

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L
MODIFICADO SUPERFICIALMENTE POR IMPLANTACIÓN IÓNICA CON
IONES DE TITANIO Y NITRÓGENO**

OMAR MAURICIO SERRANO SAAVEDRA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍA FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

BUCARAMANGA

2015

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L
MODIFICADO SUPERFICIALMENTE POR IMPLANTACIÓN IÓNICA CON
IONES DE TITANIO Y NITRÓGENO**

OMAR MAURICIO SERRANO SAAVEDRA

**Trabajo de grado, presentado como requisito para optar al título de
Ingeniero Metalúrgico**

**DIRECTOR
CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.**

**CODIRECTOR
JHON HARRISON SIERRA URIBE
Ingeniero Metalúrgico**

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

2015

DEDICATORIA

A Dios, por haberme brindado fortaleza y tranquilidad en los momentos difíciles de mi vida, cuando pensaba que no era posible alcanzar los sueños que me había trazado.

A mi madre Adelfa, gracias a su apoyo incondicional y consejos, que me permitieron alcanzar las metas propuestas, sin ella no hubiera sido posible.

A mi abuela Ana y mi tía Nora, por brindarme amor, apoyo, sabiduría e inspiración.

A mi hermano Oscar, por brindarme apoyo en los momentos en que he necesitado inspiración para desarrollar las diferentes ideas, que me permitan cumplir con los proyectos trazados en mi vida.

A mis amigos, Hugo, David, Elkin, Jerry, Harrison, Laura, Juan, Reinaldo que nos hemos apoyado mutuamente en los momentos buenos y difíciles.

A Custodio Vasques Quintero, Jhon Harrison Sierra y Dannier N. Valbuena por su ayuda y paciencia para alcanzar esta meta en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

En especialmente a los directores del trabajo de investigación Custodio Vásquez Quintero y Jhon Harrison Sierra Uribe.

Al profesor Ely Dannier N. Valbuena por su colaboración en el área de implantación iónica y demás temas que aportaron a mi formación profesional.

A los profesores Luis Orlando Aguirre, Darío Yesid Peña, Walter Pardave, Fernando Duran y Luz Amparo Quintero por compartirme sus conocimientos y brindarme apoyo durante mi ciclo universitario.

Al grupo de investigación de corrosión (GIC) y al grupo de investigación en Física y tecnología de plasma (FITEK) por los aportes que hicieron al desarrollo del trabajo de investigación.

A los técnicos de la escuela de Ingeniería Metalúrgica Javier, Mario, Sergio y en especial a Ambrosio y Domingo por la asesoría y conocimientos brindados.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. OBJETIVO GENERAL	19
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	20
3.1. Acero inoxidable AISI 316L	20
3.2. Biomateriales	21
3.3. Implantación iónica	21
3.4. Modificación superficial del acero AISI SAE 316L por implantación iónica	22
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1. Etapa 1: Preparación y caracterización superficial del acero inoxidable AISI SAE 316L	24
4.1.1. Caracterización por microscopía óptica	24
4.1.2. Determinación de la composición química por espectroscopia de chispa ...	24
4.2. Etapa 2: Modificación superficial	24
4.2.1. Limpieza Por Bombardeo Iónico (Sputtering)	25
4.2.2. Implantación Iónica Tridimensional	25
4.3. Etapa 3: Caracterización de las sustratos implantados	26
4.3.1. Análisis por microscopía electrónica de barrido	26
4.3.2. Mediciones de microscopía óptica de los sustratos implantados	26
4.4. Etapa 4: Caracterización electroquímica	27
4.4.1. Estabilización del potencial en circuito abierto	28
4.4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	28
4.4.3. Resistencia a la polarización (RPL)	29
4.4.4. Polarización potenciodinámica	29
4.4.5. Pendientes Tafel	29

4.5. Etapa 5: Análisis morfológico	30
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	31
5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L.....	31
5.1.1. Caracterización por microscopía óptica de los sustratos.....	31
5.1.2. Caracterización química de los sustratos.....	33
5.2. EVALUACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LAS SUPERFICIES DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L IMPLANTADOS	34
5.3. EVALUACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS SUSTRATOS POR MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO	35
5.3.1. Evaluación de la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI SAE316L no implantados.....	35
5.3.2. Evaluación de la superficie de sustratos de acero inoxidable implantado con Ti+N durante 10 minutos.....	35
5.3.3. Evaluación de la superficie del acero inoxidable implantado con Ti+N durante 15 minutos	38
5.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA SUPERFICIE DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L IMPLANTADOS Y NO IMPLANTADOS CON Ti+N.....	40
5.4.1. Evaluación mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal	40
5.4.2. Evaluación mediante la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica.....	42
5.4.3. Evaluación de la resistencia a la polarización mediante extrapolación de Tafel.....	43
5.4.4. Evaluación mediante la técnica electroquímica espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	45
5.4.5. Análisis mediante circuitos equivalentes.....	50

5.4.5.1. Circuitos equivalentes para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L.....	50
5.4.5.2. Circuito equivalente para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con Ti-N por 10 y 15 minutos	51
5.5. Evaluación morfológica del daño por corrosión.....	53
5.5.1. Evaluación de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados durante 10 minutos	53
5.5.2. Evaluación de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados durante 15 minutos	55
6. CONCLUSIONES	56
7. RECOMENDACIONES.....	57
BIBLIOGRAFIA	65
ANEXOS.....	66

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología experimental.	23
Figura 2. Sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N durante 10 y 15 minutos.	26
Figura 3. Montaje de la celda para la evaluación electroquímica del acero inoxidable AISI SAE 316L y de los sustratos implantados.	27
Figura 4. Micrografía sin ataque químico del sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L.	32
Figura 5. Micrografía óptica posterior al ataque electrolítico en las superficies de sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L a) 200 x y b) 500x.	32
Figura 6. Micrografías ópticas de las superficies de aceros inoxidables AISI SAE 316 L implantadas durante: a) 10 minutos y b) 15 minutos.	34
Figura 7. Micrografía SEM y espectro composicional EDS para un sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantado.	36
Figura 8. Micrografía de la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con Ti+N durante 10 minutos.	36
Figura 9. Espectros de composición química EDS de las superficies implantadas durante 10 adquiridos en a) la superficie y b) precipitado.	37
Figura 10. Espectro de composición química EDS en las zonas con presencia de hierro en el sustrato implantado durante 10 minutos.	38
Figura 11. Micrografía de la superficie del acero inoxidable acero AISI SAE 316L implantado con Ti+N durante 15 minutos.	39

Figura 12. Espectros de composición química EDS de las superficies implantadas durante 15 minutos adquiridos en a) el precipitado y b) la superficie.	39
Figura 13. Curvas de resistencia a la polarización lineal de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al medio fisiológico simulado.	41
Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al medio fisiológico simulado.	43
Figura 15. Extrapolación de Tafel para los sustratos de a) acero inoxidable AISI SAE 316L, b) implantados con Ti+N durante 10 minutos y c) implantados con Ti+N durante 15 minutos.	44
Figura 16. Diagramas de Nyquist para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantadas y no implantadas con Ti+N.	46
Figura 17. Diagramas de Bode para el módulo de la impedancia vs. Frecuencia para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados y no implantados con Ti+N.	47
Figura 18. Mecanismo de disolución de la región de modificación en sustratos implantados durante 10 y 15 minutos con Ti+N.	48
Figura 19. Diagramas de Bode para el Ángulo de fase vs. Frecuencia para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados y no implantados con Ti+N.	49
Figura 20. Circuito eléctrico equivalente para el sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316 L sin implantar.	51
Figura 21. Circuito eléctrico equivalente para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados Ti+N durante 10 y 15 minutos.	52
Figura 22. Micrografía SEM y espectro de composición química EDS luego de mediciones de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable	54

AISI SAE 316L implantado durante 10 minutos.

Figura 23 Micrografía SEM y espectro de composición química EDS luego de mediciones de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 15 minutos. **55**

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química estándar del acero inoxidable AISI SAE 316L	20
Tabla 2. Parámetros empleados en la implantación iónica.	25
Tabla 3. Condiciones para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica en los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados por 10 y 15 minutos en solución <i>SBF</i> .	28
Tabla 4. Condiciones para la prueba de polarización potenciodinámica en los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados durante 10 y 15 minutos en solución <i>SBF</i> .	29
Tabla 5. Análisis de composición elemental de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L.	33
Tabla 6. Valores de resistencia a la polarización de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al fluido fisiológico simulado (<i>SBF</i>).	42
Tabla 7. Parámetros electroquímicos para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados.	45
Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga para los sustratos implantados y no implantados con Ti+N.	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A: Listado de reactivos empleados.	66
Anexo B: Listado de equipos empleados.	67
Anexo C. Determinación de la velocidad de corrosión mediante el empleo de extrapolación de Tafel.	68
Anexo D. Determinación de la velocidad de corrosión.	70
Anexo E. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantados.	72
Anexo F. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados con Ti-N durante 10 minutos	73
Anexo G. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados con Ti-N durante 15 minutos	74

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L MODIFICADO SUPERFICIALMENTE POR IMPLANTACIÓN IÓNICA CON IONES DE TITANIO Y NITRÓGENO.

AUTORES: SERRANO SAAVEDRA OMAR MAURICIO

PALABRAS CLAVES: Acero inoxidable 316L, implantación iónica, corrosión, modificación superficial, caracterización electroquímica.

DESCRIPCIÓN

Se desarrolló la implantación de iones titanio y nitrógeno en el acero inoxidable AISI SAE 316L con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión. En donde la investigación se centró en el aumento de la resistencia a la transferencia de carga, disminuyéndose así la velocidad de corrosión. Para ello se implantaron especies metálicas (iones Ti) y especies no metálicas (iones de N) durante 10 y 15 minutos, buscando disminuir la reactividad química superficial de los sustratos. La morfología de los sustratos implantados y no implantados fue evaluada por microscopía electrónica de barrido (SEM), mientras que las propiedades electroquímicas fueron evaluadas mediante técnicas de resistencia a la polarización lineal (RPL), polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), en una solución biológica simulada (*SBF*) a 37°C. De acuerdo con los resultados fue posible identificar la formación de una región de modificación compuesta principalmente de nitruro de titanio, especie más resistente a la degradación química que los elementos de composición del acero. De la caracterización electroquímica es posible evidenciar que se producen incrementos de la resistencia a la transferencia de carga, lo cual disminuye levemente la velocidad de corrosión de los sustratos implantados durante 10 minutos y en un orden de reacción a los sustratos implantados durante 15 minutos. Concluyéndose finalmente que la implantación de Ti+N tiene un efecto protector ante la degradación del acero inoxidable AISI SAE 316L. Sin embargo, se evidenció la ocurrencia de corrosión por picadura en ciertas regiones, cuando los sustratos fueron expuestos al medio agresivo, debido a características energéticas relacionadas con su reactividad superficial.

*Proyecto de grado

**Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: Jhon Harrison Sierra Uribe.

ABSTRACT

TITLE: ELECTROCHEMICAL EVALUATION OF STAINLESS STEEL AISI 316L SAE SUPERFICIALLY MODIFIED BY ION IMPLANTATION WITH TITANIUM AND NITROGEN IONS.

AUTHOR: SERRANO SAAVEDRA OMAR MAURICIO

KEY WORDS: 316L stainless steel, ion implantation, corrosion, surface modification, electrochemical characterization.

DESCRIPTION

Ion implantation of titanium and nitrogen in the AISI SAE 316L stainless steel was developed in order to improve the corrosion resistance on this material. The research focused on increasing the charge transfer resistance, thus decreasing the corrosion rate. For this metal species (Ti ions) and non-metal species (ions N) were implanted for 10 and 15 minutes, decreasing the chemical reactivity of the substrates. The morphology of the implanted and non-implanted substrates was evaluated by scanning electron microscopy (SEM), while the electrochemical properties were evaluated by techniques resistance linear (RPL), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), in a simulated biological solution (SBF) at 37 ° C. According to the results was possible to identify the formation of a modified region mainly composed of titanium nitride (TiN), more resistant to chemical degradation than the species on the composition of the steel. Electrochemical characterization results can show the corrosion resistance increases the load transfer to occur, thus reducing the corrosion rate slightly substrates implanted for 10 minutes in order reaction implanted substrates for 15 minutes. Finally concluded that the implementation of Ti + N has a protective effect against degradation AISI SAE 316L stainless steel. However, the occurrence of pitting corrosion was evident in certain regions, when the substrates were exposed to the aggressive environment, due to characteristics related to energy surface reactivity.

*Work degree

**Physicochemical engineering faculty. Metallurgical and science materials engineering school. Director: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero. Codirector: Jhon Harrison Sierra Uribe

INTRODUCCIÓN

La medicina y muchos campos de la ingeniería en los últimos años han desarrollado e implementado nuevas tecnologías enfocadas a la recuperación de ciertas funciones biológicas y estructurales, con el fin de incrementar y mejorar la expectativa de vida del hombre. Durante este proceso, los biomateriales han sido una de las piezas fundamentales en este proceso; titanio, cobalto, fosfatos de calcio, polímeros biodegradables y aceros inoxidable, son por lo general, algunos de los materiales utilizados para dicho uso como biomateriales, especialmente en tratamientos ortopédicos y/o unión de tejidos [1, 2].

Pese a que los aceros inoxidable poseen una excelente resistencia mecánica y a la fatiga y un bajo costo de producción; su resistencia a la corrosión frente al medio fisiológico es muy baja, en comparación con otros materiales como el titanio, lo cual causa la liberación de iones metálicos hacia el torrente sanguíneo, que repercuten en una intoxicación del organismo o inclusive el encapsulamiento del implante, lo cual no garantiza un proceso de osteointegración adecuado entre el implante ortopédico y el tejido circundante [3]. Por tal motivo su uso como implante biomédico ha disminuido notoriamente, en especial, en los países desarrollados, al punto que sólo son empleados únicamente para implantes temporales. Sin embargo, en los países en vía de desarrollo, el acero inoxidable sigue siendo ampliamente utilizado para la fabricación de implantes permanentes, por lo cual, es necesario desarrollar mecanismos y técnicas alternativas que permitan mejorar el comportamiento a la corrosión de éste material en el medio fisiológico, así como de las características de la capa pasiva superficial generada, con el fin de poder controlar y disminuir la toxicidad potencial, causada por la liberación de iones metálicos hacia el organismo [4].

A partir de lo anterior, la presente investigación tiene como objetivo evaluar el comportamiento de la superficie el acero inoxidable AISI SAE 316L, después de ser modificado mediante la técnica de implantación iónica superficialmente por medio de la implantación con iones de nitrógeno y titanio en su superficie, empleando técnicas de caracterización electroquímica y morfológica en una solución fisiológica simulada. De esta manera, se busca disminuir la reactividad del acero inoxidable frente al medio fisiológico, incrementando su resistencia a la corrosión [5, 6].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL.

Evaluar electroquímicamente el acero inoxidable AISI SAE316L modificado superficialmente por implantación iónica con iones de titanio y nitrógeno.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Modificar superficialmente por medio de implantación iónica con iones de titanio y nitrógeno a sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L.
- Evaluar el comportamiento de las superficies frente a la corrosión del acero inoxidable AISI SAE 316L modificado superficialmente con iones de titanio (Ti) y nitrógeno (N) en un fluido corporal simulado (SBF) mediante las técnicas electroquímicas polarización potenciodinámica, espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal.
- Caracterizar superficialmente mediante microscopia electrónica de barrido los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L modificado con iones de Ti y N.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A continuación se presentan conceptos básicos que se tuvieron en cuenta para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

3.1. ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L.

El acero inoxidable AISI SAE 316L es una modificación del acero inoxidable AISI SAE 316, el término del porcentaje de carbono, el cual es inferior al 0.03%, como se observa en la tabla 1, lo cual lo hace mucho menos susceptible a la corrosión intergranular y a la precipitación de la fase sigma (σ) [7,8].

Tabla 1. Composición química estándar del acero inoxidable AISI SAE 316L

Análisis químico composicional porcentual (%)							
C	Mn	Cr	Ni	P	S	Si	Mo
0.035 máx	2.0 máx	16.0 - 18.0	10.0 - 14.0	0.045 máx.	0.30 Imáx	1.5 máx	2.0 - 3.0

Fuente: Disegil J.A., y colaborador [8].

Generalmente esta clase de acero al Cromo-Níquel, presentan la adición de molibdeno como elemento aleante, el cual incrementa su resistencia a corrosión, especialmente al picado y a elevadas temperaturas (900 °C); sin embargo al ser un acero completamente austenítico, no puede ser endurecido por tratamiento térmico, por lo cual carece de magnetismo en su estado recocido. Cabe mencionar que pese a no poder tratarse térmicamente, puede mejorarse sus propiedades mediante conformado en frío como el estampado y la laminación [8].

El acero inoxidable es usado en campos como la industria aeronáutica, textil, química, entre otras. Claramente el acero inoxidable AISI SAE 316L presenta una gran versatilidad, lo cual facilita su uso en diferentes campos de aplicación; entre ellos el de los biomateriales, gracias a sus propiedades mecánicas y propiedades químicas.

3.2. BIOMATERIALES

Es posible considerar como biomateriales a todas aquellas sustancias o productos, naturales o sintéticos, empleados en seres vivos para sustituir, mejorar o promover una función fisiológica en el organismo, ya sea en un órgano o una estructura tisular. Estos materiales deben caracterizarse por ser no tóxicos o cancerígenos, tener excelentes propiedades mecánicas y de fatiga, así como una buena relación densidad/peso y poseer una elevada resistencia a la corrosión, que impida la liberación de iones y sustancias contaminantes al organismo; en otras palabras un grado de inercia química [9].

Los biomateriales al estar en contacto con el medio fisiológico producen fenómenos superficiales, que causan una interacción entre el medio biológico receptor y la superficie del biomaterial, promoviendo o no los procesos de corrosión, crecimiento celular o encapsulación [10, 11].

3.3. IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica es un proceso de modificación superficial de sólidos que se fundamenta en la interacción que presentan los átomos cargados (iones) con la superficie de un material (blanco); los cuales son acelerados por medio de campos eléctricos y magnéticos [12]. La profundidad de penetración de los iones dependerá de la energía aplicada y de las colisiones presentes con los átomos de la estructura del material [13-16].

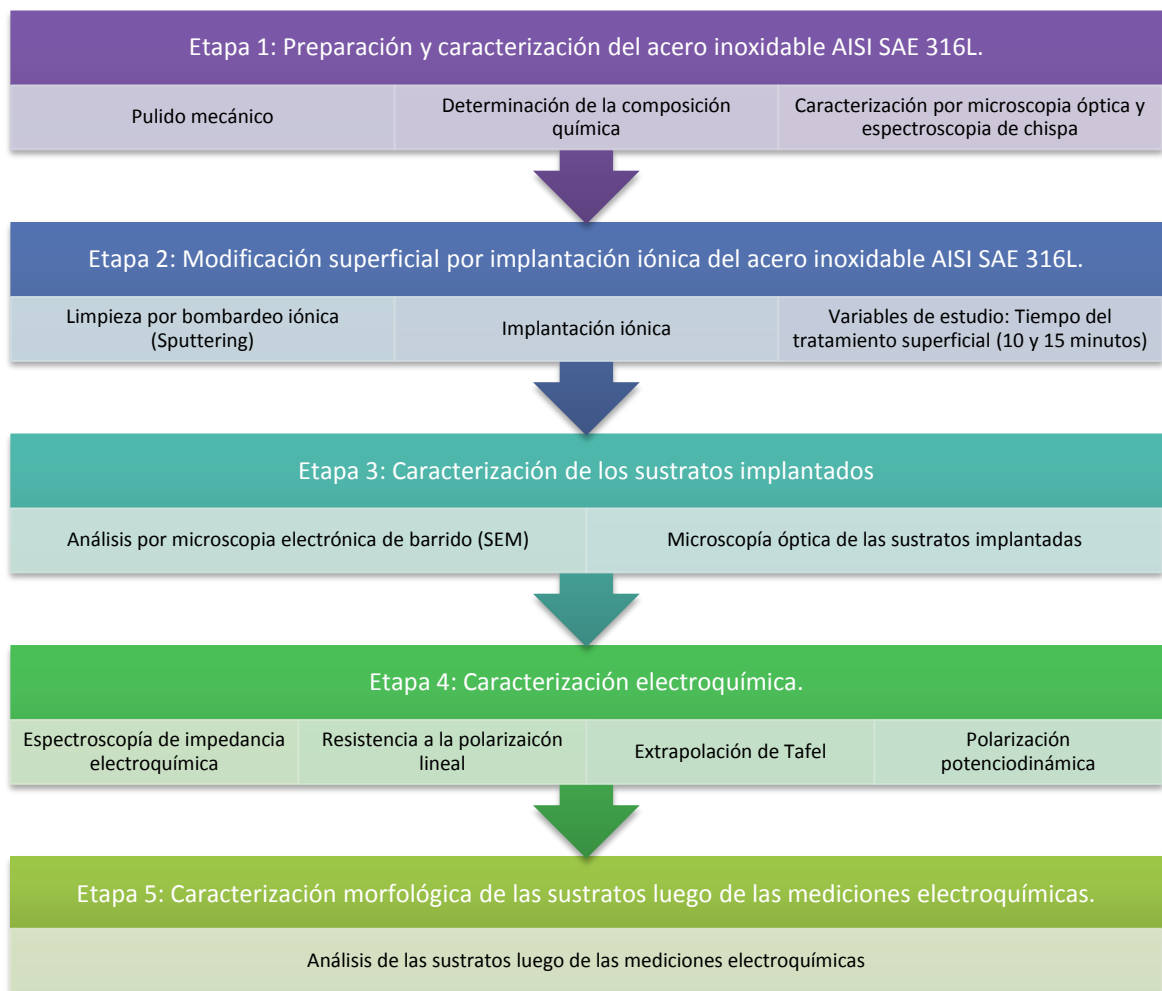
3.4 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL ACERO AISI SAE 316L POR IMPLANTACIÓN IÓNICA

La implantación iónica es una de las técnicas de modificación superficial más complejas, utilizadas para el mejoramiento de las propiedades mecánicas tales como dureza [17, 18], resistencia al desgaste, fricción [19] y resistencia a la corrosión [20, 21]. La investigación desarrollada por Sundararajan permitió establecer que la inserción de iones Ti y N mejora notablemente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI SAE 316L en solución Ringer [22].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo de experimental en la presente investigación se realizó en 6 etapas, como se observa en la Figura 1.

Figura 1. Metodología experimental.



4.1. Etapa 1: Preparación y caracterización superficial del acero inoxidable AISI SAE 316L.

Las sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L empleadas para la realización de la presente investigación, fueron evaluadas mediante la técnica de espectroscopia de chispa, corroborando su correspondencia. Teniendo en cuenta lo anterior, la superficie de los sustratos fueron preparadas con pulido mecánico usando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) y suspensiones de alúmina (Al_2O_3) con tamaño de partículas de 0.5 y 0.05 μm , para eliminar las heterogeneidades superficiales [23].

4.1.1. Caracterización por microscopia óptica. Posterior a la preparación superficial, se determinan las características microestructurales del acero inoxidable AISI SAE 316L, por medio del ataque electrolítico en solución de ácido oxálico al 10% (v/v) como establece la norma ASTM E-407 [18].

4.1.2. Determinación de la composición química por espectroscopia de chispa. La composición química elemental del material se obtuvo de la evaluación y el análisis de la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica o chispa empleando un espectrómetro Q4 TASMÁN.

4.2. Etapa 2: Modificación superficial.

Las sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L fueron modificadas superficialmente con iones de titanio y nitrógeno mediante descargas híbridas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico en el reactor MOSMET-JUPITER del grupo de Investigación en Física y Tecnología del Plasma y Corrosión – FITEK; [16, 25].

4.2.1. Limpieza Por Bombardeo Iónico (Sputtering). Efecto de decapado iónico, el cual facilita la remoción y eliminación de impurezas en la superficie de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L. En la presente investigación, la limpieza superficial de los sustratos se realiza en el interior de la cámara de descarga, mediante el bombardeo iónico generado a partir de una descarga eléctrica pulsada en atmosfera de argón de alto voltaje (5 kV) a bajas presiones (3-4 kPa) [26].

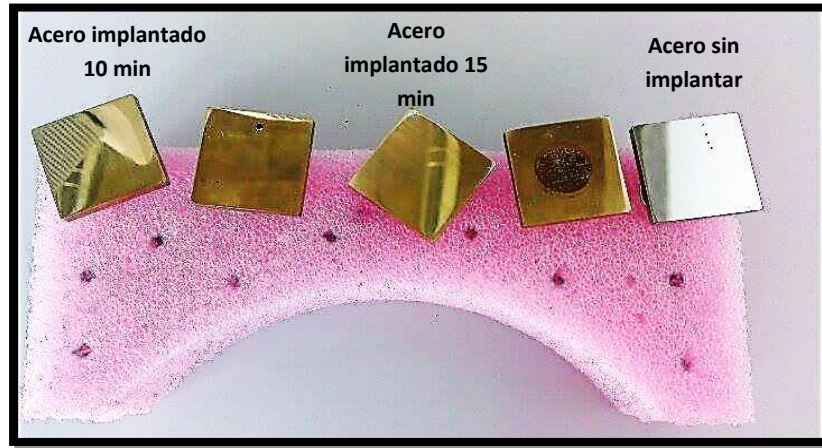
4.2.2. Implantación Iónica Tridimensional. Una vez realizado el proceso de *Sputtering*, la superficie de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L son modificadas con iones de titanio y nitrógeno mediante la técnica de implantación iónica generada a partir de descargas pulsadas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones. En la tabla 2 se presentan los parámetros empleados en la modificación superficial de la presente investigación.

Tabla 2. Parámetros empleados en la implantación iónica.

VARIABLE SUSTRATO	DURACIÓN DE PULSO [S]	FRECUENCIA DE REPETICIÓN [Hz]	TIEMPO DE DESCARGA [S]	VOLTAJE [Kv]
Modificado durante 10 minutos	2.5×10^{-4}	30	600	10
Modificado durante 15 minutos	2.5×10^{-4}	30	900	10

En la Figura 2 se muestran las superficies de los sustratos acero inoxidable AISI SAE 316L no modificados y modificados con especies metálicas y no metálicas (Ti+N), antes y después de estar expuestos a un ambiente agresivo.

Figura 2. Sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N durante 10 y 15 minutos.



4.3. Etapa 3: Caracterización de los sustratos implantados.

Las superficies modificadas y no modificadas con Ti+N fueron analizadas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

4.3.1 Análisis por microscopía electrónica de barrido. Esta técnica permite analizar la superficie del acero AISI SAE 316L implantado y no implantado con iones de Ti+N mediante cambios morfológicos y composición.

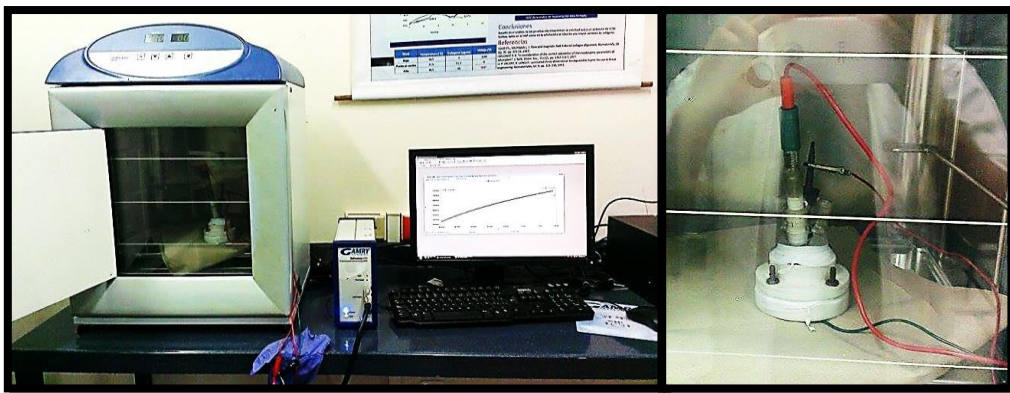
4.3.2 Mediciones de microscopía óptica de los sustratos implantados. El cambio morfológico y de coloración en la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con iones Ti y N durante 10 y 15 minutos, fue evaluado mediante el empleo de la técnica microscopía óptica empleando un microscopio óptico Olympus GX71.

4.4. Etapa 4: Caracterización electroquímica.

El comportamiento electroquímico en la superficie de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con iones de Ti y N durante 10 y 15 minutos fue determinado mediante técnicas electroquímicas de corriente directa en solución fisiológica simulada.

Las pruebas electroquímicas se realizaron empleando una celda con 3 electrodos, donde el electrodo de trabajo fueron las sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantadas y no implantadas, como contraelectrodo se utilizó un electrodo de grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado. El electrolito empleado para la evaluación electroquímica fue una solución fisiológica simulada, *SBF (Simulated Body Fluid)* [27]. La celda finalmente fue conectada a un potenciostato/galvanostato GAMRY 600 para realizar las mediciones de corriente y potencial, como se aprecia en la Figura 3 [28].

Figura 3. Montaje de la celda para la evaluación electroquímica del acero inoxidable AISI SAE 316L y de los sustratos implantados.



4.4.1. Estabilización del potencial en circuito abierto. La evaluación del potencial en circuito abierto (*OCP*, por sus siglas en inglés) se llevó a cabo mediante lecturas de potencial de los sustratos de acero inoxidable en la solución *SBF*, sin polarizar la muestra, por un tiempo promedio de 30 minutos. La duración de la prueba fue seleccionada con el fin de garantizar, que la variación del potencial en la muestra fuera de $\pm 5-10$ mV. Una vez estabilizado el potencial se asume que se la muestra se encontraba en su potencial de circuito abierto.

4.4.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Para la realización de la prueba de EIE, se llevó a cabo según lo estipula la norma ASTM G-106, aplicando las condiciones de potencial y barrido de frecuencias como se aprecia en la tabla 3 [29].

Tabla 3. Condiciones para la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica en los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados durante 10 y 15 minutos en solución *SBF*.

Variable	Condición
Potencial de perturbación (mV)	± 10 mV
Rango de frecuencia	0.001-100.000 Hz
Temperatura	37°C
Aireada	Si
Electrolito	Solución fisiológica simulada (<i>SBF</i>)

Teniendo en cuenta los espectros de impedancia obtenidos, se analizó el comportamiento de cada una de los sustratos, frente al electrolito, con el fin de evaluar los fenómenos interfaciales en los sustratos, lo cual permitió obtener los circuitos eléctricos equivalentes para cada sistema muestra-electrolito.

4.4.3. Resistencia a la polarización (RPL). A partir de lo establecido en la norma ASTM G 59-97 se aplicó una diferencia de potencial desde los -20 mV hasta los 20mV, a partir del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. Los valores de potencial-corriente permitieron determinar el valor de la resistencia a la polarización del sistema, con el fin de correlacionarla con las pendientes de Tafel, y obtener la velocidad de corrosión que experimentan cada uno de los sistemas [30].

4.4.4. Polarización potenciodinámica. Una vez alcanzado el potencial en circuito abierto, como se mencionó previamente en la investigación; se procedió a realizar la polarización potenciodinámica de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L de acuerdo con la Norma ASTM G102, aplicando un sobrepotencial al electrodo de trabajo. Las condiciones para la realización de la prueba se pueden observar más detalladamente en la tabla 4 [31].

Tabla 4. Condiciones para la prueba de polarización potenciodinámica en los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantados, y no implantados durante 10 y 15 minutos en solución *SBF*.

Variable	Condición
Sobrepotencial anódico (ΔE)	+ 1.8 V
Sobrepotencial catódico (ΔE)	-0.1V
Velocidad de barrido	0.16 mV/s
Temperatura	37°C
Aireada	Si
Electrolito	Solución fisiológica simulada (<i>SBF</i>)

4.4.5 Pendientes Tafel. Con el fin de determinar la corriente de corrosión de las sustratos implantadas y no implantadas durante 10 y 15 minutos con Ti+N en solución fisiológica, se empleó la técnica de extrapolación de Tafel, analizando los

procesos de polarización catódicos y anódicos que experimentan los sustratos, en la curva de polarización potenciodinámica en el rango de ± 200 mV [32, 33].

4.5. Etapa 5: Análisis morfológico.

La superficie de los sustratos no implantados e implantados evaluados mediante polarización potenciodinámica fueron caracterizados con la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

A continuación serán descritos e interpretados los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo de investigación.

5.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L.

Una vez pulidas las muestras y previo al procedimiento de implantación con iones de titanio-nitrógeno en las muestras de acero inoxidable AISI SAE 316L, se realizó la caracterización microestructural y química del acero inoxidable.

5.1.1. Caracterización por microscopía óptica de los sustratos. En la Figura 4 se presenta la micrografía a 100X (cien aumentos) de la superficie del acero AISI SAE 316L sin ataque químico. En la micrografía se observa la presencia de inclusiones no metálicas de morfología esférica y color oscuro, las cuales están asociadas a la presencia de óxidos en el material, donde muy posiblemente pueden llegar a actuar como zonas localizadas de corrosión, debido a la formación de celdas galvánicas (diferencias en la composición química, que conlleva a la presencia de dos regiones con diferente energía) [34].

Teniendo en cuenta que en la Figura 5 no se logra apreciar la microestructura de la superficie del sustrato en estudio, se realiza la adquisición de micrografías con ataque electrolítico en solución de ácido oxálico al 10% (v/v) y agua destilada durante 3 minutos. Las condiciones del ataque electrolítico promovió la disolución preferencial de los bordes de grano de la fase austenita en el material, permitiendo observar una distribución considerablemente homogénea de los granos (ver Figura 5). De igual forma cabe resaltar, que en la micrografía de la microestructura del material no evidencia la presencia de precipitados de fases secundarias como

carburos y otra clase de microconstituyentes, concordante con lo reportado por la literatura [35].

Figura 4. Micrografía sin ataque químico de la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L.

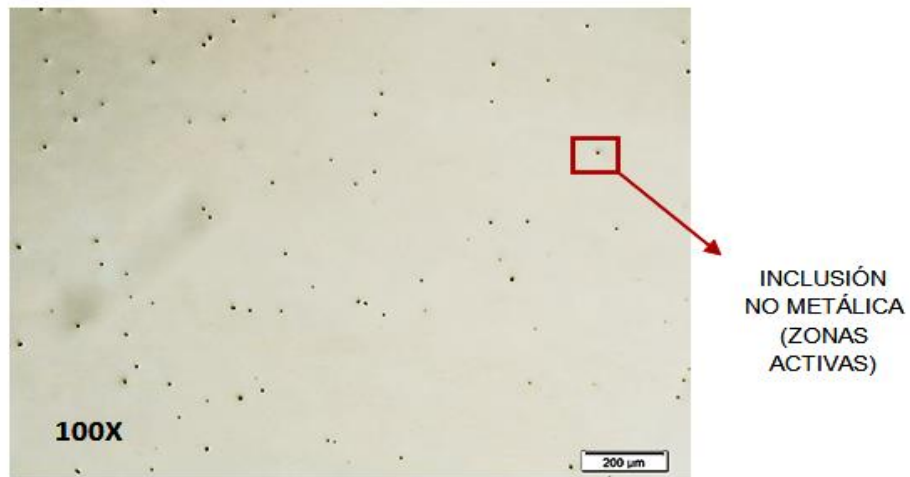
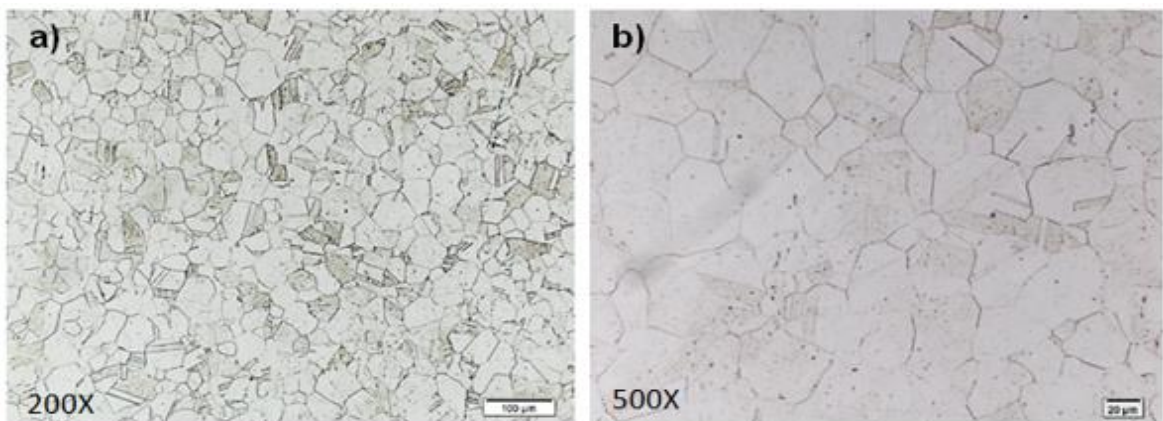


Figura 5. Micrografía óptica posterior al ataque electrofítico en las superficies de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L a) 200 x y b) 500x.



5.1.2. Caracterización química de los sustratos. Con el propósito de validar la correspondencia del material (acero inoxidable AISI SAE 316L) utilizado en la presente investigación, se determinó la composición química empleando la técnica de espectroscopia de chispa, como se aprecia en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis de composición elemental de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L.

Elemento	Concentración [% m/m]	Elemento	Concentración [% m/m]
Carbono (C)	0.029	Molibdeno (Mo)	1.990
Silicio (Si)	0.455	Níquel (Ni)	11.12
Manganeso (Mn)	1.690	Magnesio (Mg)	0.019
Fósforo (P)	0.025	Azufre (S)	< 0.150
Cromo (Cr)	16.98	Hierro (Fe)	66.25

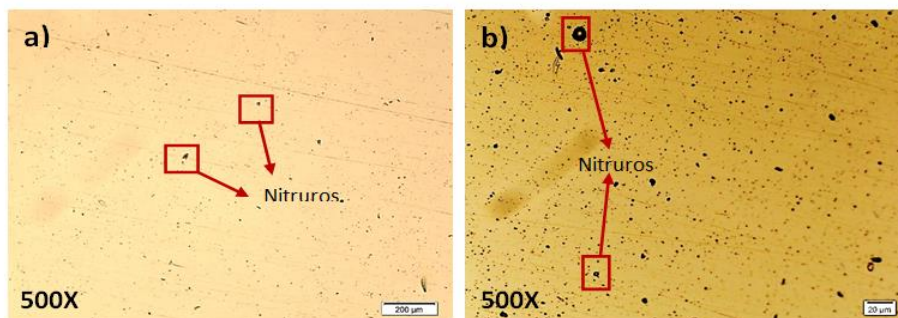
De acuerdo a los resultados obtenidos (ver tabla 5), se corrobora la composición química del acero utilizado, donde los porcentajes obtenidos para cada uno de los elementos se encuentran dentro de los rangos composicionales como se reporta en la literatura para este tipo de material [36]; sin embargo, es importante destacar que el porcentaje de carbono se encuentra muy cercano al porcentaje límite requerido, del 0.3%, evitando promover la formación de carburos de cromo, responsables de la corrosión transgranular en el acero inoxidable [37].

De igual manera se destaca que los elevados porcentajes de manganeso y níquel justifican la presencia de fases intermetálicas (óxidos), observadas en las superficies de los sustratos previas al ataque (ver Figura 4). Por último, las concentraciones superiores al 2% de molibdeno indican que los sustratos presentan una elevada resistencia a la corrosión localizada [38].

5.2 EVALUACIÓN POR MICROSCOPIA ÓPTICA DE LAS SUPERFICIES DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L IMPLANTADOS.

Las superficies de los sustratos de acero AISI SAE 316L modificados con iones de Ti+N mediante la técnica de implantación iónica fueron evaluadas mediante microscopia óptica. Las micrográficas adquiridas del experimento son reportadas en la Figura 6.

Figura 6. Micrográficas ópticas de las superficies de los aceros inoxidables AISI SAE 316L implantadas durante: a) 10 minutos y b) 15 minutos.



Las micrográficas reportadas en la Figura 6, evidencian una variación significativa de la superficie implantada respecto a la no implantada (ver Figura 4), especialmente en el cambio de coloración, la cual es generada por la formación de nitruros. La intensidad de coloración de las superficies depende del tiempo de exposición al proceso de implantación, siendo la superficie modificada durante 15 minutos la que presenta el mayor cambio de coloración debido a una mayor presencia de nitruros.

Así mismo, es destacable mencionar que el tratamiento superficial realizado a los sustratos de acero AISI SAE 316L, promueve la formación de precipitados de color oscuro que muy posiblemente son clusters de átomos de titanio de forma granular no ionizados por la descarga eléctrica generada por la implantación iónica [39, 40]. Otra característica apreciable es el incremento del tamaño de los precipitados debido al aumento del tiempo de exposición de las superficies durante la modificación superficial por implantación iónica de especies metálicas y no metálicas.

5.3 EVALUACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS SUSTRATOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

A continuación serán presentados los cambios morfológicos en sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con especies metálicas y no metálicas.

5.3.1. Evaluación de la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantados. En la Figura 7 se presenta la micrografía y el espectro de energía dispersa adquiridos de la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantado. En la micrografía se observa una superficie completamente homogénea, continua sin la presencia de precipitaciones de otras fases intermetálicas y el espectro de energía dispersa reporta la composición química en porcentajes de las especies presentes y predominantes (18.98% de cromo y 67.51% de hierro) concordantes con los elementos constituyentes del acero inoxidable 316L [18].

5.3.2. Evaluación de la superficie del acero inoxidable implantado con Ti+N durante 10 minutos. Las micrografías obtenidas de los sustratos de acero

inoxidable AISI SAE 316L implantados con Ti+N durante 10 minutos se presentan en la Figura 8, donde se aprecia una superficie parcialmente homogénea debido a la presencia de precipitados dispersos de tonalidad blanca bajo la radiación incidente, los cuales son formados durante la implantación de las especies metálicas y no metálicas. Cabe mencionar que dichos precipitados, son concordantes con los nitruros de titanio, formados durante este proceso en la superficie del material, como se corrobora con los espectros composicionales de energía dispersa (EDS) adquiridos [18].

Figura 7. Micrografía SEM y espectro composicional EDS para un sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantado.

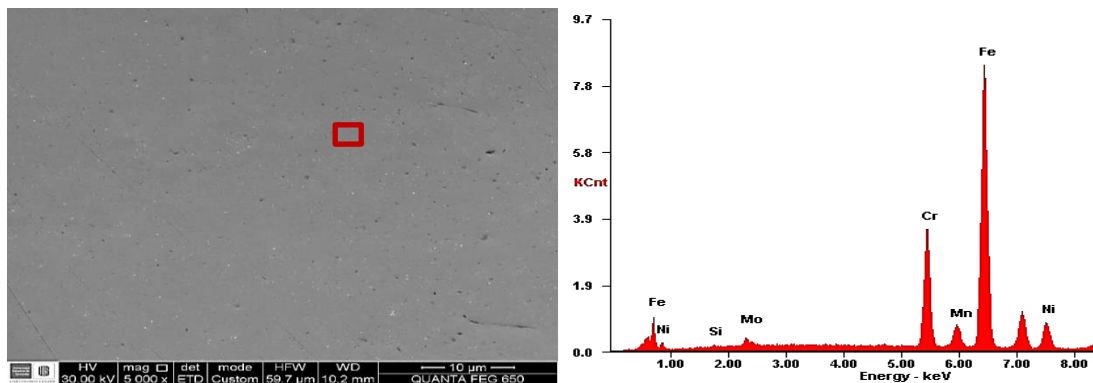
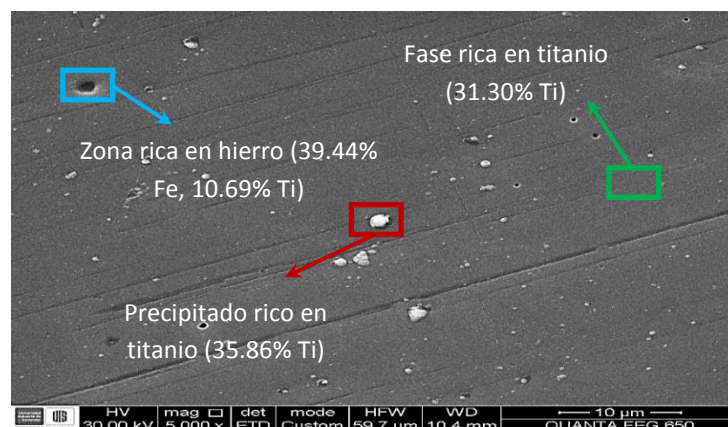
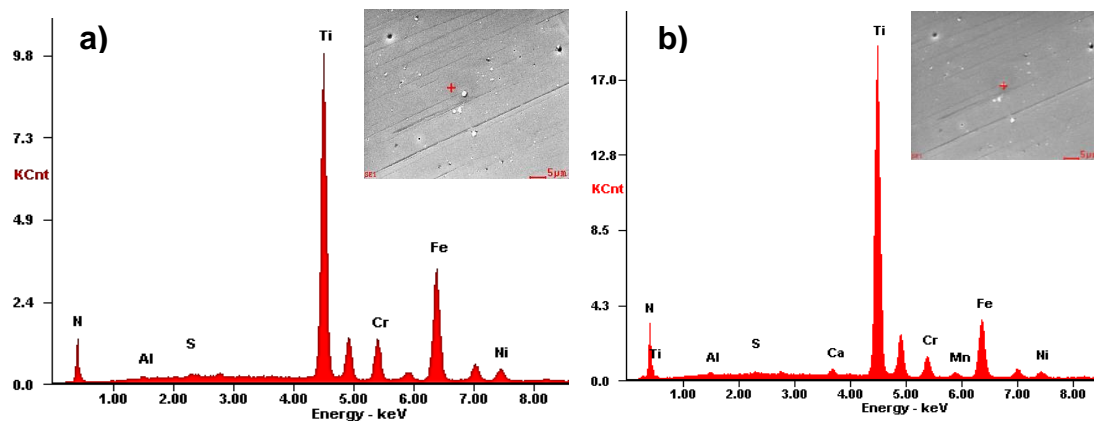


Figura 8. Micrografía de la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con Ti+N durante 10 minutos.



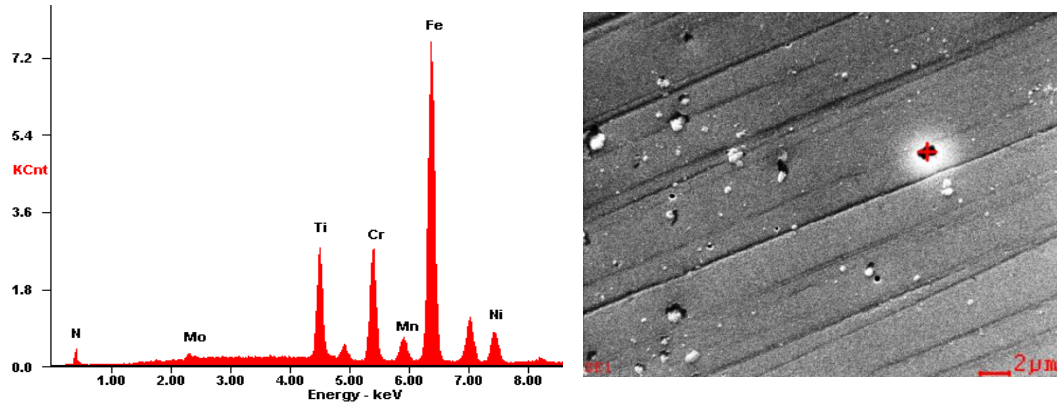
En la Figura 9 se muestran los espectros de energía dispersa obtenidos en diferentes regiones de la superficie. Los espectros reportan las concentraciones de las especies presentes, donde se aprecie un elevado porcentaje de titanio en relación con la cantidad de hierro, cromo y nitrógeno encontrado.

Figura 9. Espectros de composición química EDS de las superficies implantadas durante 10 minutos adquiridos en: a) la superficie y b) precipitado.



Adicionalmente se realiza el EDS en las zonas oscuras de la superficie implantada durante 10 minutos (ver Figura 10), donde el porcentaje de concentración de las especies presentes, hierro (44.05%), cromo (12.47%), titanio (10.69%) y nitrógeno (17.99%), varía respecto al reportado en la Figura 9, lo que significa que existe una variación en la composición química de la superficie del material. De acuerdo a los anterior, la diferencia composicional entre las zonas oscuras y brillantes podría generar un micro-par galvánico en la superficie del material, generando zonas localizadas de corrosión [42].

Figura 10. Espectro de composición química EDS en la zona con presencia de hierro en el sustrato implantado durante 10 minutos.



La presencia de concentraciones de hierro por debajo de las del material base, corrobora que durante el proceso de implantación iónica se genera una barrera de protección superficial con las especies de Ti+N implantadas [39]. Las regiones con pequeñas irregularidades generadas en las superficies en los sustratos modificados durante 10 minutos con iones de Ti+N generan una superficie cuasi-homogénea permitiendo mejorar significativamente las propiedades de físico-químicas de la superficie del material.

5.3.3. Evaluación de la superficie del acero inoxidable implantado con Ti+N durante 15 minutos. En la Figura 11, se presenta la morfología de la superficie del sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con iones Ti+N durante 15 minutos, donde se aprecia una superficie cuasi-homogénea debido a las pequeñas formaciones de precipitados esféricos de nitruro de titanio. Además, se evidencia que los precipitados presentan un mayor tamaño que los observados en los sustratos implantados durante 10 minutos (ver Figura 8).

Figura 11. Micrografía de la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con Ti+N durante 15 minutos.

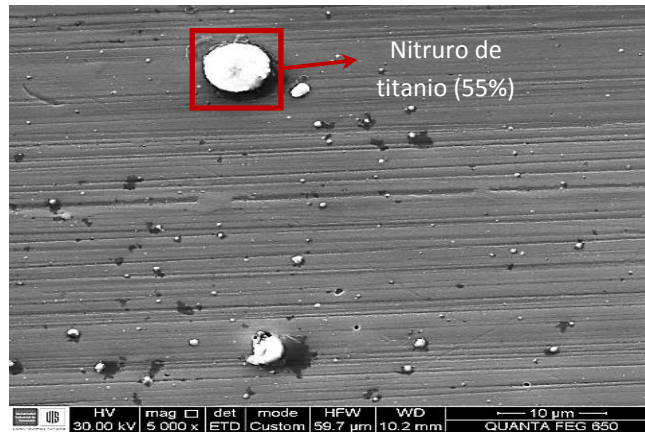
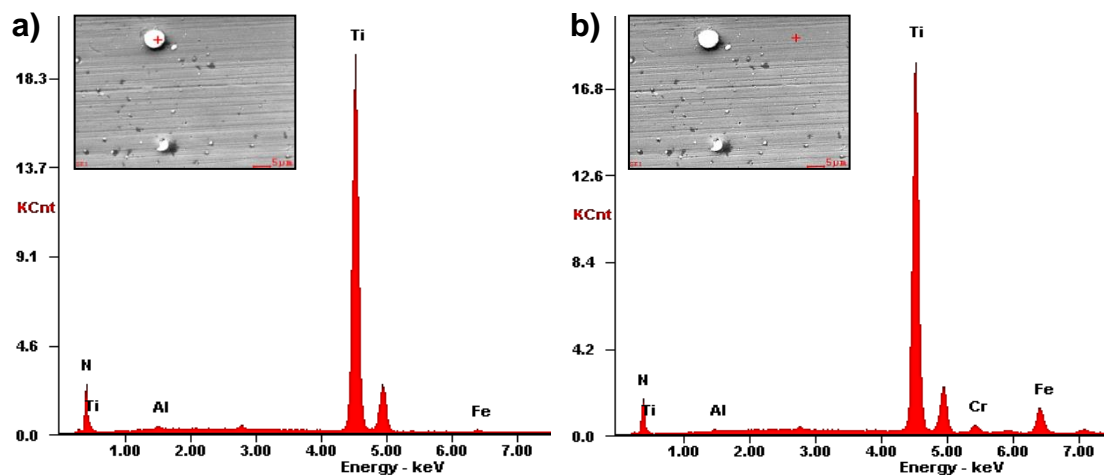


Figura 12. Espectros de composición química EDS de las superficies implantadas durante 15 minutos adquiridos en: a) el precipitado y b) la superficie.



En la Figura 12, son reportadas las micrografías y los espectros de composición para las superficies implantadas con Ti+N durante 15 minutos. En la figura se evidencia una concentración de titanio correspondiente al 55%. Los sustratos implantados durante 15 minutos presentaron una mayor homogeneidad química

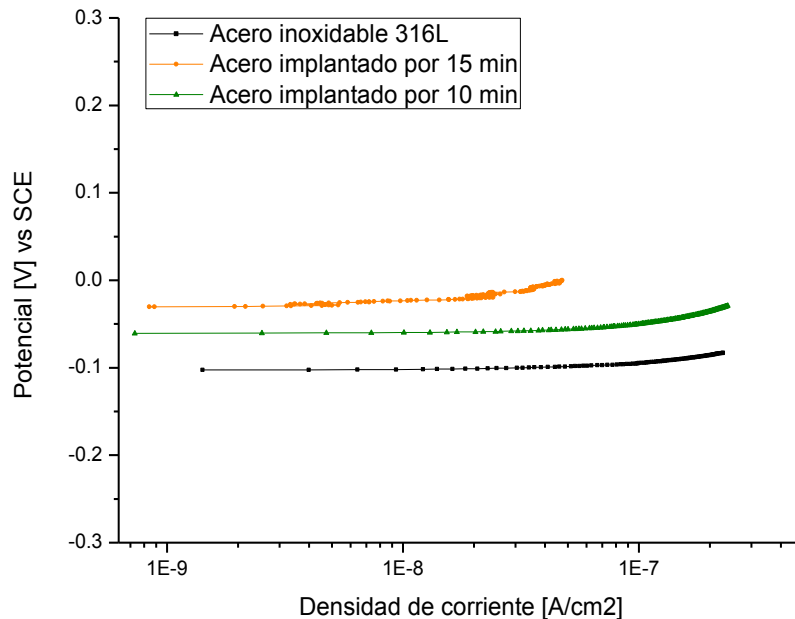
en la superficie respecto a los sustratos implantados durante 10 minutos (ver Figura 9). La reducción de regiones con diferencias composicionales, disminuye la formación de pares galvánicos responsables de generar la corrosión localizada sobre toda la superficie del sustrato [43].

5.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA SUPERFICIE DE LOS SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE AISI SAE 316L IMPLANTADOS Y NO IMPLANTADOS CON Ti+N.

A partir de las pruebas electroquímicas establecidas se pudo evaluar el comportamiento de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados en la solución fisiológica simulada (*SBF*), frente al fenómeno de corrosión.

5.4.1. Evaluación mediante la técnica electroquímica de resistencia a la polarización lineal. Las curvas de resistencia de polarización lineal presentadas en la Figura 13, muestran un claro desplazamiento de los valores de potencial para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados, hacia potenciales mucho más nobles, conforme incrementa el tiempo del tratamiento de implantación iónica. Dicho comportamiento sugiere que la inserción de iones Ti+N en la superficie de los sustratos de acero inoxidable incrementa la resistencia a la corrosión de forma proporcional al tiempo de implantación. Lo cual se traduce en un aumento del carácter protector de la superficie del acero inoxidable AISI SAE 316L frente a la corrosión en el medio fisiológico simulado [44].

Figura 13. Curvas de resistencia a la polarización lineal de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al medio fisiológico simulado.



El incremento del carácter noble en las sustratos implantadas del acero inoxidable AISI SAE 316L es atribuido a la formación de diferentes tipos de nitruros en la superficie del acero inoxidable, tales como el nitruro de titanio (TiN), Fe₃N y CrN; junto a los óxidos de cromo (Cr₂O₃) y hierro (Fe₂O₃) de la capa pasiva, como ha sido reportado en trabajos anteriores [39, 45]. La presencia de estos nitruros de titanio, al poseer un carácter muchos más noble, disminuyen la reactividad química del acero inoxidable AISI SAE 316L frente al medio fisiológico, aumentando los valores de la resistencia a la polarización, concordantes con los valores obtenidos en la tabla 6, lo cual se traduce en un incremento de la resistencia a la corrosión del material.

Tabla 6. Valores de resistencia a la polarización de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al fluido fisiológico simulado (*SBF*).

Sustrato	Resistencia a la polarización [KΩ-cm ²]
Acero inoxidable AISI SAE 316L no implantado	73,309
Acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 10 minutos	136,56
Acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 15 minutos	566,68

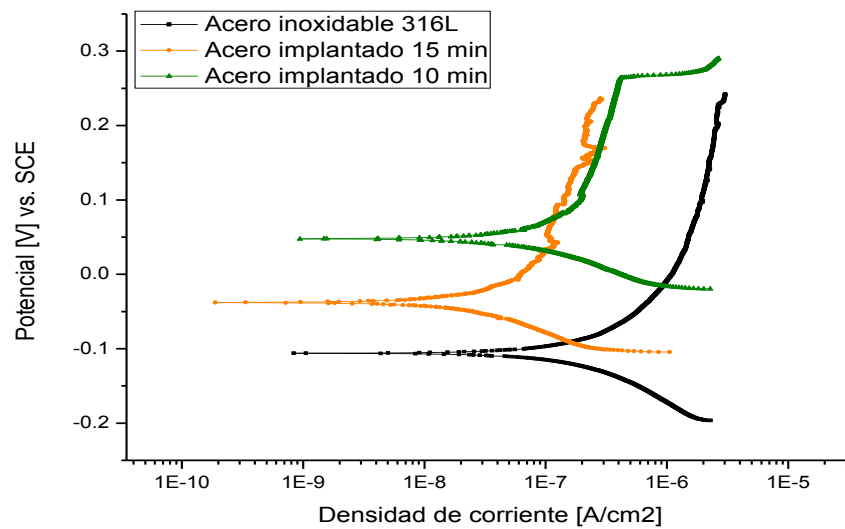
De la tabla 6 podemos concluir que los sustratos implantados durante 15 minutos con un valor de resistencia a la polarización (R_p) de 0.2837 KΩ-cm² fueron los que presentaron una mayor protección del acero al ataque del medio.

5.4.2. Evaluación mediante la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica. En la Figura 14 se presentan las curvas de polarización potenciodinámica para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N. En las curvas de polarización se puede destacar un corrimiento de las curvas hacia la izquierda (menores densidades de corriente) para los sustratos implantados a diferentes tiempos en comparación al acero inoxidable AISI SAE 316L. Estas densidades de corriente están en el orden de las densidades de corriente para sustratos que presentan películas pasivas.

En la muestra sometida a implantación iónica por 10 minutos, se observa un incremento significativo de densidad de corriente, por tal motivo es posible sugerir un incremento en la velocidad del daño por corrosión en el sustrato, atribuido a un mecanismo de daño por picado [43]. El cambio de comportamiento puede atribuirse a las presencia de heterogeneidades en la superficie como se pudo observar durante la evaluación por medio de microscopía electrónica de barrido

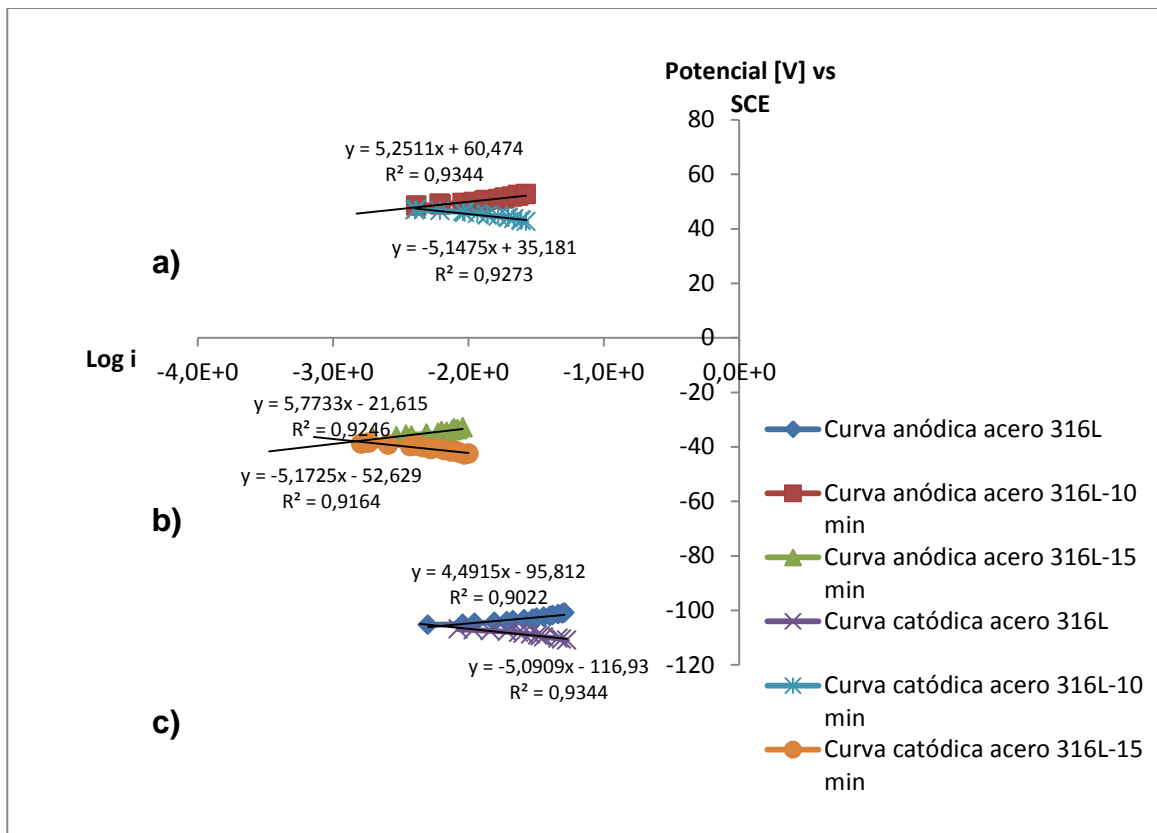
(ver Figura 8) y los espectros de composición química (ver Figura 9), las cuales generan micro-pares galvánicos en la superficie que activan las reacciones redox, produciéndose el daño.

Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámicas para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados frente al medio fisiológico simulado.



5.4.3 Determinación de la resistencia a la polarización mediante extrapolación Tafel. A partir de las medidas de los datos obtenidos en la prueba de polarización potenciodinámica, se seleccionaron los valores de potencial y corriente entre los primeros ± 50 mV desde el potencial de corrosión, como se observa en la Figura 15 y como se presenta en el anexo C, con el fin de obtener los parámetros necesarios para la determinación de las velocidades de corrosión para cada uno de los sustratos.

Figura 15. Extrapolación de Tafel para los sustratos de: a) acero inoxidable AISI SAE 316L, b) implantados con Ti+N durante 10 minutos y c) implantados con Ti+N durante 15 minutos.



Al observar la polarización catódica se puede distinguir claramente que no hay manifestación de un proceso controlado por la difusión de las especies, debido a que no hay un comportamiento lineal en los valores de potencial y corriente. De igual manera, al no haber coincidencia entre los valores de las pendientes catódicas y anódicas se puede descartar el control mixto, por lo cual el mecanismo de reacción es controlado por la reacción química [28].

En la tabla 7 se presentan las características electroquímicas que describen el comportamiento frente a la corrosión de los sustratos implantados y no implantados con especies metálicas y no metálicas. Evidenciándose que la

implantación de Ti+N en los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L promueve una disminución significativa en la corriente de corrosión (i_{corr}) conforme se incrementa el tiempo de implantación de iones, lo cual confirma que el tratamiento de implantación mejora la resistencia a la polarización, relacionada con transferencia de carga, reflejándose en una leve disminución de la corrosión para los sustratos implantados durante 10 minutos y en un orden de reacción para los sustratos implantados durante 15 minutos. Deduciéndose que los últimos sustratos presentaron la menor velocidad de corrosión, corroborando lo encontrado mediante la técnica RPL.

Tabla 7. Parámetros electroquímicos para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados.

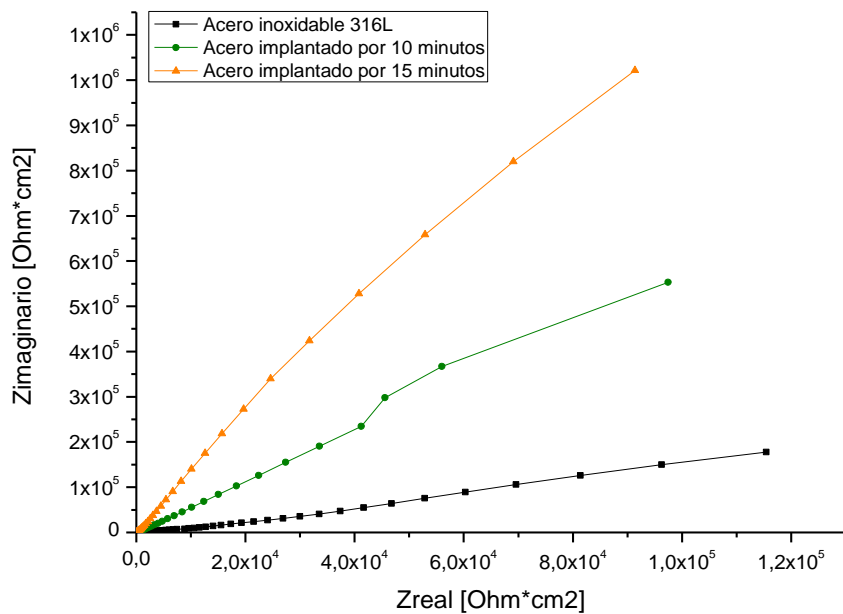
Sustrato	E corr [V]	icorr [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Ba [mV/Década]	Bc [mV/Década]	Rp [$\text{K}\Omega\text{-cm}^2$]	Vcorr [mpy]
Acero inoxidable AISI SAE 316L	0.1142	6.27E-03	4.4915	5.0909	165.37	2.58E-03
Acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 10 minutos	0.0482	3.70E-03	5.2511	5.1475	305.44	1.53E-03
Acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 15 minutos	0.0374	1.46E-03	7.7733	5.1725	811.39	6.00E-04

5.4.4. Evaluación mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). A partir de los espectros de impedancia en la Figura 16, se puede apreciar inicialmente que el tratamiento de implantación iónica con Ti+N genera un claro incremento en los valores de la resistencia a la transferencia de

carga del material, reflejado en un aumento en los valores de impedancia, lo que sugiere que el tratamiento genera un incremento en la resistencia al movimiento de carga, electrones, desde el sustrato al medio [48].

Conforme se incrementa el tiempo de implantación de iones, se aumenta la respuesta en impedancia de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L, disminuyéndose la velocidad de corrosión. Lo que concuerda con los resultados obtenidos desde las pruebas de RPL (ver Figura 13) y polarización potenciodinámica (ver Figura 14), debido a la formación de una región de modificación superficial que protege al acero inoxidable.

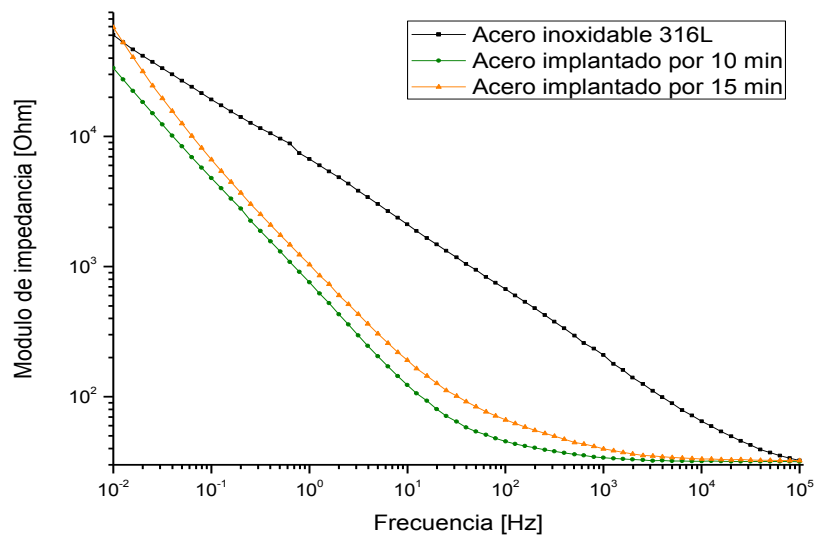
Figura 16. Diagramas de Nyquist para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N.



En la Figura 17 se presenta el diagrama de Bode módulo de impedancia real versus el logaritmo de la frecuencia, en donde se puede observar que para la zona

de bajas frecuencias (0.01-0.1 Hz), asociada a la superficie del sustrato (acero inoxidable AISI SAE 316L), la muestra implantada por 15 minutos presenta el mayor valor de impedancia. Sin embargo, éste comportamiento disminuye considerablemente para los sustratos implantados, en especial para la muestra implantada durante 10 minutos; sugiriendo que hay un aumento de la reactividad química de la superficie, debido a las heterogeneidades químicas superficiales, como ha sido discutido con anterioridad (ver figura 8).

Figura 17. Diagramas de Bode para el módulo de la impedancia Vs logaritmo de la frecuencia para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N.

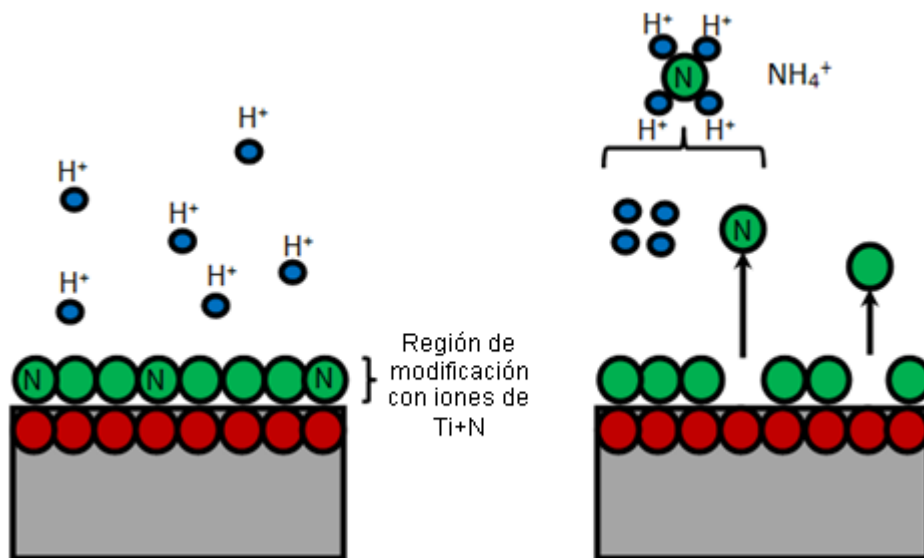


Teniendo en cuenta que los sustratos implantados por 10 y 15 minutos presentan un comportamiento similar, es posible que el incremento en la reactividad química en la superficie sea atribuida, como Mufhukmaran sugiere, a la liberación de los iones de nitrógeno implantados para la formación del ion amonio (NH_4^+), como se indica en la ecuación (1) [41]:



Dicho mecanismo podría sugerir que durante el proceso de disolución del nitrógeno, la formación del ion amonio, causa un aumento localizado del pH, como se aprecia en la Figura 18, lo que causaría cambios en las propiedades resistivas de la región de modificación llevando a la ocurrencia o no del picado.

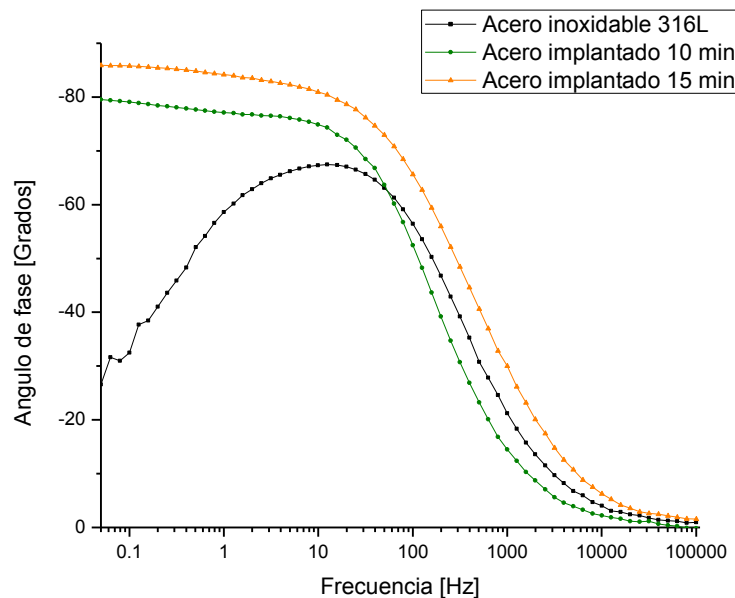
Figura 18. Mecanismo de disolución de la región de modificación en sustratos implantados durante 10 y 15 minutos con Ti+N.



En la Figura 19 se presentan los diagramas de Bode para ángulo de fase versus el logaritmo de la frecuencia, de su evaluación se encontró que los sustratos implantados durante 10 y 15 minutos presentan a bajas frecuencias valores en el ángulo de fase aproximadamente de -80° y -86° respectivamente. Correspondiendo a un comportamiento capacitivo de la superficie del sustrato implantado en comparación a los sustratos de acero inoxidable sin implantar que presentan un comportamiento resistivo [48]. La evidencia del comportamiento

capacitivo en las sustratos implantados, corrobora que la disminución en la velocidad de corrosión de las sustratos se debe a la presencia de una región de modificación superficial compacta y protectora, conformada principalmente de nitruro de titanio y con escasas zonas compuestas de óxido de cromo o de hierro, demostrando la eficiencia del tratamiento en el mejoramiento de la resistencia a la corrosión [22].

Figura 19. Diagramas de Bode para el ángulo de fase Vs el logaritmo de la frecuencia para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados y no implantados con Ti+N.



Así mismo es posible apreciar que los tres sustratos manifiestan una caída de los valores del ángulo de fase en el rango de altas frecuencias, hacia un comportamiento resistivo, debido al proceso de disolución superficial el cual disminuye las características protectoras de la superficie en la interface superficie/electrolito [5, 44]. Sin embargo, como se ha expuesto anteriormente, es posible que el proceso de disolución por parte del nitrógeno experimentado en los

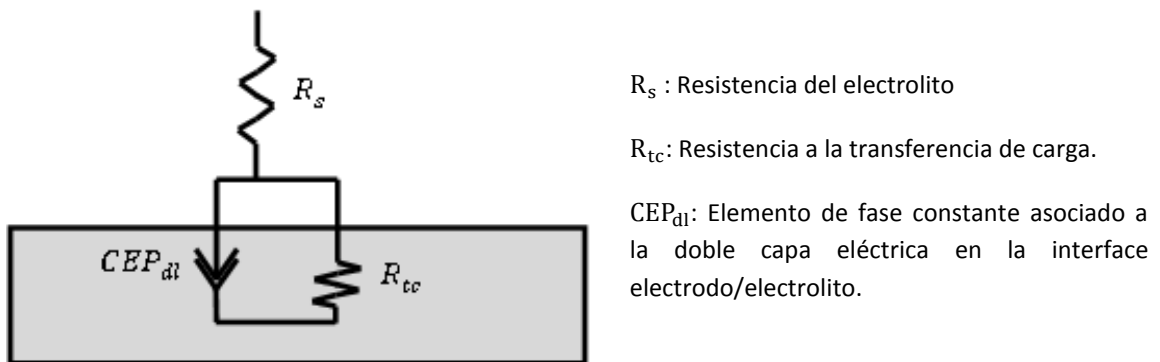
sustratos implantados, genera la formación de poros que hacen que se incremente la reactividad en la superficie reflejado en una disminución de la impedancia, pero luego las características químicas de la superficie incrementan parcialmente la protección de la superficie frente al medio, relacionado con la formación de óxido protector (ver Figuras 20 y 21).

5.4.5. Análisis mediante circuitos equivalentes. Con base en los espectros de impedancia obtenidos, se estableció el comportamiento electroquímico a través del modelamiento de circuitos eléctricos equivalentes, en donde se consideran características eléctricas o de transferencia de carga en la interfase superficie/solución para cada uno de los sustratos estudiados. En las Figuras 20 y 21 se presentan cada uno de los circuitos equivalentes análogos para los sustratos implantados y no implantados, los cuales están compuestos por elementos resistivos y capacitivos. Sin embargo, como ha sido sugerido por otros autores, los elementos capacitivos pueden ser sustituidos por elementos de fase constante en los circuitos, cuando se presentan heterogeneidades, cambios en la rugosidad y/o formación de porosidades en la interface. Este comportamiento fue evidenciado al disminuirse los ángulos de fase por debajo de -90° en los diagramas de Bode de la Figura 19 [48, 49].

5.4.5.1 Circuitos equivalentes para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L. El circuito eléctrico para la muestra de acero inoxidable 316L no implantado se presenta en la Figura 20, corresponde a un circuito constituido por dos elementos resistivos correspondientes a la resistencia del electrolito y a la resistencia a la transferencia de carga; en paralelo con un elemento de fase constante (Ver anexo E). Dicho circuito corresponde a un sistema en donde el sustrato está en contacto directo con el electrolito intercambiando cargas entre sí,

lo cual corrobora que el material experimenta corrosión por la ocurrencia de la transpasivación en el metal [50].

Figura 20. Circuito eléctrico equivalente para el sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L sin implantar.

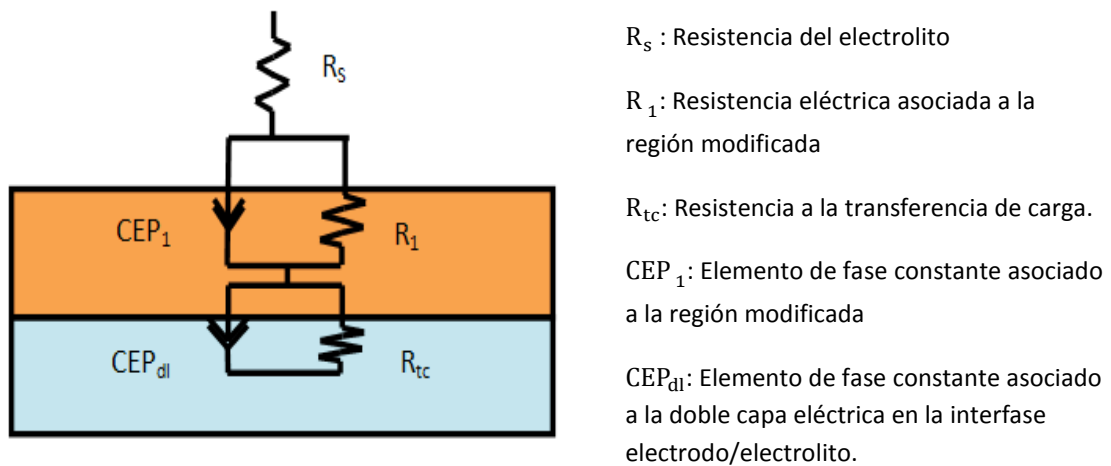


5.4.5.2. Circuito equivalente para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantado con Ti+N durante 10 y 15 minutos. A diferencia de los sustratos no implantados, los sustratos implantados con especies metálicas y no metálicas durante 10 y 15 presentan circuitos eléctricos diferentes, lo cual se asocia a las variaciones eléctricas de la superficie de los sustratos tras el tratamiento de implantación con Ti+N.

El circuito eléctrico de la Figura 21 corresponde a los sustratos implantados durante 10 y 15 minutos. En donde las componentes físicas del circuito corresponden al comportamiento de un sistema conformado por la resistencia de la solución y dos circuitos con elementos resistivos y de fase constante en serie. El primero de los circuitos es asociado a la región de modificación, en donde hay la presencia de una resistencia a la transferencia de carga (R_1) en paralelo con un elemento de fase constante (CEP_1). Mientras que el segundo es asociado al

sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L, en donde hay la presencia de una resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) en paralelo con un elemento de fase contante (CEP_{dl}). Estos resultados concuerdan con circuitos equivalentes propuestos en la literatura [48, 49].

Figura 21. Circuito eléctrico equivalente para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados con Ti+N durante 10 y 15 minutos.



Aunque los sustratos implantados durante 10 minutos, presentaron zonas con menores concentraciones de titanio y nitrógeno que los sustratos implantados durante 15 minutos, las heterogeneidades químicas parecen no generar una disminución del carácter resistivo, atribuido a que las concentraciones de titanio y nitrógeno presentes en la región de modificación son lo suficientemente protectoras para asumir un comportamiento más resistivo.

Las características de los circuitos eléctricos observados corrobora que el tiempo del tratamiento de implantación iónica con Ti+N incrementa de manera proporcional el valor de la resistencia a la transferencia de carga, como se aprecia en la tabla 8; resultado similar a lo establecido para la resistencia a la polarización.

Lo cual se traduce en una disminución en el intercambio de electrones entre el sustrato y el medio; aumentando la resistencia a la corrosión del acero. Sin embargo, la muestra implantada durante 15 minutos presentó el mayor valor de resistencia a la transferencia de carga ($5.82E+05 \text{ Ohm-cm}^2$) en comparación de los demás sustratos.

Tabla 8. Valores de resistencia a la transferencia de carga para los sustratos implantados y no implantados con Ti+N.

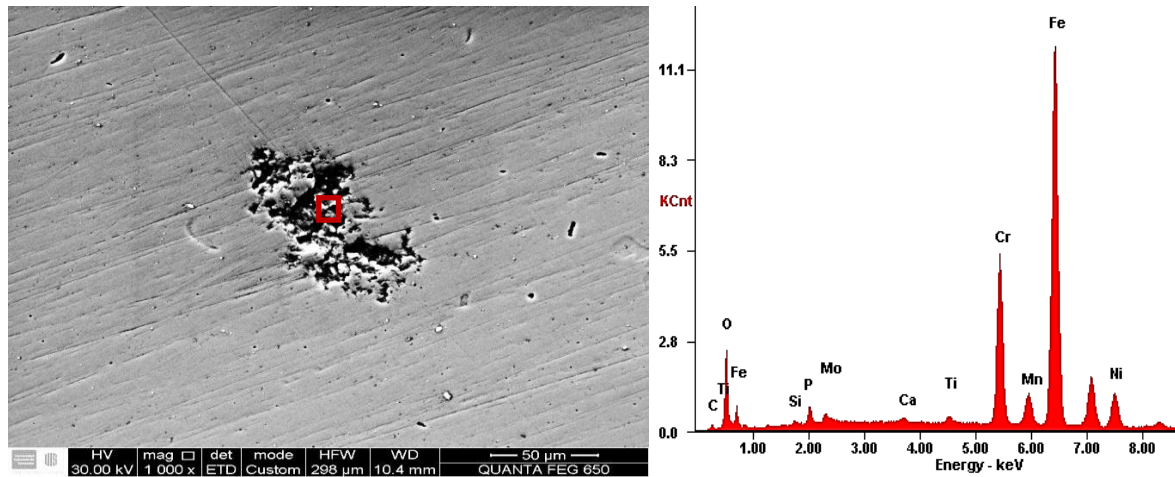
Muestra	R_s [Ohm-cm ²]	CPE1 [F/cm ²]	R_1 [Ohm-cm ²]	CPE2 [F/cm ²]	R_{tc} [Ohm-cm ²]
Acero inoxidable AISI SAE no implantado	13.14	0.53036	48118		
Acero inoxidable AISI SAE implantado durante 10 min	31.78	1.085	72553	0.87514	1.75E+05
Acero inoxidable AISI SAE implantado durante 15 min	32.41	0.711	76605	0.99425	5.81E+05

5.5 EVALUACIÓN MORFOLOGICA DEL DAÑO POR CORROSIÓN.

A continuación se presentan las morfologías de las superficies después de realizar los ensayos de polarización potenciodinámica.

5.5.1. Evaluación de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados durante 10 minutos. Al finalizar la caracterización por polarización potenciodinámica se analizaron cada uno de los sustratos con el fin de observar las características del daño por corrosión, como se aprecia en la Figura 22 para los sustratos implantados durante 10 minutos.

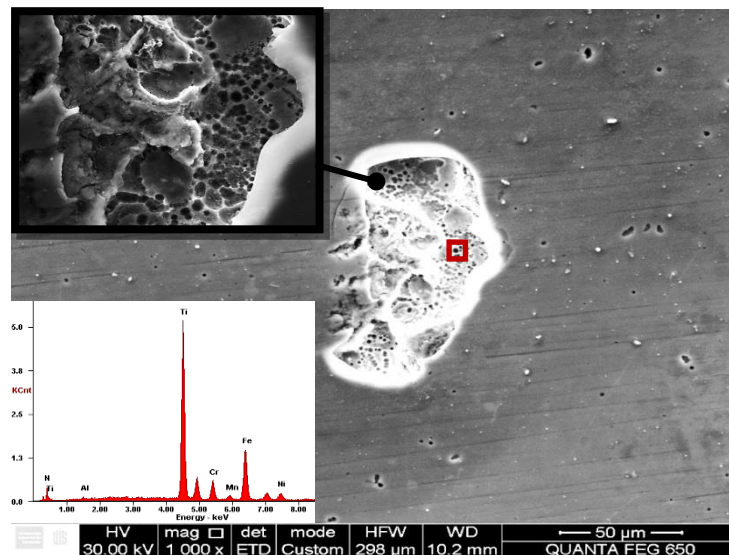
Figura 22. Micrografía SEM y espectro de composición química EDS luego de mediciones de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 10 minutos.



La morfología del daño por corrosión observado en el sustrato implantado durante 10 minutos demuestra la formación de ataques localizados en la superficie de la muestra, debido al proceso de picadura que experimenta el sustrato, como se observó en las curvas de polarización (ver figura 14). Así mismo, en la micrografía se puede observar la presencia y formación de porosidades dispersas en la región de modificación, lo que comprueba la disolución parcial de la región de modificación, que se corrobora con la disminución significativa en la cantidad de titanio y el aumento de la concentración del hierro en la zona del ataque, sugiriendo una superficie descubierta [55]. Aun cuando la implantación permite aumentar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI SAE 316L, hay la ocurrencia de la corrosión por picado reflejada en la transferencia de carga eléctrica por parte de los sustratos.

5.5.2. Evaluación de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados durante 15 minutos. En la Figura 23 se presenta la micrografía SEM para un sustrato de acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 15 minutos con Ti+N luego de la caracterización con la técnica de polarización potenciodinámica. Aunque se evidencia inicios de corrosión localizada, picado, en la superficie; dicho ataque aparenta un menor grado de profundidad en comparación al ataque evidenciado en los sustratos implantados durante 10 minutos, relacionado con una mayor concentración de Ti y N como se observa en los espectros EDS, concordante con la baja velocidad de disolución que manifestó esta muestra, comportamiento similar a lo reportado por otro autor [56].

Figura 23. Micrografía SEM y espectro de composición química EDS luego de mediciones de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable AISI SAE 316L implantado durante 15 minutos.



6. CONCLUSIONES

- ✓ La implantación de iones titanio y nitrógeno en la superficie de sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L forman una región de modificación constituida principalmente por estos elementos químicos.
- ✓ Las mediciones de microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa permitieron identificar la formación del cerámico nitruro de titanio no solo en la región modificada, sino también en forma de precipitados en la superficie de los sustratos.
- ✓ La formación del compuesto nitruro de titanio mejora levemente la resistencia a la corrosión de los sustratos implantados durante 10 minutos y en un orden de reacción para sustratos implantados durante 15 minutos. Sin embargo, los sustratos experimentaron iniciación de la corrosión por picado, debido a la presencia de zonas con distinta composición química.

7. RECOMENDACIONES

- Evaluar el efecto de la implantación iónica en el potencial de picado para conocer el comportamiento frente a la corrosión de los sustratos cuando se alcanza esta condición.
- Variar los parámetros de implantación iónica tales como tiempo de descarga, voltaje y/o duración del pulso, con el fin de conseguir la dosis de implantación, para la cual se aumenta significativamente la resistencia a la corrosión por picado.
- Se recomienda caracterizar mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) la región de modificación, con el fin de distinguir si es compuesta completamente de TiN o presenta zonas cuya composición corresponde a los óxidos de Cr y Fe.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RODIL, Sandra E. "Modificación superficial de biomaterials metálicos". Caracas. Venezuela. 2009. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Vol. 29. Pp. 65-76.
- [2] XUANYONG, L. CHU, P. CHUANXIAN, D. Surface nano-functionalization of biomaterials. Departamento de física y ciencia de los materiales, Universidad de Hong Kong, China. 2010. Material Science and engineering R. 70. 2010. 275-302.
- [3] LÓPEZ, D. A. DURÁN A. CERÉ, S. Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada. Congreso CONAMET. España. 2004.
- [4] CHENLONG, Liu. DAZHI, Yang. GUOQIANG, Lin. MIN, Qi. Corrosion Resistance and Hemocompatibility of Multilayered Ti/TiN-Coated Surgical AISI 316L Stainless Steel. Materials Letters. China 2005. Vol 59. p. 3813-3819.
- [5] PÉREZ, F. J. HIERRO, M. P. GÓMEZ, C. MARTINEZ, L. VIGURI, P. G. Ion Implantation As a Surface Modification Technique to Improve Localized Corrosion of Different Stainless Steels. Surface & Coatings Technology. España. 2002. Vol. 155. p. 250-259.
- [6] RAUTRAY, Tapash. NARAYANAN, R. KIM, Kyo-Han. Ion Implantation of Titanium Based Biomaterials. Progress in Materials Science. Corea. 2011. Vol. 56. Pp. 1137-1177.
- [7] CÁRDENAS GUERRERO, Diana Carolina, Desarrollo de recubrimientos de hidroxiapatita/TiO₂ por sol-gel sobre acero inoxidable quirúrgico 316L para aplicaciones biomédicas, Tesis de Pregrado, Universidad Industrial de Santander, 2003.
- [8] Disegil JA, Eschbachz L. Stainless steel in bone surgery. Injury, Int. .J. Care Injured 31 (2000) S-D24-6.
- [9] PEÑA, Darío. FONTALVO, Paola. ESTUPIÑAN, Hugo. NIÑO, Danier. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones de
- [10] DE LA TORRE IGLESIAS, Paloma Marina. Hidrogeles poli-iónicos de chitosán y ácido poliacrílico como nuevos sistemas de liberación gástrica de amoxicilina para el tratamiento de "hpylori". Madrid, España, 2003.[Internet] Disponible en: pendientedemigracion.ucm.es/BUCM/tesis/far/ucm-t26645.pdf. Acceso: 4 de febrero 2013.

- [11] FERNANDEZ, Rohan. WU, Qun. TIANHONG, Chen. HYUNMIN, Yi. RUBLOFF, Gary. REZA, Ghodssi. BENTLEY, William. PAYNE, Gregory. Electrochemically Induced Deposition of a Polysaccharide Hydrogel onto a Patterned Surface. Maryland, USA. 2000. Biomaterials 20 (1999) 1133-1142.
- [12] LATIFI, Afrooz. IMANI, Mohammad. TAGHI KHORASANI, Mohammad. DALIRI JOUPARI, Morteza. Electrochemical and Chemical Methods for Improving surface Characteristics of 316L Stainless Steel for Biomedical Applications. Surface & Coatings Technology. Irán. 2013. Vol. 221. p. 1-12.
- [13] TORRES AMARIS, Edmanuel Eduardo. Simulación de implantación de nitrógeno en hierro policristalino por el método de dinámica molecular. Trabajo de investigación para optar al título de Magister en Física. Escuela de Física. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia. 2005.
- [14] REYES CORZO, Martha Sofía. Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de un acero al carbono AISI SAE 1020 implantado con iones de titanio vía plasma. Tesis de grado para obtener el título de Ingeniero metalúrgico. Escuela de Ingeniería metalúrgica y Ciencia de los materiales. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Santander. 2011.
- [15] NINO, Ely Dannier. Comportamiento del acero SAE-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Tesis de grado como requisito para optar al título de Físico. Escuela de Física. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. 2004.
- [16] GOMEZ, Oscar Mauricio. PATIÑO, Miguel Leonardo. González, Isnardo. VALBUENA, Ely Dannier. Evaluación del desgaste de una broca en acero rápido (HSS) modificada superficialmente con iones de nitrógeno y titanio utilizando la metodología anova. Tesis de grado para optar al título de ingenieros mecánicos. Escuela de Ingeniería Mecánica. Facultad de ingenierías Físico - Mecánicas. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2013.
- [17] GUEMMAZ M., Moser A. , Gr. J-Job, Stuck R., Sub-surface modifications induced by nitrogen ion implantation in stainless steel (SS3 16L). Correlation between microstructure and nanoindentation results, Elsevier, Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 353-357.
- [18] ÖZTÜRK O., Microstructural and mechanical characterization of nitrogen ion implanted layer on 316L stainless steel, Elsevier, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 1526–1530.

- [19] DOGAN Halit , Findik Fehim, Morgul Omer, Friction and wear behaviour of implanted AISI 316L SS and comparison with a substrate, Elsevier, Materials and Design 23 (2002) 605–610.
- [20] ESCALADA L., LUTZ J., MÄNDL S., MANOVA D., Corrosion properties of stainless steel 316 L after energetic nitrogen insertion, Elsevier, Surface & Coatings Technology 211 (2012) 76–79.
- [21] LEITAO E., Silva R.A., Barbosa M.A., Electrochemical and surface modifications on N⁻-ion-implanted 316 L stainless steel, Elsevier, Journal of materials science: materials in medicine 8 (1997) 365 –368.
- [22] SUNDARARAJAN T., Kamachi U., Nair K.G.M., Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Localized Corrosion Behavior of Titanium Modified Type 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid, Elsevier, Journal of Materials Engineering and Performance 252 Volume 8(2) April 1999.
- [23] AMERICAN SOCIETY TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM E3-01 (2007).
- [24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM E407-07 E1 (2007).
- [25] CARREÑO, Diego. SANTOS, Oscar. EXPEDITO, Lozano, expedito. VALBUENA, Ely Dannier. Caracterización del acero AISI SAE 4140 modificado superficialmente con iones de titanio y nitruro de titanio. Tesis de grado optar al título de ingenieros mecánicos. Escuela de Ingeniería Mecánica. Facultad de ingenierías Físico - Mecánicas. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga. 2013.
- [26] CORONADO QUIJANO, Jorge Armando. GONZÁLEZ ACEVEDO, Jesús Eduardo. Estudio experimental de la resistencia a la corrosión de sustratos de silicio modificados superficialmente con iones de titanio y nitruro de titanio. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero metalúrgico. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Facultad de ingeniería fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Santander. 2014.
- [27] KOKUBO, Tadashi. TAKADAMA, Hiroaki. How useful is SBF in predicting in vivo bone activity. Kosugai, Japón. 2006. Biomaterials 27 (2006) 2907-2915.
- [28] SIERRA PRIETO, Dayana Andrea. TORRES RAMÍREZ, John Edinson. Determinación de la velocidad de corrosión de una aleación base plomo en una solución de ácido sulfúrico a diferentes temperaturas, por medio de técnicas electroquímicas. Tesis de grado para optar al título de ingeniero metalúrgico. Escuela de ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Facultad de

ingeniería fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Santander. Bucaramanga. 2011.

[29] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. ASTM G106-89(2004).

[30] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM G59-97 (Reapproved 2009).

[31] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM G5-94 (Reapproved 2004).

[32] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. ASTM G3-89.

[33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. G102-89 (Reapproved 2010).

[34] VESGA PRADA, Yuly Katherine. CÁLCULO DE VARIABLES TERMODINÁMICAS DE LA DIFUSIÓN DE ESPECIES IÓNICAS DENTRO DE LOS POROS DE UN RECUBRIMIENTO BIOACTIVO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA. Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de MAGISTER EN MATERIALES Y PROCESOS. Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Facultad de Minas. Escuela de Materiales y Procesos. 2010.

[35] SHENGZHI, Hao. PINGSHENG, Wu. JIANXIN, Zou. GROSDIDIER, Thierry. CHAUNG, Dong. Microstructure Evolution Occurring in the Modified Surface of 316L Stainless Steel Under High Current Pulsed Electron Beam Treatment. Dalian, China. 2007. Applied Surface Science. Vol 253. Pp. 5349-5354.

[36] DISEGIL J. A., ESCHBACHZ L., Stainless steel in bone surgery, Elsevier, Injury, Int. J. Care Injured 31 (2000) S-D24.

[37] AK STEEL. 316/316L Stainless Steel. [Internet] Disponible en: http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/316_316l_data_sheet.pdf. Acceso 17 de noviembre de 2014.

[38] CARDONA, Afranio. Materiales resistentes a la corrosión. Edición 1. Universidad Industrial de Santander. 1987.

- [39] VIGEN, Karimi. SINHA, S. K. KOTHARI, D. C. KHANNA, A. K. TYAGI, A. K. Effect of Ion Implantation on Corrosion Resistance and High Temperature Oxidation Resistance of Ti deposited 316 Stainless Steel. Mumbai, India. 2002. Surface & Coatings Technology. Vol. 158. Pp. 609-614.
- [40] PABÓN Andrea, Estimación de la dosis y profundidad de iones implantados en la superficie del acero al carbono, Bucaramanga, 2012, Tesis Pregrado, Universidad Industrial de Santander.
- [41] MUTHUKUMARAN, V. SELLADURAI, V. NANDHAKUMAR, S. SENTHILKUMAR, M. Experimental Investigation on Corrosion and Hardness of Ion Implanted AISI 316L Stainless Steel. 2010. Tamil Nadu, India. Material & Design. Vol 31. Pp. 2813-2817.
- [42] JONES, Denny A. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. New Jersey, Prentice-Hall. 1996.
- [43] FENG, Kai. XUN, Kai. ZHUGUO, Li. CHU, Paul. Improved Corrosion Resistance of Stainless Steel 316L by Ti Ion Implantation. Shanghai, China. 2012. Materials Letters. Vol. 68. Pp. 450-452.
- [44] BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio, SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO₂-31%CaO-5%P₂O₅ soportados sobre acero AISI 316L. Trabajo para optar al título de Ingeniero metalúrgico. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Santander. 2013.
- [45] ESCALADA L., LUTZ, J. BRUHL, S. P. FAZIO, M. MÁRQUEZ, A. MANDL, S. MANOVA, D. SIMISON, S. N. Microestructure and Corrosion Behavior of AISI 316L Duplex Treated by Means of Ion Nitriding and Plasma Based Ion Implantation and Deposition. Mar Del Plata. Argentina. 2013. Surface & Coatings Technology. Vol. 223. Pp 41-46.
- [46] DONG, Xie. GUOJIANG, Wan. MANFRED, F. HONG, Sun. NAN, Huang. Deformation and Corrosion Behaviors of Ti-O Film Deposited 316L Stainless Steel by Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. Shanghai. China. 2013. Surface & Coatings Technology. Vol. 214. Pp 112-123.
- [47] QUINTERO JAIME, Andrés Felipe. Obtención y evaluación de superficies de policaprolactona-quitosano patronadas por ablación láser. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero metalúrgico. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y

Ciencia de Materiales. Facultad de ingeniería fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Santander. 2013.

[48] PIRATOBA MORALES, Ulises. MARINO CAMARGO, Álvaro. OLAYA FLÓREZ, John. Impedancia electroquímica interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes. Medellín, Colombia. 2010. Dyna, Año 77, Nro. 164, pp. 6975.

[49] RUIQUIANG, Hang. XIAOBO, Huang. LINHAI, Tian. ZHIYONG, He. BIN, Tang. Preparation, characterization, corrosion behavior and bioactivity of Ni₂O₃-doped TiO₂ nanotubes on NiTi alloy. Taiyuan, China. 2012. Electrochimica Acta 70 (2012) 382–393.

[50] LÓPEZ, Danián Alejandro. DURÁN, Alicia. CERÉ, Silvia Alejandra. Electrochemical Characterization of AISI SAE 316L Stainless Steel in Contact with Simulated Body Fluid Under Infection Conditions. Mar Del Plata. Argentina. 2008. Springer Science. Vol. 19. Pp. 2137-2144.

[51] VÁSQUEZ GUTIÉRREZ, José L. Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Valencia, España. 2007. [Internet] Disponible en: [riunet.upv.es /bitstream/handle/ /TesisMaster_LuisVazquez.pdf?.1](http://riunet.upv.es/bitstream/handle/riunet/10000/1/TesisMaster_LuisVazquez.pdf?1). Acceso 7 de marzo de 2013.

[52] ZELINKA, Samuel. ORTIZ CANDELARIA, Lorraine. STONE, Donald. RAMMER, Douglas. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a tool for measuring corrosion of polymer-coated fasteners used in treated wood. FOREST PRODUCTS JOURNAL VOL. 59, NO. ½.

[53] VÁSQUEZ GUTIÉRREZ, José L. Empleo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo. Valencia, España. 2007. [Internet] Disponible en: [riunet.upv.es /bitstream/handle/ /TesisMaster_LuisVazquez.pdf?.1](http://riunet.upv.es/bitstream/handle/riunet/10000/1/TesisMaster_LuisVazquez.pdf?1). Acceso 7 de marzo de 2013.

[54] WANG, C.X. WANG, M. ZHOU, X. Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study. Shinchuan, China. 2003. Biomaterials 24 (2003) 3069-3077.

[55] CHENGLONG, Liu. DAZHI, Yang. GUOQIANG, Lin. MIN, Qi. Corrosion Resistance and Hemocompatibility of Multilayered Ti/TiN-Coated Surgical AISI 316L Stainless Steel. China. 2005. Materials Letters. Vol. 59. Pp. 3813-3819.

[56] LEI, M. K. ZHU, X. M. In Vitro Corrosion Resistance of Plasma Source Ion Nitrided Austenitic Stainless Steels. República Popular de la China. 2001. Biomaterials. Vol. 22. Pp 641-647.

BIBLIOGRAFIA

BRAVO MOLINA, Oscar Mauricio, SIERRA URIBE, Jhon Harrison. Efecto de la alúmina en las propiedades físicas, químicas, electroquímicas y bioactivas de recubrimientos de biovidrio compuesto por 64%SiO₂-31%CaO-5%P₂O₅ soportados sobre acero AISI 316L. Trabajo para optar al título de Ingeniero metalúrgico. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Santander. 2013.

DOGAN Halit , Findik Fehim, Morgul Omer, Friction and wear behaviour of implanted AISI 316L SS and comparison with a substrate, Elsevier, Materials and Design 23 (2002) 605–610.

ESCALADA L., LUTZ, J. BRUHL, S. P. FAZIO, M. MÁRQUEZ, A. MANDL, S. MANOVA, D. SIMISON, S. N. Microestructure and Corrosion Behavior of AISI 316L Duplex Treated by Means of Ion Nitriding and Plasma Based Ion Implantation and Deposition. Mar Del Plata. Argentina. 2013. Surface & Coatings Technology. Vol. 223. Pp 41-46.

LEITAO E., Silva R.A., Barbosa M.A., Electrochemical and surface modification on N⁻ion-implanted 316 L stainless steel, Elsevier, Journal of materials science: materials in medicine 8 (1997) 365 –368.

MUTHUKUMARAN, V. SELLADURAI, V. NANDHAKUMAR, S. SENTHILKUMAR, M. Experimental Investigation on Corrosion and Hardness of Ion Implanted AISI 316L Stainless Steel. 2010. Tamil Nadu, India. Material & Design. Vol 31. Pp. 2813-2817.

NINO, Ely Dannier. Comportamiento del acero SAE-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados. Tesis de grado como requisito para optar al título de Físico. Escuela de Física. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. Colombia. 2004.

SUNDARARAJAN T., Kamachi U., Nair K.G.M., Effect of Nitrogen Ion Implantation on the Localized Corrosion Behavior of Titanium Modified Type 316L Stainless Steel in Simulated Body Fluid, Elsevier, Journal of Materials Engineering and Performance 252 Volume 8(2) April 1999

ANEXOS

Anexo A: Listado de reactivos empleados.

REACTIVO	FÓRMULA QUÍMICA	CARACTERÍSTICAS
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	Mallinckrodt, 99.8% Pureza.
Ácido clorhídrico	HCl	Merck, 37% Pureza.
Agua destilada y desionizada	H ₂ O	Agua tipo I.
Bicarbonato de sodio	NaHCO ₃	Merck, 99.7% Pureza.
Cloruro de calcio	CaCl ₂	Carlo Erba, 92% Pureza.
Cloruro de magnesio hexahidratado	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Mallinckrodt (Cristal), 99.7% Pureza.
Cloruro de potasio	KCl	Merck, 99.5% Pureza.
Cloruro de sodio	NaCl	Merck, 99% Pureza.
Di-potasio hidrogeno fosfato trihidratado	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	Pancreac, 98.102% Pureza.
Etanol	C ₂ H ₆ O	Merck, 99% Pureza.
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck, 99% Pureza.
Acero inoxidable AISI SAE 316L	Fe (Cr)	UIS
Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄	Merck, 99% Pureza.
Tris(Hidroximetil) aminometano)	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂	Merck.

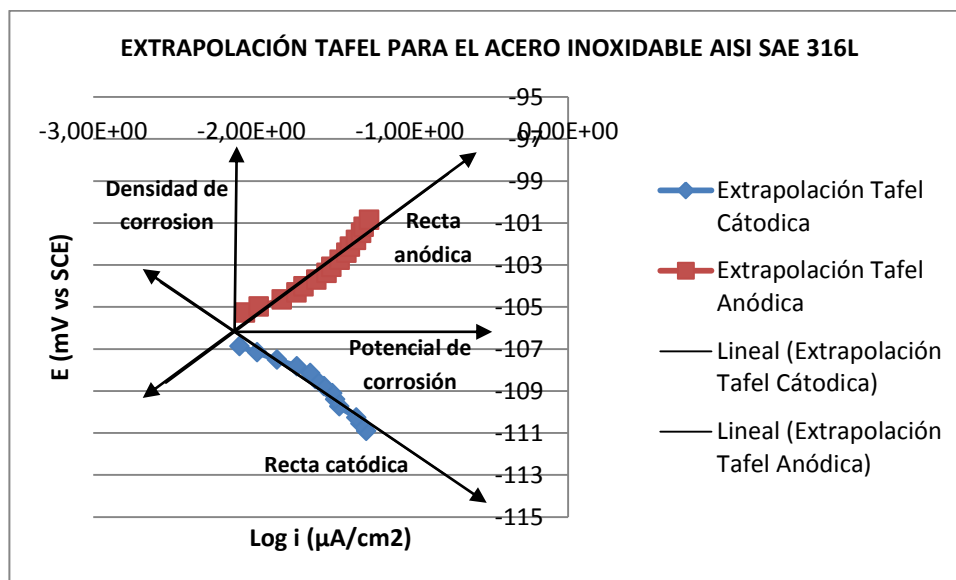
Anexo B: Listado de equipos empleados.

EQUIPO	APLICACIÓN
Pulidora Metkan-Grinder/Polisher.	Preparación superficial de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L.
Microscopio óptico Olympus GX71	Caracterización microestructural del acero inoxidable.
Plancha de agitación - SCHOTT	Preparación de la solución de agua de mar simulada
Microscopio electrónico de barrido FEI. Quanta FEG 650.	Caracterización morfológica y química del daño por corrosión de los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316 L implantada con Ti-N por 0, 10 y 15 minutos.
Balanza - Santorius TE2145.	Pesado de los reactivos químicos para la preparación de la solución fisiológica simulada.
Potenciostato/Galvanostato GAMRY INSTRUMENTS Serie G750	Pruebas de caracterización electroquímica para los sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantadas y sin implantar con Ti-N por 0, 10 y 15 minutos.
Dispositivo MOSMET-JUPITER	Procedimiento de implantación iónica tridimensional con Ti-N en acero inoxidable AISI SAE 316L.

Anexo C: Determinación de la velocidad de corrosión mediante el empleo de extrapolación Tafel.

El desarrollo para la determinación de las pendientes de Tafel se realizó tomando los valores de potencial-corriente de la curva de polarización potenciodinámica en los primeros 50mV de polarización anódica y catódica. A partir de dichos valores se realizaron las curvas potencial-corrientes, como se muestra a continuación para la muestra de acero inoxidable AISI SAE 316L sin implantar.

Figura C-1. Esquema de las pendientes Tafel.



Una vez graficados los valores de potencial y densidad de corriente en el rango anteriormente especificado, se procedió a determinar mediante la técnica de mínimo cuadrados el valor de la pendiente, el corte y la ecuación de la recta. Este procedimiento se realiza tomando 10 valores en el sentido catódico y 10 en el anódico desde el potencial de corrosión, los cuales se presentan a continuación:

Tabla C-1. Datos empleados para la determinación de las pendientes de Tafel.

Catódica			Anódica		
Densidad de corriente [μA/cm ²]	Log i	Potencial [V] vs SCH	Densidad de corriente [μA/cm ²]	Log i	Potencial [mV] vs SCE
5,33E-02	-1.27	-0.11092	5.02E-03	-2.30	-0.10560
4,88E-02	-1.31	-0.11057	9.10E-03	-2.04	-0.10527
4,59E-02	-1.34	-0.11027	1.11E-02	-1.95	-0.10498
3,60E-02	-1.44	-0.10974	1.56E-02	-1.81	-0.10465
3,39E-02	-1.47	-0.10940	1.93E-02	-1.71	-0.10432
3,24E-02	-1.49	-0.10911	2.13E-02	-1.67	-0.10403
2,87E-02	-1.54	-0.10878	2.58E-02	-1.59	-0.10371
2,54E-02	-1.60	-0.10845	2.98E-02	-1.53	-0.10338
2,36E-02	-1.63	-0.10816	3.20E-02	-1.49	-0.10309
1,93E-02	-1.71	-0.10783	3.61E-02	-1.44	-0.10276

Una vez seleccionados, los valores de corriente y voltaje se determina el Log i y se linealizan por mínimos cuadrados, obteniendo las ecuaciones:

$$E_a = 5.5756 \log i - 94.447$$

$$E_c = -5.0909 \log i - 116.93$$

Las cuales corresponden a las rectas de polarización en los primeros 50mV, según lo define la ecuación:

$$E_a = \beta_c \log i - \beta_c \log i_{corr}$$

$$E_c = \beta_a \log i - \beta_a \log i_{corr}$$

De esta manera se obtiene que la pendiente anódica es 5.5756 y la pendiente catódica es -5.0909. A partir de las pendientes de Tafel se determinó la constante B de Stern-Geary, empleada para la determinación de la corriente de corrosión para la prueba de resistencia a la polarización lineal, como se muestra a continuación:

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

$$B = \frac{(5.0909 \times 5.5756)}{2.303 (5.0909 + 5.5756)} = \frac{28.3848}{24.5649} = 1.0361$$

Anexo D. Determinación de la velocidad de corrosión.

La determinación de la velocidad de corrosión se basa en las leyes farádicas, la cual relaciona la corriente de corrosión con el daño al sustrato. Dicha relación se basa en la siguiente ecuación:

$$CR = K \times \frac{E_w * i_{corr}}{\rho}$$

CR: Velocidad de corrosión en mm/year

K: Constante de proporcionalidad (3.27 X 10⁻³ mm·gr/μA·cm·year, 0.1288 para Mpy)

E_w: Peso equivalente

ρ: Densidad del material en gr/cm³

i_{corr}: Densidad de corriente de corrosión en μA/cm²

El peso equivalente correspondiente al material estudiado, acero inoxidable AISI SAE 316L, se determinó empleando el análisis composicional obtenido por la técnica de espectroscopia de chispa o arco, como según lo establece la norma ASTM G102.

$$E_w = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}}$$

Tabla D-1. Datos empleados en la determinación del peso equivalente.

Elemento químico	Fracción	Electrones transferidos	Peso atómico	$\frac{n_i f_i}{W_i}$
Silicio (Si)	0.00455	2	28.0855	0.00032401
Manganeso (Mn)	0.01690	2	54.9380	0.00061524
Cromo (Cr)	0.16980	3	51.9961	0.00979689
Molibdeno (Mo)	0.01990	2	95.9400	0.00041484
Níquel (Ni)	0.11120	2	58.6934	0.00378918
Magnesio (Mg)	0.00019	2	24.3050	1.5635E-05
Hierro (Fe)	0.66250	2	55.8450	0.02372639
$\sum \frac{n_i f_i}{W_i}$				0.03868218

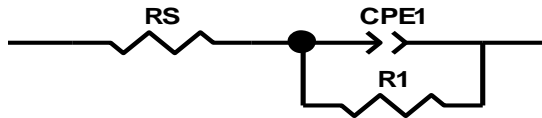
De acuerdo a lo establecido por la norma ASTM G-102, se establece el valor del peso equivalente, como se muestra a continuación:

$$E_w = \frac{1}{0.03868218} = 25.85169479$$

A continuación se determina la velocidad de corrosión para la muestra de acero inoxidable AISI SAE 316L sin implantar como cálculo tipo:

$$CR = K \times \frac{E_w * i_{corr}}{\rho} = (0.129) \frac{25.85169479 * 6.27 \times 10^{-3}}{7.7} = 2.58 \times 10^{-3} mpy$$

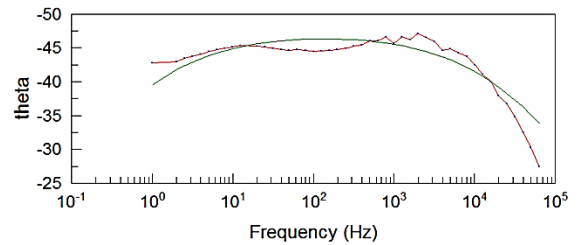
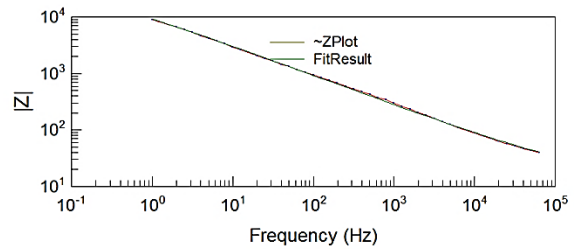
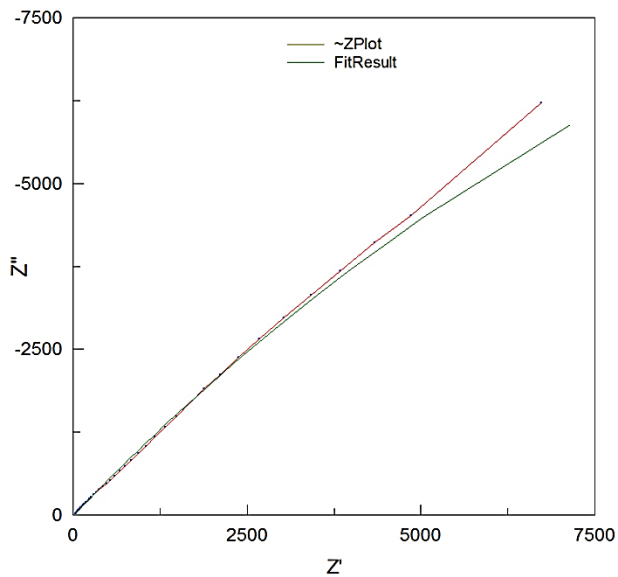
Anexo E. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L no implantado.



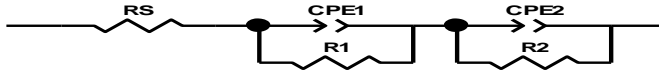
<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
RS	Free(+)	13,14	0,83079	6,3226
CPE1-T	Free(+)	3,5127E-05	7,4508E-07	2,1211
CPE1-P	Free(+)	0,53036	0,0027283	0,51442
R1	Free(+)	48118	6451,7	13,408

Chi-Squared: 0,001988

Weighted Sum of Squares: 0,17495



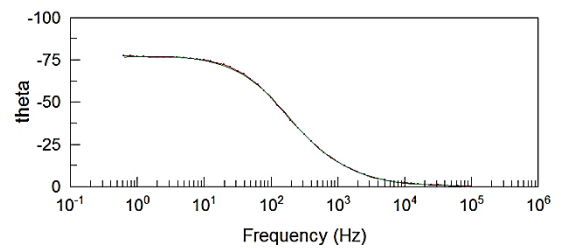
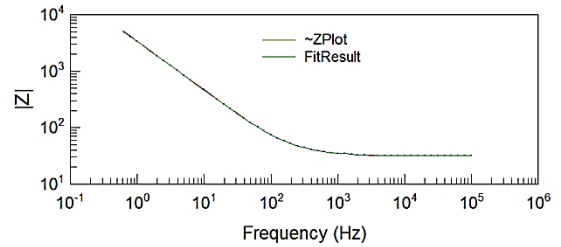
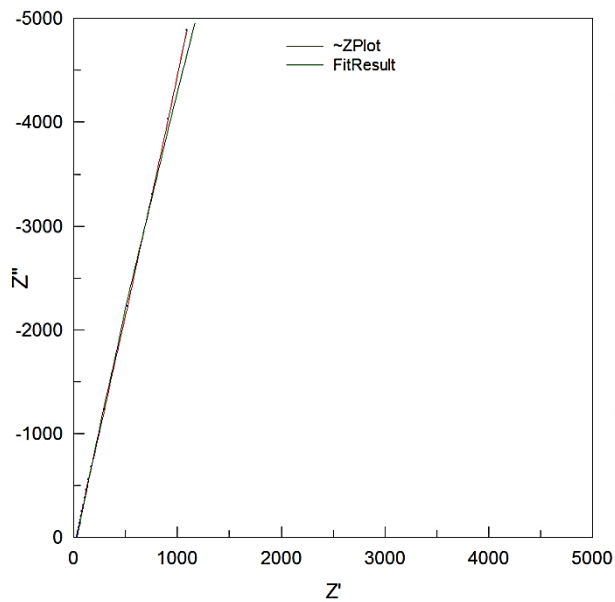
Anexo F. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados con Ti+N durante 10 minutos.



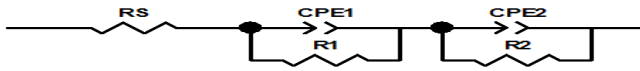
Element	Freedom	Value	Error	Error %
RS	Free(+)	31,78	0,05167	0,16259
CPE1-T	Free(+)	5,2515E-05	3,3637E-05	64,052
CPE1-P	Free(+)	1,085	0,076739	7,0727
R1	Free(+)	1,753	0,20202	11,524
CPE2-T	Free(+)	5,8314E-05	2,2244E-07	0,38145
CPE2-P	Free(+)	0,87514	0,00092413	0,1056
R2	Free(+)	1,7135E05	26919	15,71

Chi-Squared: 0,00030777
 Weighted Sum of Squares: 0,030469

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 53)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus



Anexo G. Circuito eléctrico equivalente para sustratos de acero inoxidable AISI SAE 316L implantados con Ti+N durante 15 minutos.



Element	Freedom	Value	Error	Error %
RS	Free(+)	31,3	0,10804	0,34518
CPE1-T	Free(+)	0,00061609	6,6964E-05	10,869
CPE1-P	Free(+)	0,5584	0,011228	2,0107
R1	Free(+)	10231	34895	341,07
CPE2-T	Free(+)	1,7458E-05	2,2129E-07	1,2676
CPE2-P	Free(+)	0,96259	0,0014032	0,14577
R2	Free(+)	5,815E05	32614	25,77

Chi-Squared: 0,00046009
 Weighted Sum of Squares: 0,063033

Data File: ~Clipboard
 Circuit Model File:
 Mode: Run Fitting / All Data Points (1 - 72)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc-Modulus

