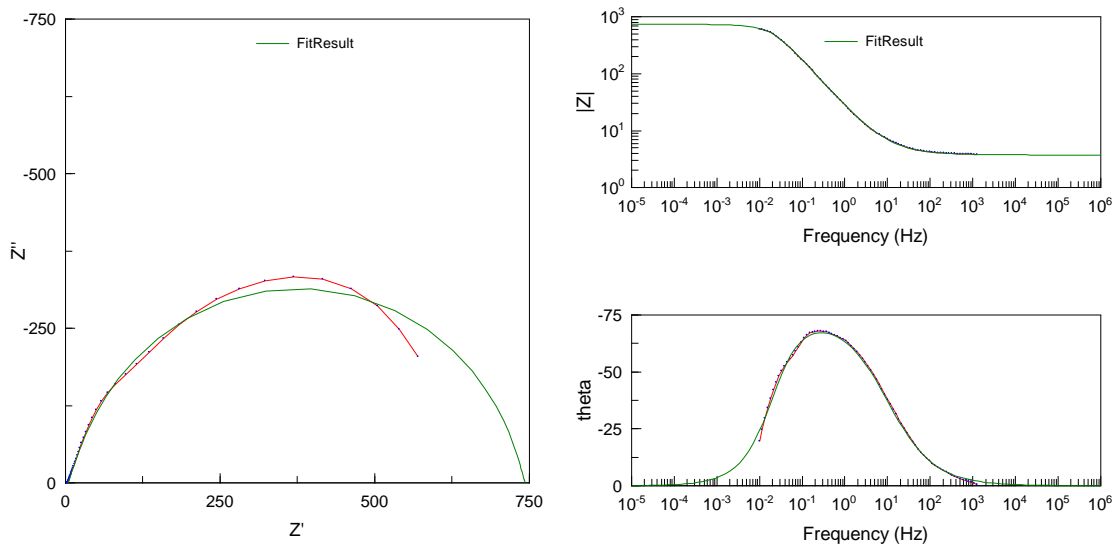
Figura 40. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento; $t_{exp\ sln}$: 7 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	3.747	0.020111	0.53672
CPE1-T	Free(+)	0.028234	0.0028949	10.253
CPE1-P	Free(+)	0.61464	0.014523	2.3628
R2	Fixed(X)	101.3	N/A	N/A
CPE2-T	Free(+)	0.01032	0.00027756	2.6895
CPE2-P	Free(+)	0.93466	0.0092538	0.99007
R3	Free(+)	638.4	11.172	1.75

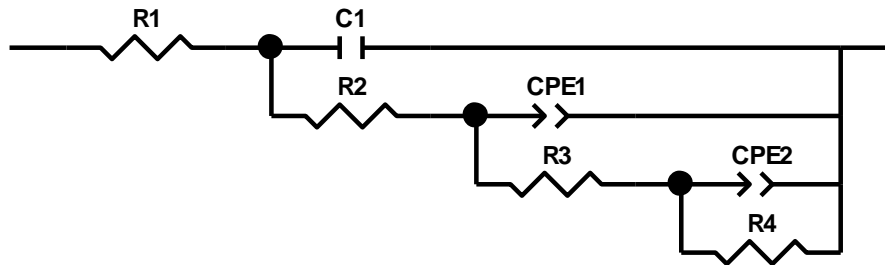
Fuente: El Autor.

Figura 41. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón sin tratamiento; $t_{exp\ sln}$: 7 días.



Fuente: El Autor.

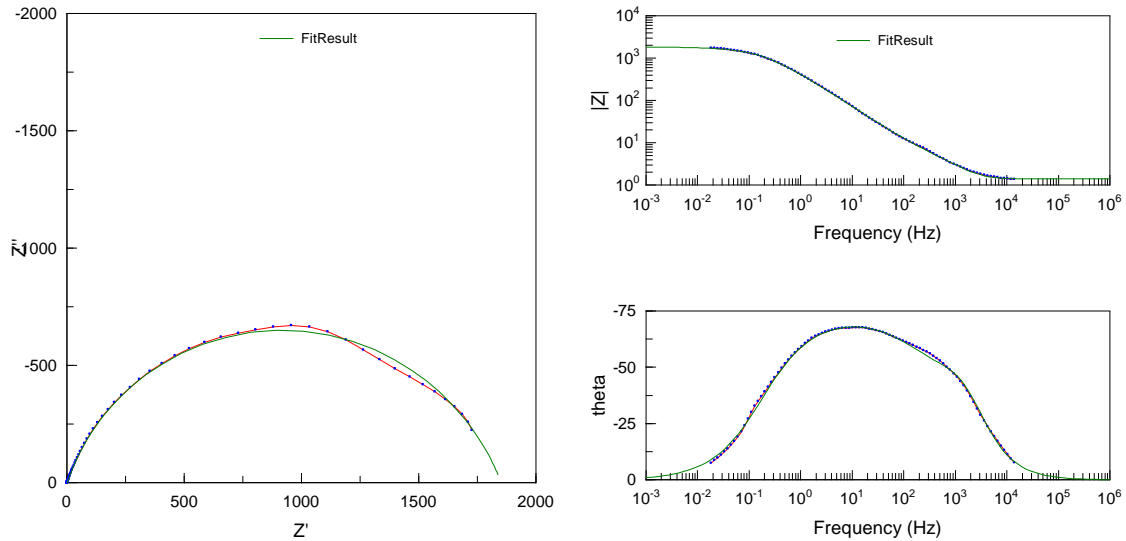
Figura 42. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ sln}$: 7 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Free(\pm)	1.402	0.007439	0.5306
C1	Free(\pm)	5.6455E-05	5.6987E-07	1.0094
R2	Free(\pm)	5.588	0.17929	3.2085
CPE1-T	Free(\pm)	0.00046023	4.9892E-06	1.0841
CPE1-P	Free(\pm)	0.75172	0.0016834	0.22394
R3	Free(\pm)	441.3	10.632	2.4092
CPE2-T	Free(+)	1.4409E-05	4.8206E-06	33.455
CPE2-P	Fixed(X)	0.91125	N/A	N/A
R4	Fixed(X)	1404	N/A	N/A

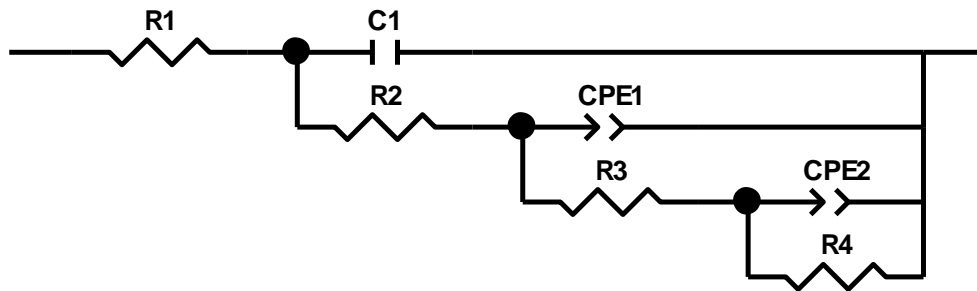
Fuente: El Autor.

Figura 43. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 6 min $t_{exp\ sln}$: 7 días.



Fuente: El Autor.

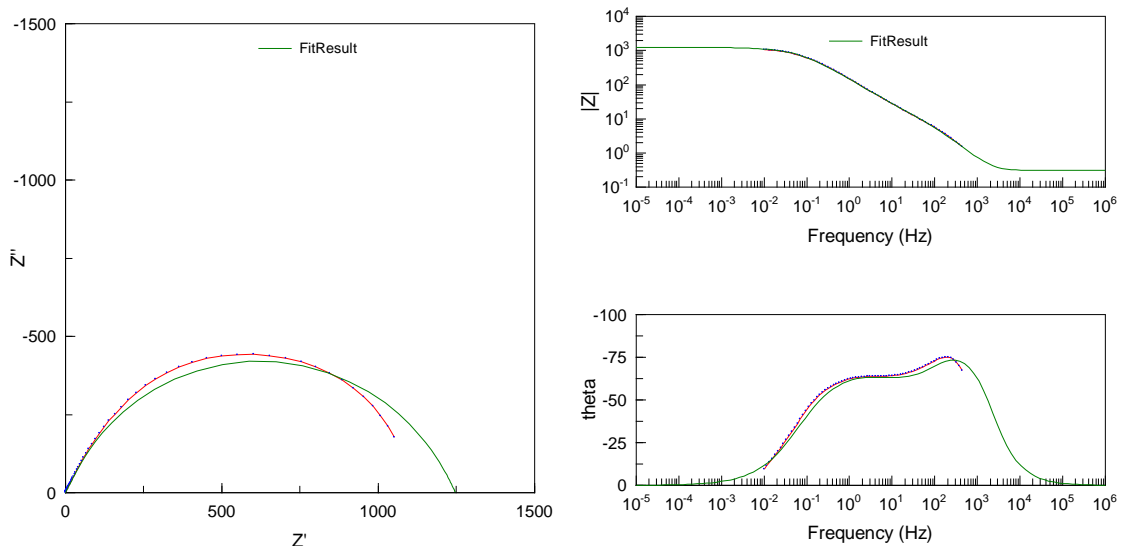
Figura 44. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5keV 6 min; $t_{exp\ sIn}$: 7 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Fixed(X)	0.30752	N/A	N/A
C1	Fixed(X)	0.00024169	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	11.96	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0.0010981	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.73857	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	118.6	N/A	N/A
CPE2-T	Free(+)	0.00040658	2.0485E-05	5.0384
CPE2-P	Free(+)	0.70976	0.023494	3.3101
R4	Free(+)	1116	18.013	1.6141

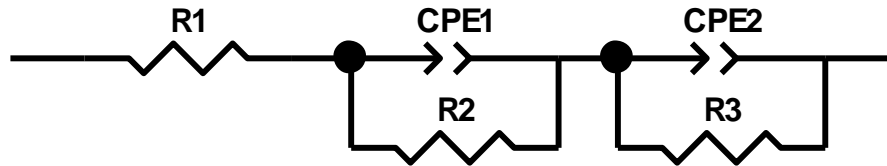
Fuente: El Autor.

Figura 45. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para cupón de implantado a una descarga de 5 keV 6min, $t_{exp\ sIn}$: 7 días.



Fuente: El Autor.

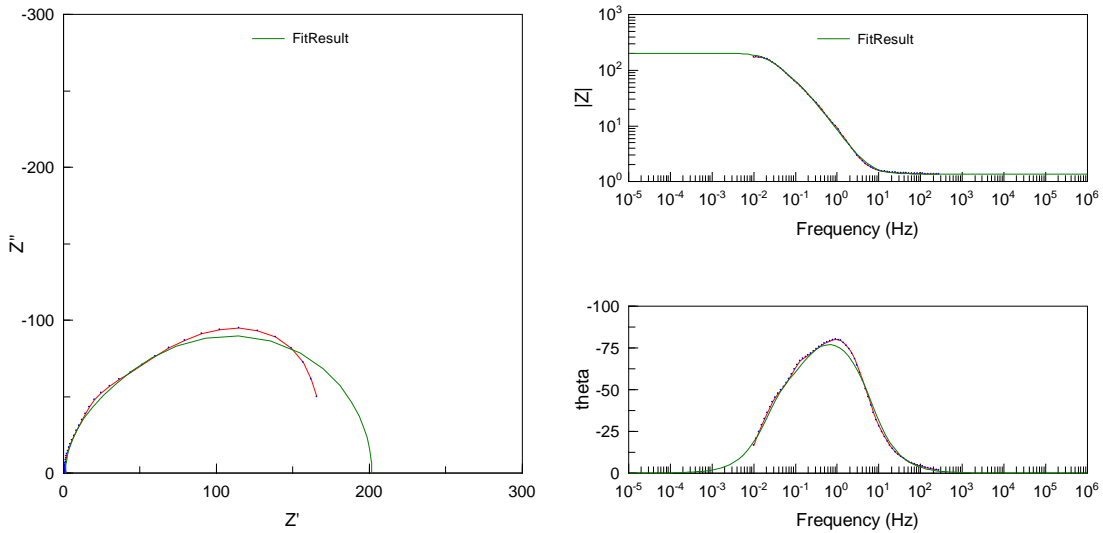
Figura 46. Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ s/n}$: 15 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	1.367	0.0094856	0.6939
CPE1-T	Free(+)	0.039211	0.0024533	6.2567
CPE1-P	Fixed(X)	0.9877	N/A	N/A
R2	Free(+)	34.45	4.7915	13.909
CPE2-T	Free(+)	0.038457	0.0024875	6.4683
CPE2-P	Fixed(X)	0.9982	N/A	N/A
R3	Free(+)	165.8	4.3314	2.6124

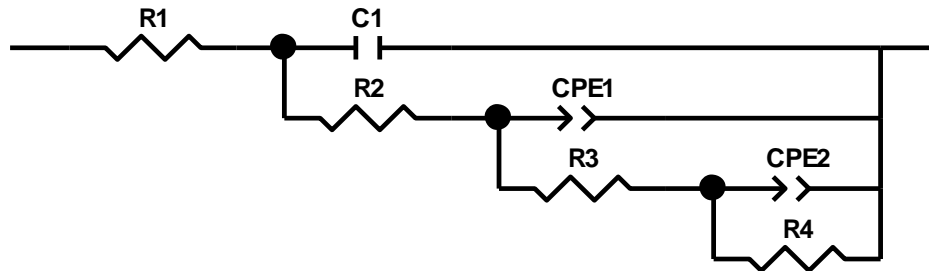
Fuente: El Autor.

Figura 47. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para cupón de sin tratamiento superficial, $t_{exp\ s/n}$: 15 días.



Fuente: El Autor.

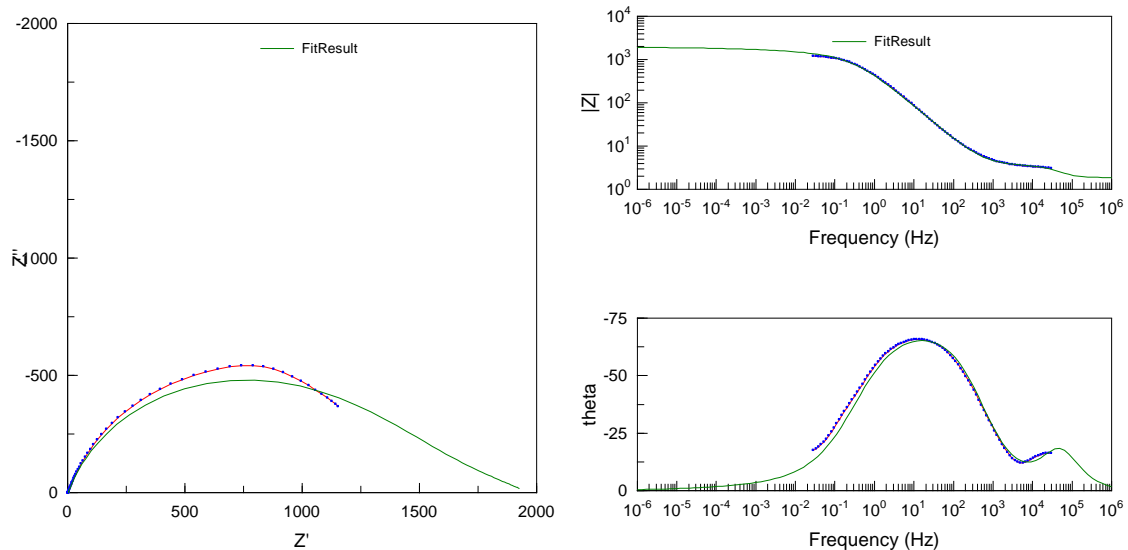
Figura 48. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 6 min; $t_{exp\ sln}$: 15 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	1.879	N/A	N/A
C1	Fixed(X)	2.6456E-06	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	1.696	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0.00041725	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.79488	N/A	N/A
R3	Fixed(X)	452.6	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	0.00052692	N/A	N/A
CPE2-P	Free(+)	0.27375	0.017035	6.2228
R4	Fixed(X)	1511	N/A	N/A

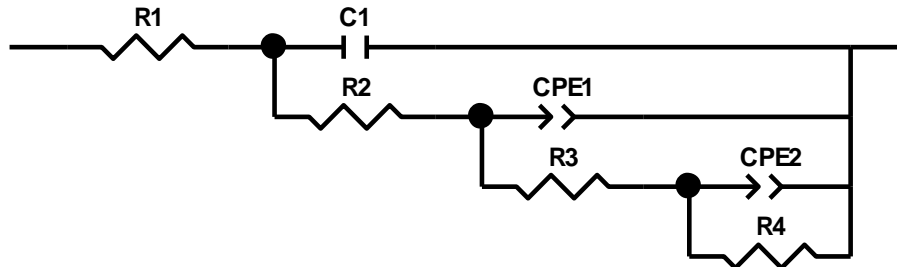
Fuente: El Autor.

Figura 49. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado a una descarga de 10 keV 6min, $t_{exp\ sln}$: 15 días.



Fuente: El Autor.

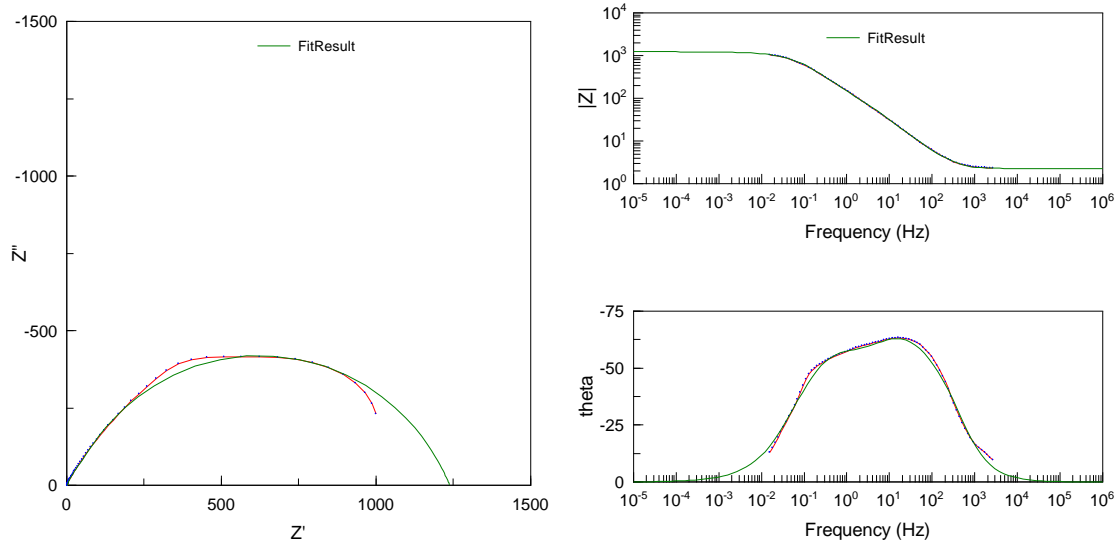
Figura 50. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 6 min; $t_{exp\ s/n}$: 15 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Fixed(X)	2.286	N/A	N/A
C1	Free(+)	0.00022401	4.1236E-06	1.8408
R2	Free(+)	5.763	0.58057	10.074
CPE1-T	Free(+)	0.00096003	1.9912E-05	2.0741
CPE1-P	Fixed(X)	0.72113	N/A	N/A
R3	Free(+)	210.4	19.879	9.4482
CPE2-T	Free(+)	0.00075098	2.1918E-05	2.9186
CPE2-P	Free(+)	0.79416	0.020211	2.545
R4	Free(+)	1020	29.291	2.8717

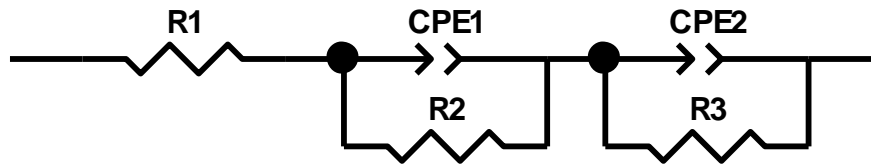
Fuente: El Autor.

Figura 51. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con una descarga de 5 keV 6min, $t_{exp\ s/n}$: 15 días.



Fuente: El Autor.

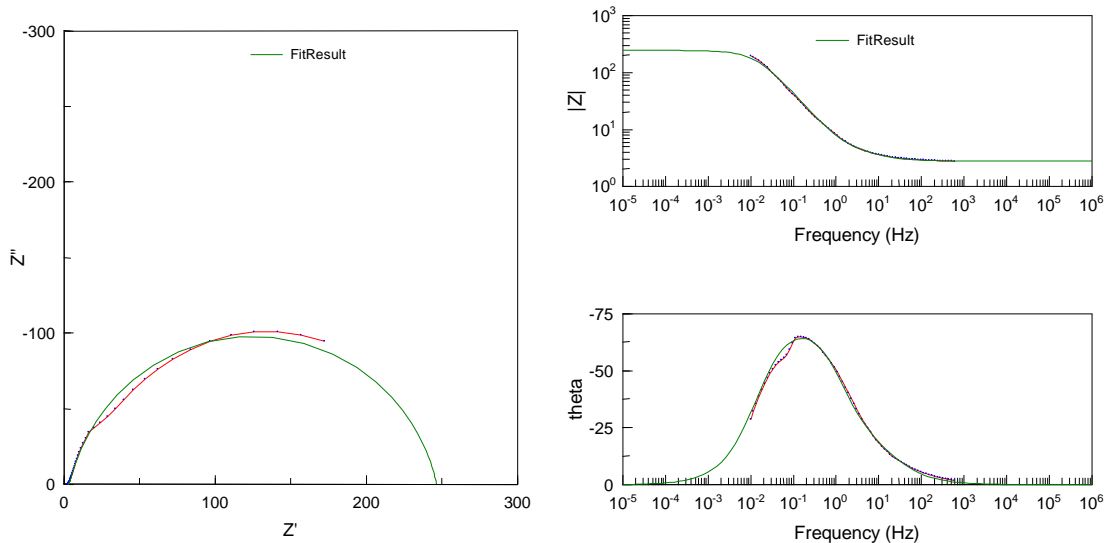
Figura 52.Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ sin}$: 21 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	2.793	0.022093	0.79101
CPE1-T	Free(+)	0.045994	0.0043958	9.5573
CPE1-P	Fixed(X)	0.7698	N/A	N/A
R2	Free(+)	1.051	0.10591	10.077
CPE2-T	Free(+)	0.033803	0.00025398	0.75135
CPE2-P	Free(+)	0.86376	0.005491	0.63571
R3	Free(+)	242.6	5.5013	2.2676

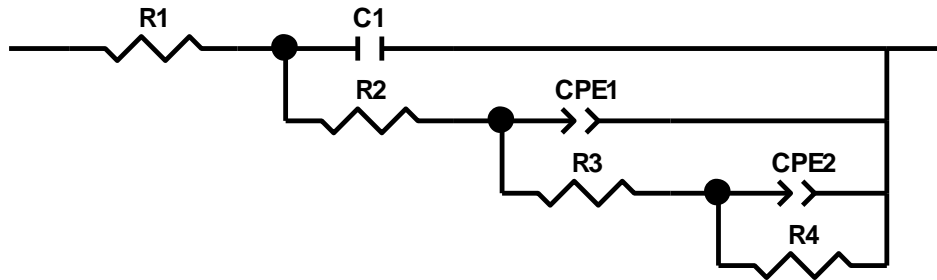
Fuente: El Autor.

Figura 53.Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; para un cupón sin tratamiento superficial, $t_{exp\ sin}$: 21 días.



Fuente: El Autor.

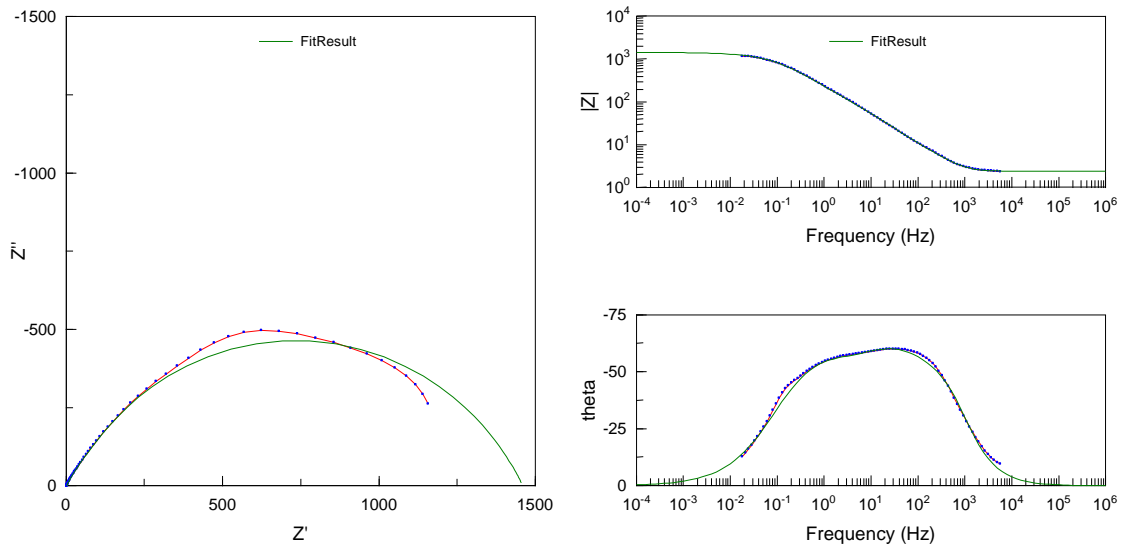
Figura 54. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min; $t_{exp\ s/n}$: 21 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	2.42	N/A	N/A
C1	Fixed(X)	9.6243E-05	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	7.826	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0.00072039	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.69373	N/A	N/A
R3	Free(+)	288.6	15.546	5.3867
CPE2-T	Free(+)	0.00039439	1.3903E-05	3.5252
CPE2-P	Free(+)	0.75958	0.01925	2.5343
R4	Free(+)	1161	25.017	2.1548

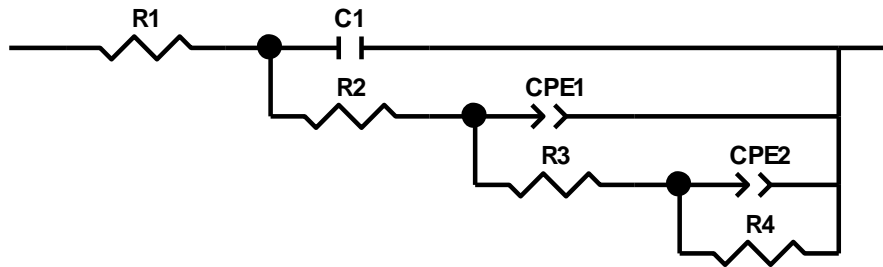
Fuente: El Autor.

Figura 55. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 12 min, $t_{exp\ s/n}$: 21 días.



Fuente: El Autor.

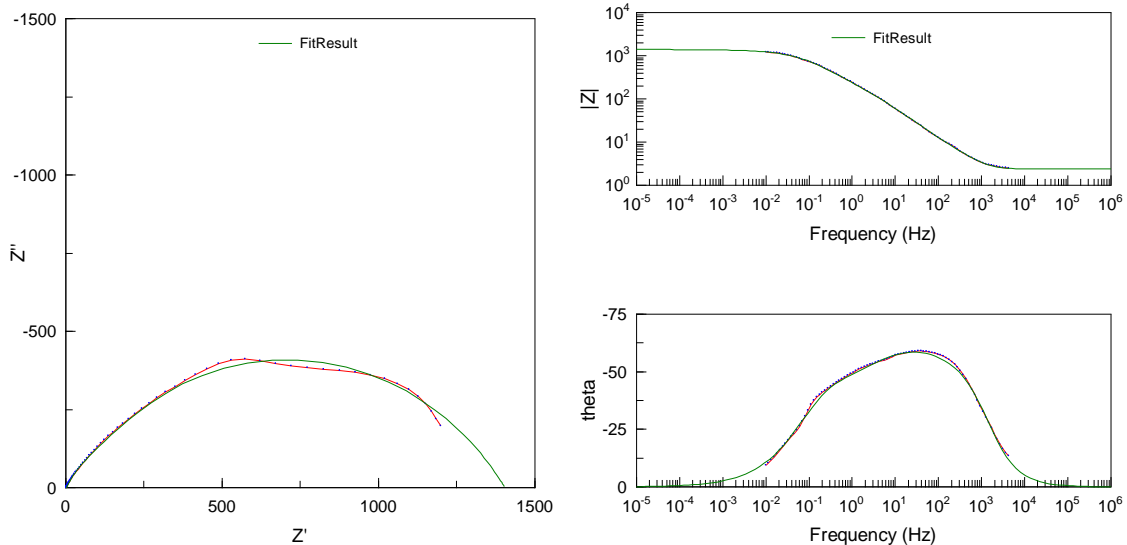
Figura 56. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 12 min; $t_{exp\ sln}$: 21 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	2.39	0.015003	0.62774
C1	Free(+)	7.2819E-05	1.1337E-06	1.5569
R2	Free(+)	6.012	0.42944	7.143
CPE1-T	Free(+)	0.00093018	1.8881E-05	2.0298
CPE1-P	Free(+)	0.63904	0.0042159	0.65972
R3	Free(+)	712.8	37.732	5.2935
CPE2-T	Free(+)	0.00073431	5.7882E-05	7.8825
CPE2-P	Fixed(X)	0.86465	N/A	N/A
R4	Free(+)	683.4	30.11	4.4059

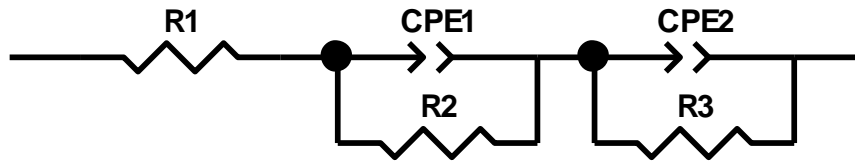
Fuente: El Autor.

Figura 57. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 5 keV 12 min, $t_{exp\ sln}$: 21 días.



Fuente: El Autor.

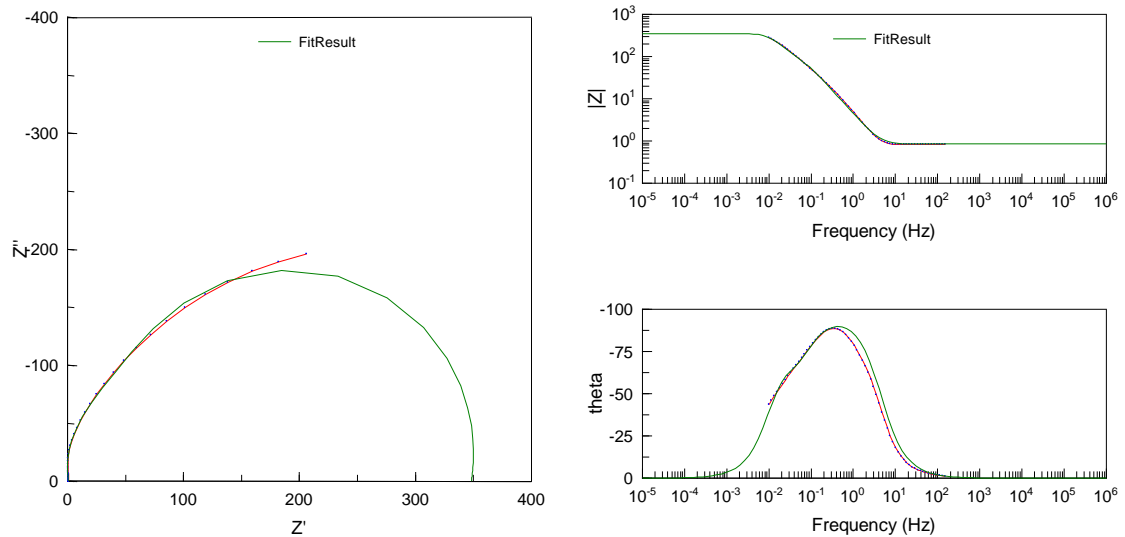
Figura 58.Circuito equivalente para un cupón sin tratamiento superficial; $t_{exp\ sin}$: 28 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Fixed(X)	0.86672	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0.056655	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	1.087	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	48.58	N/A	N/A
CPE2-T	Fixed(X)	0.06184	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	1.098	N/A	N/A
R3	Free(+)	298.7	13.196	4.4178

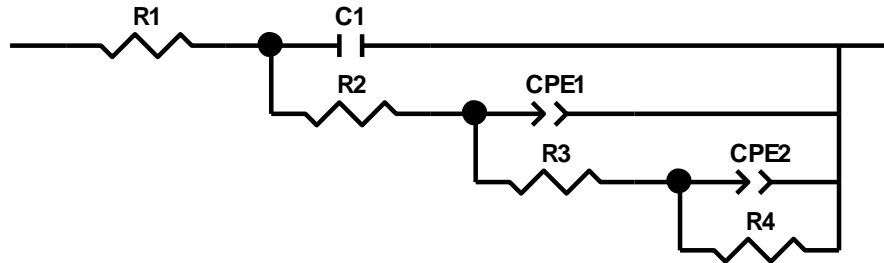
Fuente: El Autor.

Figura 59.Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón sin tratamiento superficial, $t_{exp\ sin}$: 28 días.



Fuente: El Autor.

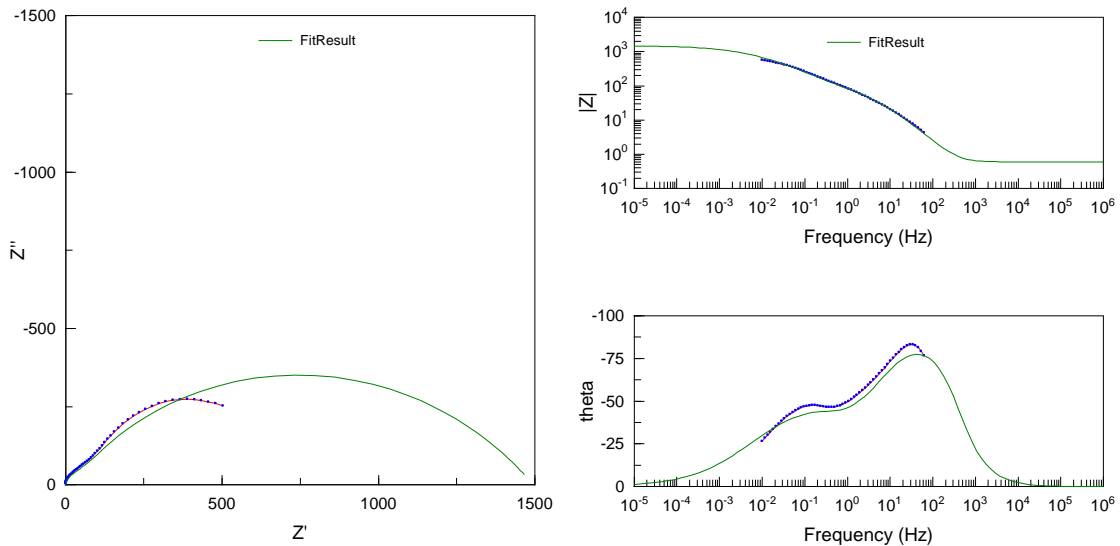
Figura 60. Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 10 keV 12 min; $t_{exp\ sln}$: 28 días.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
R1	Fixed(X)	0.59987	N/A	N/A
C1	Fixed(X)	0.00064501	N/A	N/A
R2	Fixed(X)	40.99	N/A	N/A
CPE1-T	Fixed(X)	0.004538	N/A	N/A
CPE1-P	Fixed(X)	0.55254	N/A	N/A
R3	Free(+)	557.5	70.2	12.592
CPE2-T	Fixed(X)	0.00097905	N/A	N/A
CPE2-P	Fixed(X)	0.9751	N/A	N/A
R4	Fixed(X)	896.1	N/A	N/A

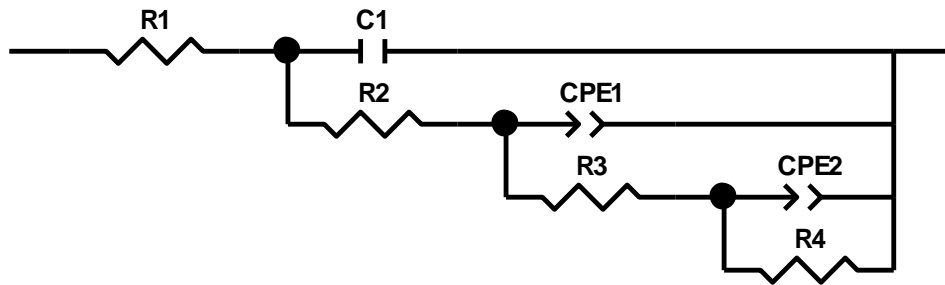
Fuente: El Autor.

Figura 61. Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 10 keV 12 min, $t_{exp\ sln}$: 28 días.



Fuente: El Autor.

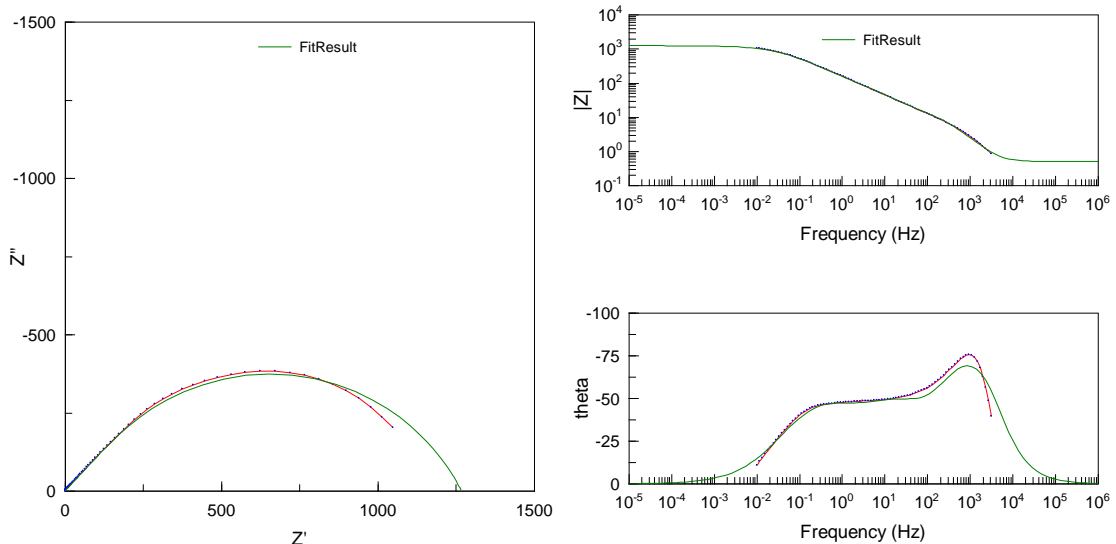
Figura 62.Circuito equivalente para un cupón implantado con una descarga de 5 keV 12 min; $t_{exp\ sln}$: 28 días.



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R1	Free(+)	0.51636	0.022613	4.3793
C1	Free(+)	6.4525E-05	9.1482E-07	1.4178
R2	Free(+)	13.58	0.54618	4.0219
CPE1-T	Free(+)	0.00095143	3.4679E-05	3.6449
CPE1-P	Fixed(X)	0.72129	N/A	N/A
R3	Free(+)	151.2	16.747	11.076
CPE2-T	Free(+)	0.001296	5.4125E-05	4.1763
CPE2-P	Fixed(X)	0.67846	N/A	N/A
R4	Free(+)	1102	27.765	2.5195

Fuente: El Autor.

Figura 63.Diagramas Nyquist/Bode simulación Zview vs. Experimental; cupón implantado con descarga de 5 keV 12 min, $t_{exp\ sln}$: 28 días.



Fuente: El Autor.