

**DESEMPEÑO EN MEDIO SALINO DE UN ACERO AL CARBONO  
MODIFICADO SUPERFICIALMENTE MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA  
TRIDIMENSIONAL**

**FELIPE SANABRIA MARTÍNEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**DESEMPEÑO EN MEDIO SALINO DE UN ACERO AL CARBONO  
MODIFICADO SUPERFICIALMENTE MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA  
TRIDIMENSIONAL**

**FELIPE SANABRIA MARTINEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**Químico, PhD**

**Codirector**

**ELY DANNIER VALBUENA NIÑO**

**Físico, M.Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUIMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

Dedicado con mucho cariño a mi madre Aura y a mi padre Edwin,  
A mis hermosas damas,  
A Lina, algún día sabré compensar todo tu apoyo y compañía,  
Les debo todo.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco la gran acogida que me brindó el laboratorio de Física y Tecnología del plasma, en especial al profesor Ely Dannier V. Niño por su disposición y tiempo para el desarrollo de este trabajo, al profesor Fredy F. Parada por su confianza brindada y a los demás integrantes de esta familia.

Mis sinceros agradecimientos al profesor Fernando Viejo de la escuela de ingeniera química por su aceptación y guía durante este trabajo.

A los analistas de los laboratorio de rayos X, espectroscopia, microscopia y, al SurfLab por sus servicios prestados en la sede UIS Guatiguará.

Al profesor Domingo del laboratorio de metalografía y Ambrosio del laboratorio de pirometalurgia por su amabilidad y atención prestada.

Al Ingeniero Freddy Alberto Rojas Sanabria por su asesoría electromecánica.

También quiero expresar mi gratitud a aquellas personas que me acompañaron a lo largo de mi carrera universitaria y que de una u otra manera me aportaron algo durante mi desarrollo profesional.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	15
1. METODOLOGÍA .....	23
1.1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL .....	24
1.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII) .....	25
1.3. ESTIMACIÓN DE DOSIS IMPLANTADA .....	26
1.4. SIMULACIÓN DE IMPLANTACIÓN IÓNICA USANDO SRIM-TRIM.....	27
1.5. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN .....	28
1.5.1. Inspección Visual .....	28
1.5.2. Espectroscopia de emisión óptica o chispa (OES) .....	28
1.5.3. Ensayos Gravimétricos .....	28
1.5.4. Difracción de rayos X (DRX). .....	29
1.5.5. Espectroscopia RAMAN (ER). .....	30
1.5.6. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS). .....	30
2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	31
2.1. ESTIMACIÓN DE LA DOSIS IMPLANTADA .....	31
2.2. SIMULACIÓN COMPUTACIONAL.....	32
2.3. INSPECCIÓN VISUAL .....	33
2.3.1. Análisis metalográfico .....	33
2.3.2. Reconocimiento visual .....	34

2.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES) .....	36
2.5. VELOCIDAD DE CORROSIÓN .....	37
2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	40
2.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER).....	42
2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS) .....	44
3. CONCLUSIONES .....	47
4. RECOMENDACIONES .....	48
CITAS BIBLIOGRÁFICAS .....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	56
ANEXOS.....	63

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Evolución de las técnicas de implantación iónica. ....	19
<b>Figura 2.</b> Esquema metodología experimental.....	23
<b>Figura 3.</b> Probetas acero al carbono y sus dimensiones.....	24
<b>Figura 4.</b> Disposición de probetas en la región de caída catódica. ....	26
<b>Figura 5.</b> Montaje de ensayos gravimétricos.....	29
<b>Figura 6.</b> Perfil de profundidad de iones implantados a) 10keV y b) 20keV. ....	32
<b>Figura 7.</b> Perfiles de Concentración Nitrógeno a) 10keV y b) 20keV. ....	33
<b>Figura 8.</b> Microestructura de acero al Carbono a diferentes aumentos.....	34
<b>Figura 9.</b> Muestras modificadas superficialmente por 3DII. ....	35
<b>Figura 10.</b> Muestras sometidas a ensayo de gravimetría por 35 días.....	36
<b>Figura 11.</b> $V_{corr}$ promedio vs Tiempo exposición en medio salino. Probetas planas con tratamiento a 60 minutos. ....	39
<b>Figura 12.</b> $V_{corr}$ promedio vs. Tiempo exposición en medio salino. Probetas planas con tratamiento a 120 minutos. ....	40
<b>Figura 13.</b> Difractograma probetas implantadas y referencia a), Superposición de espectros b). ....	41
<b>Figura 14.</b> Difractograma productos de corrosión en ensayo de gravimetría por 35 días. ....	42
<b>Figura 15.</b> Espectros RAMAN probetas implantadas. ....	43
<b>Figura 16.</b> Espectros RAMAN productos de corrosión.....	43
<b>Figura 17.</b> Imágenes SEM probeta de referencia a) e implanta a 10keV por b) 60 y c) 120 min. ....	45

<b>Figura 18.</b> Imágenes SEM probeta de referencia a), implanta a 10keV por b) 60 y c) 120 min y expuesta a solución salina durante 35 días. ....	45
<b>Figura 19.</b> Análisis EDS a) referencia, b) implantado a 10keV-120min y c) expuesto a solución salina. ....	46

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición química aceros de construcción.....	16
<b>Tabla 2.</b> Determinación de las variables de estudio. ....	25
<b>Tabla 3.</b> Condiciones ensayo RAMAN. ....	30
<b>Tabla 4.</b> Valores de dosis implantada de nitrógeno.....	31
<b>Tabla 5.</b> Análisis elemental del material de estudio con y sin tratamiento. ....	37
<b>Tabla 6.</b> Valores de velocidad de corrosión por ensayo de gravimetría. ....	38
<b>Tabla 7.</b> Número de onda de las fases presentes en los productos de corrosión de aceros al carbono encontrados en la literatura. ....	44

## LISTADO DE ANEXOS

<b>ANEXO A.</b> Fenomenología de la implantación iónica.....	63
<b>ANEXO B.</b> Dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor.) .....	66
<b>ANEXO C.</b> Estimación de dosis mediante aplicativo Web.....	69
<b>ANEXO D.</b> Resultados de simulación software SRIM-TRIM. ....	71
<b>ANEXO E.</b> Resultados espectroscopia de emisión óptica. ....	73
<b>ANEXO F:</b> Resultados velocidad de corrosión por ensayos gravimétricos. ....	77
<b>ANEXO G.</b> Resultados Difracción de Rayos X. ....	80
<b>ANEXO H.</b> Resultados microscopía electrónica de barrido. ....	86

## RESUMEN

**TÍTULO:** DESEMPEÑO EN MEDIO SALINO DE UN ACERO AL CARBONO MODIFICADO SUPERFICIALMENTE MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL\*

**AUTOR:** Felipe Sanabria Martínez\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Modificación superficial, implantación iónica, descargas eléctricas, corrosión, acero al carbono

**DESCRIPCIÓN:** El método de implantación iónica tridimensional 3DII es presentado como una nueva tecnología plasmio-iónica para el tratamiento superficial avanzado. Se fundamenta en una descarga pulsada de alto voltaje activada en el rango de bajas presiones y aplicable a superficie solidas inmersas en una atmósfera gaseosa. Este proceso es llevado a cabo en el reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) y es ampliamente utilizado para el mejoramiento de las propiedades tribológicas y la resistencia a la corrosión en materiales metálicos, especialmente los aceros.

En este trabajo de investigación se evaluó el desempeño de un acero al carbono modificado superficialmente mediante 3DII, implantando iones de alta energía sobre la superficie del material a diferentes voltajes y tiempos de tratamiento. Los sustratos implantados y no implantados fueron expuestos a medio salino durante 35 días, donde se evidenció el efecto de la modificación superficial al disminuir la velocidad de corrosión y el deterioro de la superficie del material implantado con respecto al sustrato sin tratamiento. Adicionalmente, se analizó el efecto del proceso de implantación sobre la estructura del acero modificado mediante las técnicas de caracterización DRX, SEM, RAMAN y OES. Estos análisis detectaron principalmente un aumento en la composición de nitrógeno en las probetas implantadas y productos de corrosión uniforme sobre la superficie de éstas.

---

\*Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Fernando Viejo Abrante, PhD; Codirector: Ely Dannier V. Niño, M.Sc.

## ABSTRACT

**TITLE:** PERFORMANCE IN SALINE OF A CARBON STEEL SURFACE MODIFIED BY THREE DIMENSIONAL ION IMPLANTATION

**AUTHOR:** Felipe Sanabria Martínez

**KEY WORDS:** Surface modified, ion implantation, electric shocks, corrosion, carbon steel

**DESCRIPTION:** The three-dimensional ion implantation method (3DII) is presented as a new plasma-ion technology for advanced surface treatment. It is based on a pulsed high voltage discharge activated in the low pressure range and applicable to solid surface immersed in a gaseous atmosphere. This process is carried out in the reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) and is widely used to improve the tribological properties and corrosion resistance of metallic materials, especially steels.

In this research the performance of a surface-modified carbon steel was evaluated by 3DII, introducing high-energy ions on the surface of the material at different voltages and treatment times. Implanted and non-implanted substrates were exposed to saline for 35 days, where the effect of the surface modification was shown to decrease the rate of corrosion and demotion of the implanted material surface with respect to untreated substrate. Additionally, the effect of the implantation process of the modified steel structure was analyzed by the XRD, SEM, Raman and OES characterization techniques. These analyzes detected mainly increased nitrogen composition in the implanted and uniform corrosion products on the surface of these specimens.

---

\* Degree Project

\*\* Physicochemical Engineering faculty. Chemical engineering department

Advisor: Fernando Viejo Abrante, PhD. Co-Advisor: Ely Dannier V.Niño, M.Sc.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo de las industrias destinadas a la generación de energía (bien sea a partir de agua, petróleo, gas o carbón) y de otros sectores ingenieriles como el automotriz, aeronáutico, biomédico y electrónico, está asociado principalmente con el avance tecnológico y estudio de los materiales metálicos [1]. Sin embargo, el deterioro que éstos sufren es inevitable y representa una problemática universal que se refleja en aspectos económicos al requerir de financiación para su control y prevención [2], de seguridad operativa al presentarse fallas en estructuras o elementos debido a la pérdida de material y, en ocasiones extremas en pérdidas humanas. Es por ello que en el ámbito científico e ingenieril se ha mantenido cierto interés y un esfuerzo conjunto en sus diferentes campos de estudio, cuyas investigaciones realizadas han sido orientadas a la optimización de las propiedades mecánicas, químicas, electrónicas, eléctricas, magnéticas y catalíticas de los materiales [3], prolongando su vida útil y evitando situaciones indeseadas durante su servicio [4].

Los aceros al carbono fueron hasta el siglo XX los metales ferrosos más utilizados en la fabricación de todo tipo de herramientas y, aunque han sido desplazados por los aceros aleados e inoxidables, aún se aprovecha su uso para aplicaciones no críticas en las que son precisos emplear aceros de bajo costo [5].

Los aceros de construcción o aceros de bajo contenido de carbono, cuya composición general se presenta en la Tabla 1, son comúnmente los aceros al carbono más utilizados en estructuras civiles como concreto reforzado, pequeñas piezas en maquinaria como tornillos, pernos, engranajes, brocas y, otros componentes mecánicos del sector automotriz [6]. Dentro de las características que lo hacen un material de preferencia en la industria

metalmecánica se destaca su buena relación servicio/precio, considerado económico en comparación con otros aceros incluyendo los inoxidables. Sin embargo, a pesar de sus buenas propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, tenacidad, ductilidad, soldabilidad y maquinabilidad, su superficie es propensa a desarrollar importantes tasas de corrosión limitando su uso en sistemas electrolíticos, considerados nocivos para estructuras metálicas. Igualmente, debido a que presenta baja dureza en su superficie, las altas tasas de desgaste impiden su uso en herramientas en las que dicha propiedad desempeña un papel importante [7,8].

**Tabla 1.** Composición química aceros de construcción.

Composición Química Aceros al Carbono ASTM A29.					
Designación	%C	%Mn	%P <sub>máx.</sub>	%S <sub>máx.</sub>	%Si <sub>máx.</sub>
1015	0,13-0,18	0,30-0,60	0,040	0,050	0,60
1016	0,13-0,18	0,60-0,90	0,040	0,050	0,60
1017	0,15-0,20	0,30-0,60	0,040	0,050	0,60
1018	0,15-0,20	0,60-0,90	0,040	0,050	0,60
1019	0,15-0,20	0,70-1,0	0,040	0,050	0,60
1020	0,18-0,23	0,30-0,60	0,040	0,050	0,60
1021	0,18-0,23	0,60-0,9	0,040	0,050	0,60
1022	0,18-0,23	0,70-1,0	0,040	0,050	0,60
1023	0,2-0,25	0,30-0,60	0,040	0,050	0,60

Fuente: ASTM A29M-15 [9].

La corrosión, definida como el ataque químico o electroquímico que sufren los materiales al interactuar con el medio circundante dando lugar a la pérdida o conversión del material, representa una de las principales causas del deterioro de los metales en aplicaciones industriales [10]. Para el sector industrial colombiano la existencia de este fenómeno ralentiza su avance y desarrollo debido a la importante inversión que requieren los programas de control y prevención, cuyo objetivo es minimizar su impacto económico y operacional involucrando técnicas como protección anódica y catódica, optimización de

condiciones en el diseño y operación de estructuras, tecnologías de modificación superficial como recubrimientos o introduciendo elementos (iones dopantes) sobre la superficie, entre otros. En Colombia las pérdidas económicas ocasionadas por la corrosión se estiman en \$ 13.000 M US, equivalente al 4% del PIB de la nación [11].

Durante las últimas dos décadas del siglo XXI se ha venido destacando cierto interés en la aplicación de tecnologías asociadas a la modificación superficial y/o protección de las superficies de los materiales, considerada la región más susceptible y propensa a desarrollar diversos fenómenos que al momento de interactuar con el medio circundante, sea éste otro sólido o fluido (líquido o gaseoso) impactan en cierto grado sus características. De ahí la importancia de su estudio y análisis como un elemento singular en el estudio de los materiales [12].

Es por ello que actualmente el avance tecnológico y desarrollo de nuevos materiales se enfocan en la búsqueda de técnicas de modificación que permitan el mejoramiento de las propiedades superficiales de éstos al estar expuestos en entornos agresivos [13]. Así mismo, en el estudio de la ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales (especialmente metálicos), los tratamientos superficiales deben ser considerados como una alternativa de elección al presentar soluciones de menor complejidad en estructuras, equipos, piezas o componentes mecánicos que cumplan con las condiciones de operación que exige la industria moderna.

Las investigaciones realizadas sobre modificación superficial de materiales han presentado el método de implantación iónica como una alternativa para mejorar sus propiedades fisicoquímicas. La tecnología de implantación consiste en modificar las capas superficiales y subsuperficiales de los materiales incidiendo

iones de alta energía sobre su superficie, sin alterar las dimensiones geométricas ni sus propiedades internas [14-16].

Los primeros estudios sobre bombardeo de iones se remontan entre las décadas de los 60 y 70 orientados principalmente al dopaje en semiconductores. Sin embargo, la producción e innovación de equipos destinados a este tipo de procesos era escasa debido al escepticismo y limitaciones que soportaban las investigaciones realizadas en este periodo [17,18]. Posteriormente, y como consecuencia de un mayor entendimiento del fenómeno de implantación iónica, científicos de la época se interesaron en la búsqueda de nuevas aplicaciones al descubrir valiosos resultados en el mejoramiento de las propiedades superficiales o tribológicas (dureza, resistencia al desgaste, abrasión y resistencia a la corrosión) de los materiales, principalmente de carácter metálico. La incrustación de iones y esfuerzos asociados pueden inhibir el movimiento de dislocaciones e incrementar la densidad de empaquetamiento del cristal, incrementando la dureza y resistencia a la fractura (Ver ANEXO A: Fenomenología de implantación iónica) [16].

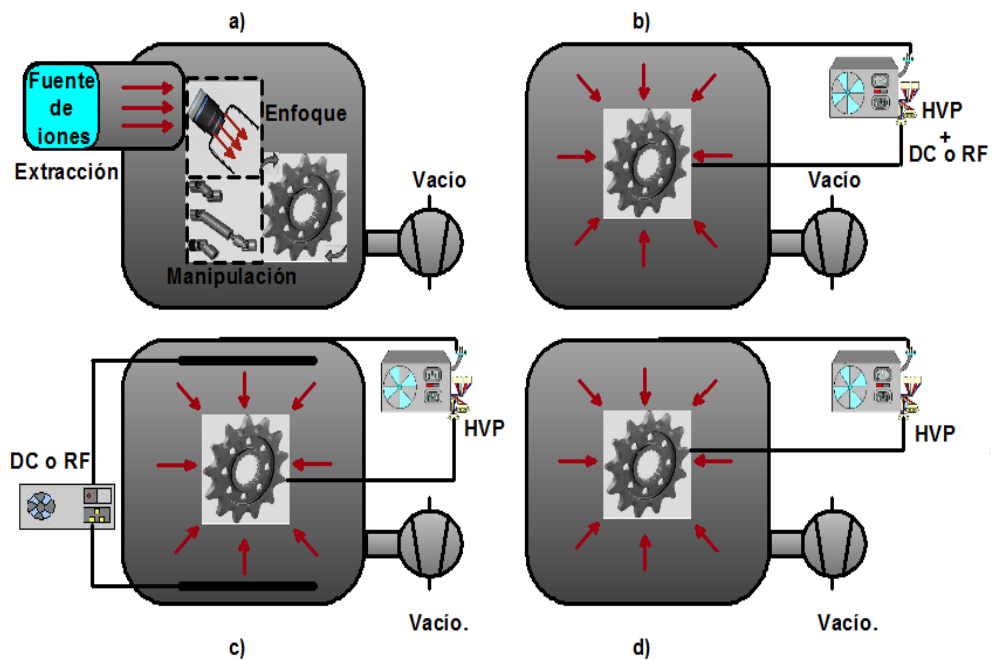
Por lo anterior, este desarrollo científico e ingenieril trajo consigo el surgimiento de numerosas compañías y centros de investigación especializados en el diseño de modernas técnicas de implantación (Figura 1) y construcción de dispositivos tecnológicos inspirados como se dijo anteriormente, en equipos de uso exclusivo para el tratamiento en semiconductores [19-22].

No obstante, pese al creciente avance de este tipo de equipos aún se presentaban desventajas y limitaciones como la manipulación de muestras a tratar, ya que no se garantizaba completa homogeneidad de la capa formada en las piezas. Adicionalmente, debido al requerimiento de un sistema de alto vacío y el correcto funcionamiento de accesorios bajo estas condiciones, se

aumentaba significativamente el costo de los equipos [23,24]. Por ende, basado en publicaciones realizadas referentes a las tecnologías de implantación se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones que garantizan calidad aceptable en los tratamientos superficiales [23]:

- ✓ Monoenergicidad de los iones del haz incidente.
- ✓ Incidencia de iones con dirección normal a la superficie a tratar.
- ✓ Posibilidad de control de la temperatura de la muestra, garantizando la estabilidad del material (100-200°C).
- ✓ Formación de haces iónicos, tanto en metales como en gases.
- ✓ Operación en alto vacío, disminuyendo la presencia de impurezas.

**Figura 1.** Evolución de las técnicas de implantación iónica.



Fuente: Dulce J. [23].

En la Figura 1 se presentan los esquemas tradicionales de implantación iónica y la simplificación en el diseño de la implantación iónica tridimensional (3DII por sus siglas en inglés). En la parte a) se observa el diseño clásico de

implantación por haces iónicos (IBI) cuyo montaje complejo requiere de condiciones de ultravacío y la instalación adicional del sistema de extracción de partículas, sistemas de enfoque y sistema de manipulación de la muestra [23]. En b) y c) se muestran las técnicas basadas en tecnologías de plasma, implantación iónica por fuente plásmica e Implantación Iónica por inmersión en plasma, conocidas como PSII y PIII respectivamente. Dichos métodos requieren de condiciones de bajo vacío y una combinación de fuentes DC o RF para la preparación de un plasma previo y, una fuente pulsada de alto voltaje HVP que garantice el flujo de iones hacia la superficie. Finalmente en d) se presenta la 3DII que opera en un régimen de alto vacío y activa descargas pulsadas de alto voltaje HVP, generando un plasma de alta densidad y, simultáneamente, atrae los iones hacia el sustrato que en este caso actúa como cátodo.

La implantación iónica tridimensional, es presentada por V. Khevsyuk y P. Tsygankov, como una nueva alternativa plasmio-iónica para el tratamiento superficial avanzado, permitiendo adecuar sin mayores costos otras tecnologías de implantación iónica tradicional y un aumento significativo en la capacidad de los equipos. Se fundamenta en una descarga pulsada de alto voltaje activada en el rango de bajas presiones (“alto vacío”) generando un flujo autosostenido de iones de alta energía y de carácter cuasi-monoenergético que se implantan perpendicularmente sobre la superficie del sustrato a tratar [25,26].

Comparado con otros métodos de implantación iónica tradicionales, la 3DII permite [23]:

- ✓ Obtener concentraciones aceptables de especies implantadas.
- ✓ Lograr alcanzar una excepcional adhesión de la capa sobre el sustrato.

- ✓ Omitir la implementación de dispositivos de manipulación de muestras, lo cual garantiza una correcta incidencia de los iones y homogeneidad de la capa formada sobre piezas irregulares.
- ✓ Evitar la preparación de un plasma previo ni un sistema de formación de haces para generar el flujo de iones monoenergético.
- ✓ Además, vale la pena mencionar que el calentamiento en el material a tratar no es significativo, evitando así las transformaciones de fase y deformación de la pieza.

Trabajos realizados por V. Niño, E.D *et al.*, han demostrado interesantes resultados en el mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de aceros al carbono y aleaciones ferrosas Cr-Mo implementando la 3DII[27-30]. A partir de la implantación de iones de nitrógeno (N), titanio (Ti) y N-Ti simultáneamente sobre la superficie de éstos materiales y, aplicando voltajes entre los 5-30 KeV a diferentes tiempos de implantación, se ha evaluado el efecto de la técnica 3DII como protección contra la corrosión en ambientes electrolíticos, corrosión biológica y permeación de hidrógeno; reportando resultados favorables al disminuir la velocidad de corrosión fisicoquímica y microbiológica mediante ensayos electroquímicos [31,32]. Así mismo Castro, J.B. *et al.*, han demostrado que la implantación de iones nitrógeno disminuyen la movilidad del hidrógeno y su difusión en metales ferrosos, evitando problemas de fragilización, ampollamiento y corrosión por exfoliación [33].

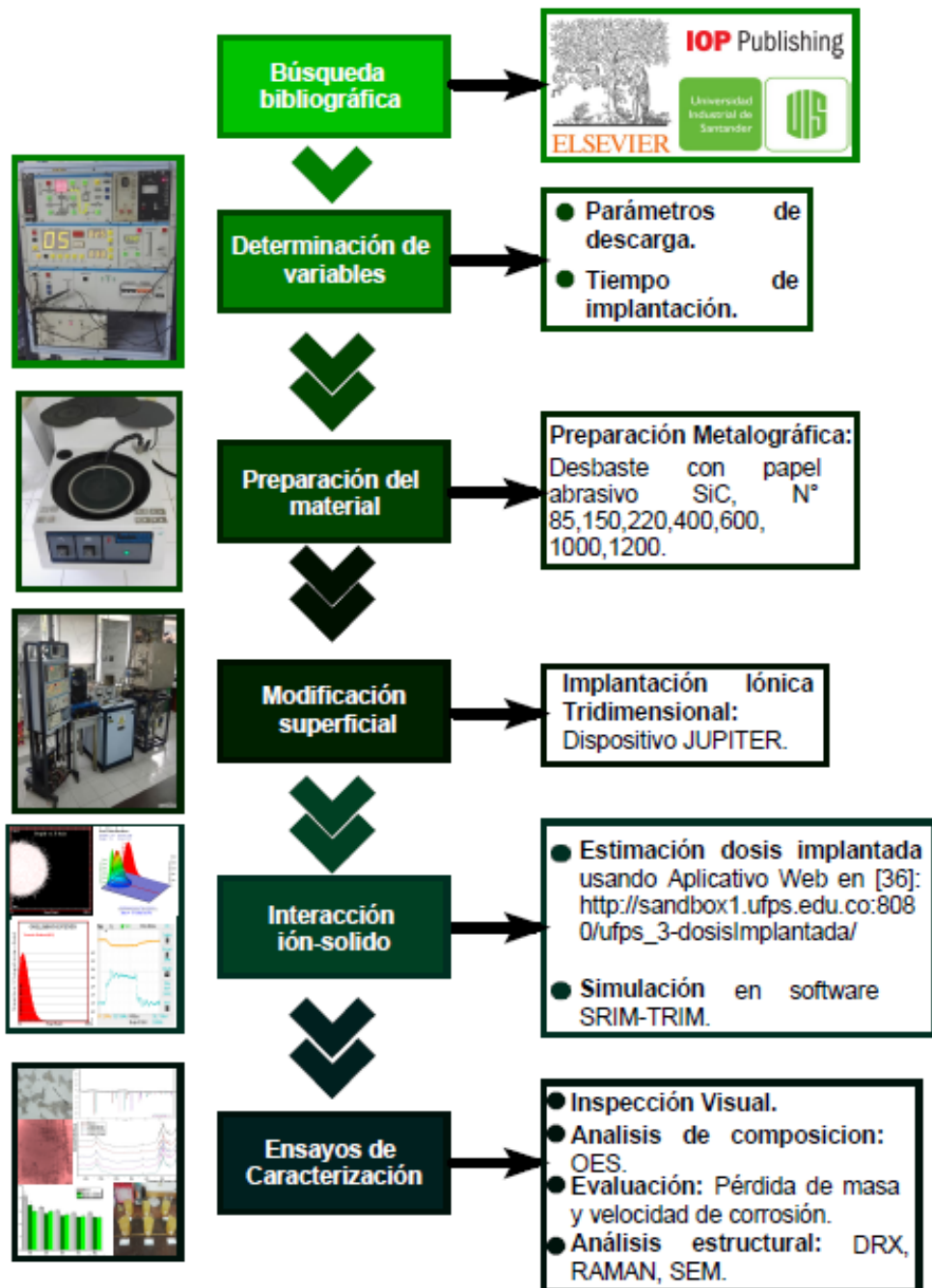
Con el propósito de mejorar la funcionalidad de los aceros al carbono, el presente trabajo de investigación propone evaluar mediante ensayos gravimétricos (en medio salino) y otros análisis de caracterización la efectividad de la técnica 3DII como método de protección contra la corrosión. La superficie de los sustratos fue implantada mediante descargas pulsadas de alto voltaje activadas a bajas presiones, con iones de nitrógeno a diferentes potenciales y tiempos de exposición establecidos. Dichas modificaciones fueron realizadas en el reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies

Experimental Reactor) ubicado en el laboratorio de Física y Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK) de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

# 1. METODOLOGÍA

La metodología experimental en el presente trabajo fue desarrollada de acuerdo a la secuencia mostrada en la Figura 2.

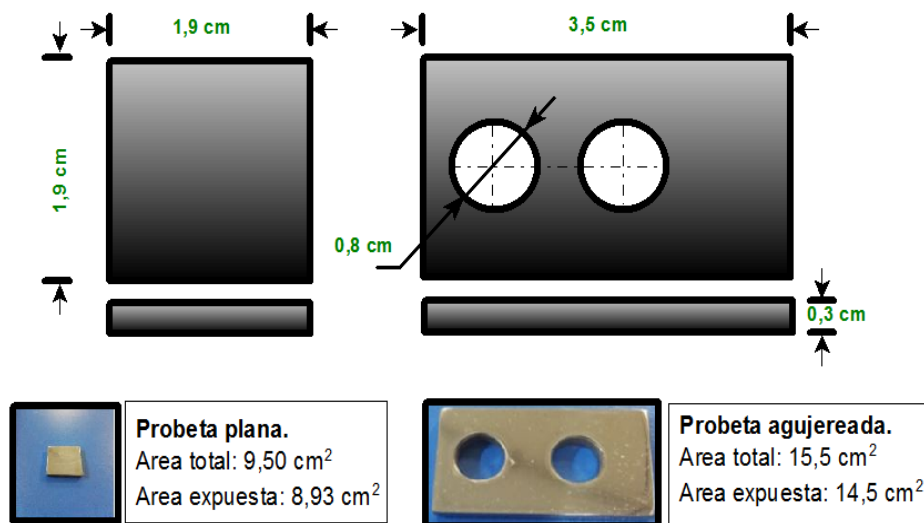
Figura 2. Esquema metodología experimental.



## 1.1. PREPARACIÓN DEL MATERIAL

Se implementaron cupones gravimétricos de acero al carbono de formas plana cuadrada y rectangular agujereada; sus dimensiones se observan en la figura 3.

**Figura 3.** Probetas acero al carbono y sus dimensiones.



Previo al procedimiento de modificación superficial y el análisis de microestructura, se realizó la preparación metalográfica y limpieza de la superficie de las probetas eliminando la mayor cantidad de partículas contaminantes y la capa de metal corroída y generada al estar expuesta anteriormente al ambiente. El proceso consiste en desbastar la superficie mediante el uso de papel abrasivo de carburo de silicio con tamaños de grano: N° 85, 150, 220, 400, 600, 1000 y 1200 según norma ASTM E3-95 y la limpieza se realizó basado en la norma ASTM G1-03 [34,35]

## 1.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE IMPLANTACIÓN IÓNICA TRIDIMENSIONAL (3DII)

Los cupones de acero al carbono fueron modificados superficialmente implantando iones de nitrógeno en el dispositivo JUPITER del Grupo de Investigación FITEK de la Escuela de Física de la UIS (Ver ANEXO B: Dispositivo JUPITER).

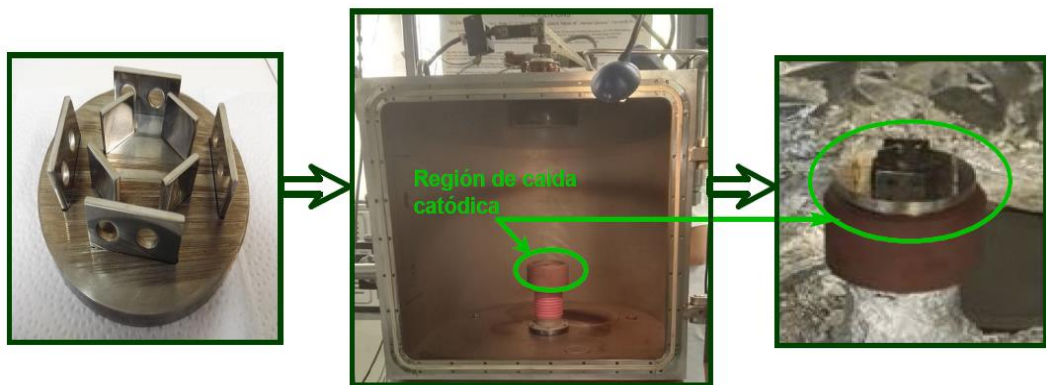
Este tratamiento se realizó a partir de un flujo de nitrógeno gaseoso alimentado al interior de la cámara del JUPITER. Los átomos de dicho flujo pasan a un estado de ionización al entrar en contacto con las condiciones de la descarga; seguidamente, las partículas ionizadas se implantan sobre el material de trabajo a una energía y durante un tiempo previamente establecido. Las variables de estudio y los parámetros de la descargas presentados en la Tabla 2 fueron definidos según trabajos de carácter investigativo, tesis doctorales, trabajos de maestría y pregrado universitario [27-33]. Cabe destacar que la frecuencia y duración del pulso de las descargas se mantuvieron a 30Hz y  $25 \times 10^{-5}$ s respectivamente; el rango de presiones indican los valores en los cuales son activadas las descargas correspondientes.

**Tabla 2.** Determinación de las variables de estudio.

Párametros y condiciones de la descarga.		
Tiempo de implantación	Potencial [keV]	Rango de presiones [Pa] [24]
60 minutos	10	0,7-2,7
	20	0,3-1,3
120 minutos	10	0,7-2,7
	20	0,3-1,3

Una vez fue realizada la preparación de las probetas, son montadas en un portacupón de acero SAE 4140, de tal forma que queden expuestas sus dos caras como lo indican las fotografías en la Figura 4. Seguidamente, se ingresó el portacupón (cátodo) junto con las probetas en la región de caída catódica de la cámara de descarga del reactor JUPITER (región donde cae prácticamente todo el potencial aplicado) dispuestas a recibir el proceso de implantación.

**Figura 4.** Disposición de probetas en la región de caída catódica.



### 1.3. ESTIMACIÓN DE DOSIS IMPLANTADA

El proceso de implantación iónica sobre superficies sólidas se caracteriza normalmente por la dosis (iones/cm<sup>2</sup>), que relaciona el número de iones implantados a cierta profundidad por área superficial del cátodo [30]. Es fundamental conocer la dosis de iones que se suministra a los sustratos metálicos, ya que en algunas ocasiones dosis altas podrían llegar a ser perjudiciales para el desempeño frente a la corrosión y otras propiedades como conductividad eléctrica, limitando el rango de aplicación de esta tecnología.

El cálculo de la dosis de iones implantados en algunos materiales metálicos depende principalmente de factores como: duración del tratamiento, densidad

de corriente iónica, frecuencia de repetición, duración del pulso, coeficiente de emisión secundaria ion-electrón del material y del área del cátodo [24].

El método utilizado para calcular la dosis implantada fue el reportado por Vera Rivera *et al.* Consiste en el diseño de una herramienta computacional que permite estimar la dosis implantada en función de los parámetros anteriormente descritos. Es un aplicativo web de fácil acceso y puede ser usado en diferentes dispositivos electrónicos obteniendo resultados en tiempo real [36].

#### **1.4. SIMULACIÓN DE IMPLANTACIÓN IÓNICA USANDO SRIM-TRIM**

El software SRIM-TRIM (Stopping Range Ion on Materr – TRansport of Ion on Matter) desarrollado por Ziegler *et al.* [37] fue utilizado para simular la implantación de iones de especies no metálicas en sustratos de acero al carbono. SRIM-TRIM se fundamenta en el método computacional Monte Carlo, el cual predice el comportamiento de la trayectoria de los iones que colisionan con los átomos de la estructura del material metálico hasta escalas nanométricas [38,39].

De la simulación usando SRIM-TRIM, la cual fue realizada para un flujo de  $1 \times 10^6$  iones de nitrógeno (valor que corresponde a cierta fracción de la dosis implantada o densidad de iones teórica estimada en el anterior numeral y es establecida de tal forma que permita tener una idea del comportamiento de los iones y no extenderse en el tiempo de cálculo durante la simulación). Los iones son acelerados perpendicularmente a la superficie del acero al carbono a energías de 10 y 20keV, obteniendo los perfiles de trayectoria y concentración por profundidad de las especies ionizadas y otros fenómenos acaecidos durante el fenómeno de implantación.

## 1.5. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN

**1.5.1. Inspección Visual.** Se realizó un análisis metalográfico sobre el material de trabajo mediante un microscopio Olympus GX71 a diferentes resoluciones, identificando las fases que corresponden a la estructura del acero al carbono en éste estudio. Para ello se sometieron las probetas a limpieza metalográfica

con papel abrasivo de carburo de silicio hasta paño, empleando solvente abrasivo de alúmina (con un tamaño de partícula entre 3 y 0,05 micras) y finalmente se realizó el ataque químico con solución de nital al 2%.

Seguido del proceso de implantación iónica se verificó visualmente el aspecto de las probetas generado por la modificación superficial, detectando productos de corrosión y tipos de corrosión presentes una vez expuestos en solución salina.

**1.5.2. Espectroscopia de emisión óptica o chispa (OES).** La composición química elemental del acero al carbono se obtuvo de la evaluación y análisis de las superficies implantadas y no implantadas mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica o chispa, empleando un espectrómetro Q4 TASMAN.

**1.5.3. Ensayos Gravimétricos.** Se realizó el ensayo de gravimetría con el fin de determinar el desempeño de las probetas implantadas frente a las no implantadas permitiendo cuantificar el daño ocasionado por corrosión.

Por cada tratamiento de implantación las probetas fueron sumergidas sobre soportes de acrílico (Figura 5 a)) en solución salina al 3,5% en peso de NaCl (Figura 5 b)). La exposición en dicho medio se estableció en 35 días realizando inspección a las 0, 28, 56, 84, 112 y 140 horas (Figura 5 c)), luego a los 7, 14,

21, 28 y 35 días registrando en cada tiempo la pérdida de peso del material mediante balanza electrónica de 4 cifras decimales.

El montaje del ensayo de gravimetría se realizó según lo reportado en las normas ASTM G1-03 (Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosión test specimen) y NACE Standard RP 0775-2005 (Preparation, installation, analysis and interpretation of corrosión coupons in oilfield operations).

**Figura 5.** Montaje de ensayos gravimétricos.



a)



b)



c)

**1.5.4. Difracción de rayos X (DRX).** Mediante Difracción de Rayos-X se determina la composición de los productos de corrosión formados superficialmente sobre las muestras implantadas y suspendidos en solución.

Las muestras fueron montadas directamente en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Las mediciones de difracción de rayos X fueron realizadas en un difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci. Las condiciones de trabajo se presentan en el ANEXO G. El análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se realizó mediante comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Difracción Data (ICDD).

**1.5.5. Espectroscopia RAMAN (ER).** Esta técnica es utilizada para identificar y verificar la presencia de compuestos presentes en la superficie de las probetas implantadas y no implantadas y los productos de corrosión formados como consecuencia de la exposición en solución salina. Las condiciones de operación se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Condiciones ensayo RAMAN.

Espectroscopia RAMAN	
Condiciones	Valor
Longitud de onda radiación	785 nm
Aumento	100%, 50%
Rendija de difracción	600 g
Objetivo	100X
Tiempo de adquisición	60 s
Acumulación	5

**1.5.6. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa (SEM-EDS)** La caracterización de la morfología, el acabado, el daño ocasionado y el análisis elemental del material se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido y espectroscopia dispersa FEG Quanta 650 empleando un detector ADC a 10kV de voltaje. Se logró obtener imágenes a blanco y negro de la topografía de la superficie examinada.

## 2. ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 2.1. ESTIMACIÓN DE LA DOSIS IMPLANTADA

Una vez es ingresada la imagen y los datos del pulso de la descarga, archivos extraídos del osciloscopio, el aplicativo calcula el área bajo la curva del pulso rectangular correspondiente a la carga total de dicho pulso, hecho esto se ingresan los demás parámetros experimentales y se obtiene el valor de la dosis de implantación. Parámetros teóricos como el coeficiente de emisión secundaria y depende de la naturaleza del ion penetrante, del material objetivo y el voltaje aplicado. Shamin *et al* reportaron valores de  $\gamma$  para diferentes materiales y voltajes aplicados en una descarga gaseosa con iones de nitrógeno [40]. En el ANEXO C se presenta la interfaz de la aplicación.

En la tabla 4 se presentan los valores obtenidos de las dosis para las pruebas experimentales, observándose una relación directa entre la dosis con el tiempo de exposición e inversa con el voltaje aplicado. Esta última es debido a que el coeficiente de emisión secundaria aumenta con el voltaje aplicado, obteniendo valores mayores en la descarga de 10keV comparado con la descarga de 20keV.

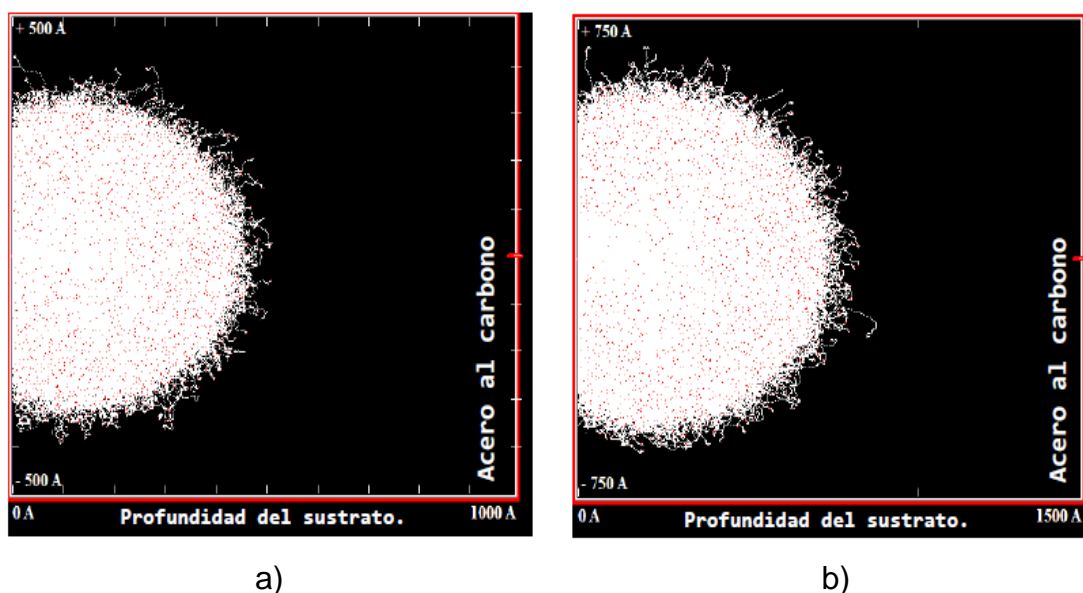
**Tabla 4.** Valores de dosis implantada de nitrógeno.

Estimación de dosis implantada		
Voltaje descarga [keV]	Tiempo descarga [min]	Dosis implantada [iones/cm <sup>2</sup> ]
10	60	4.22X10 <sup>23</sup>
10	120	8,44X10 <sup>23</sup>
20	60	3.75X10 <sup>23</sup>
20	120	7,5X10 <sup>23</sup>

## 2.2. SIMULACIÓN COMPUTACIONAL

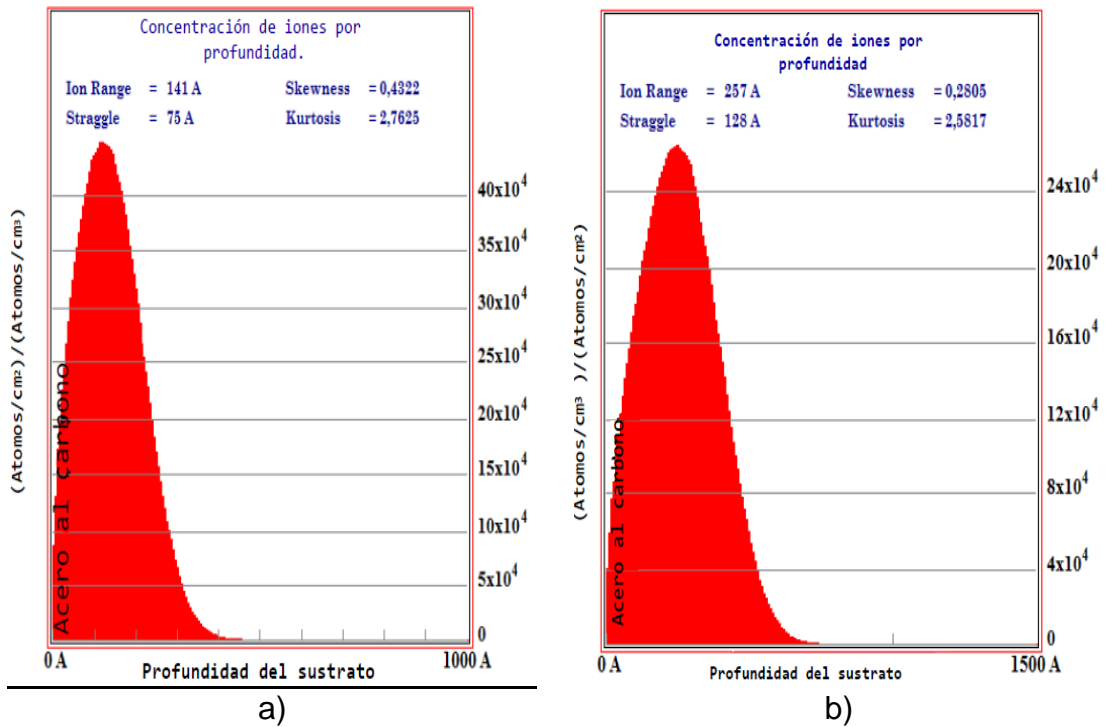
En la figura 6 se presenta el perfil de distribución y la trayectoria de los iones nitrógeno acelerados a 10 y 20keV sobre la superficie del acero al Carbono cuya composición elemental fue basada en los resultados obtenidos mediante OES. Se observa que el recorrido de los iones implantados alcanzan profundidades en el material de hasta 500Å y 750Å respectivamente.

**Figura 6.** Perfil de profundidad de iones implantados a) 10keV y b) 20keV.



En la figura 7 se presentan los perfiles 2D de concentración por profundidad de iones implantados a 10 y 20keV, observándose que la mayor concentración de iones nitrógeno se encuentra a 141 y 257 Å respectivamente. Esto indica que a menor energía aplicada a las partículas ionizadas, éstas se ubicarán en las capas más superficiales del material, obteniendo mayor concentración de especies en las regiones mas externas del material (otros efectos son reportados en ANEXO D).

**Figura 7.** Perfiles de Concentración Nitrógeno a) 10keV y b) 20keV.

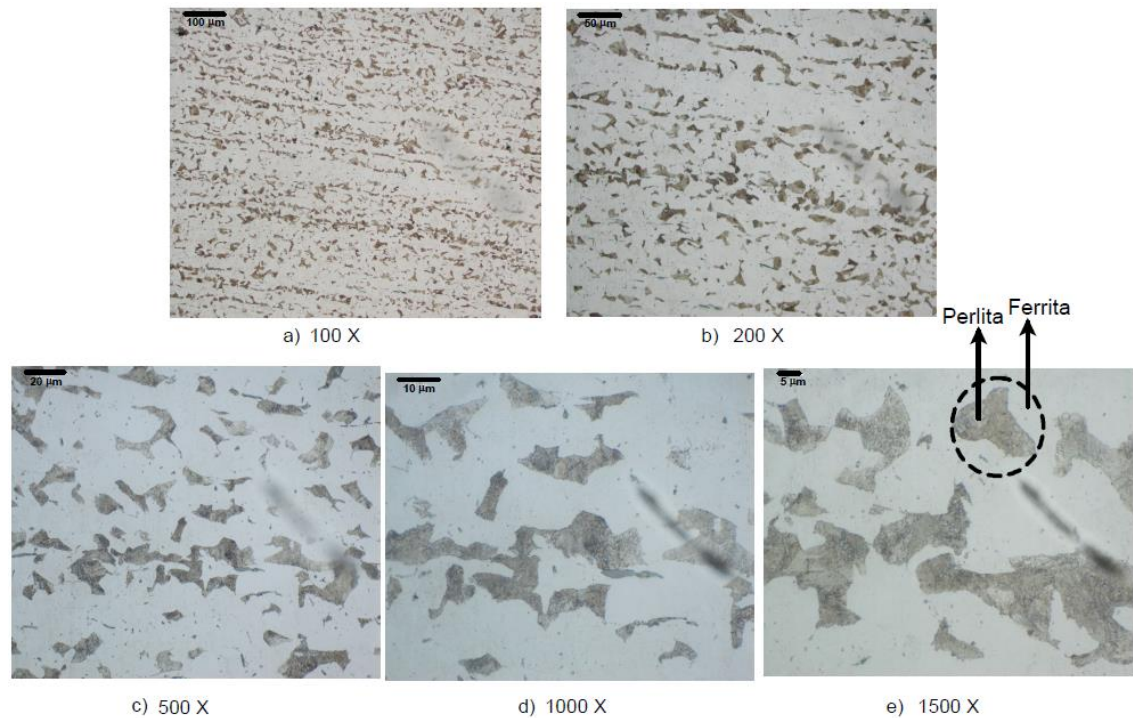


### 2.3. INSPECCIÓN VISUAL

Se presentan los resultados cualitativos obtenidos en el análisis metalográfico del sustrato de referencia y se verifica el aspecto mediante reconocimiento visual de los sustratos implantados y el estado de las probetas una vez expuestas a solución salina durante 35 días.

**2.3.1. Análisis metalográfico.** En la figura 8 se observan las imágenes de la estructura del material de estudio (sin tratamiento) a diferentes aumentos. Consiste en un acero ferrítico de tipo hipoeutectoide (acero al carbono cuyo contenido de Carbono no supera el 0,2%) donde se evidencia una microestructura definida claramente por la presencia de colonias de perlita laminar (regiones en aparente estado de relieve) y de impurezas como sulfuros distribuidas en una matriz de ferrita (fondo gris).

**Figura 8.** Microestructura de acero al Carbono a diferentes aumentos.

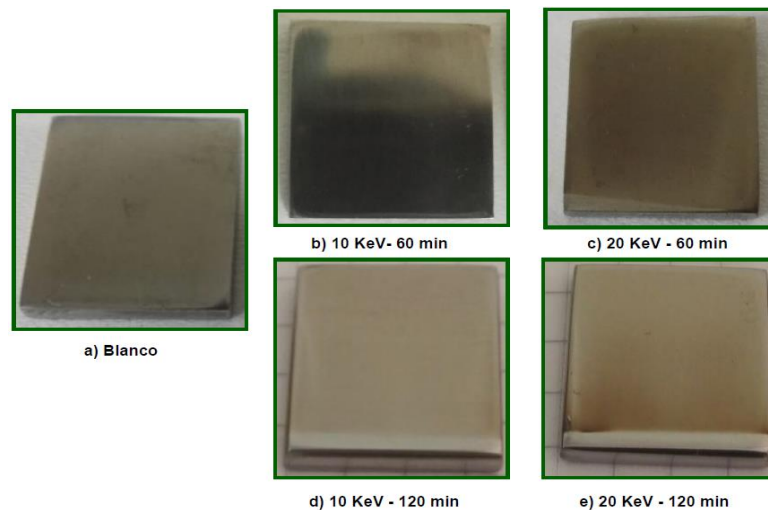


**2.3.2. Reconocimiento visual.** La inspección visual de los cupones no modificados y modificados superficialmente con iones de nitrógeno se realizó de manera general identificando cambios e irregularidades en la superficie de las probetas sometidas a tratamiento y los tipos de corrosión presentes después de la exposición durante 35 días en solución salina de NaCl al 3,5%.

En la Figura 9 se observan las probetas de referencia (Figura 9 a)) e implantadas a diferentes energías y duración de tratamiento (Ver figura 9 b), c), d) y e)), antes de exponerse a solución salina. En la parte inferior de cada probeta a excepción del sustrato blanco (Ver figura 9 a)), se identifica una porción de superficie aparentemente sin implantar que corresponde a la arista donde fue soportada en el portacupón o cátodo durante la descarga de alto voltaje, validando el hecho de que toda la superficie expuesta a la descarga gaseosa dentro de la cámara presentará la formación de una capa homogénea. Por otro lado, en la mayor parte de la superficie de las probetas (Ver Figura b)-e)) se observa un cambio en la coloración y tonalidad de la superficie implantada proporcional al voltaje aplicado y tiempo de implantación. Las

probetas tornan cierta coloración dorada debido a la interacción de especies presentes en la atmosfera gaseosa durante la descarga eléctrica, generando posiblemente la formación de fases de nitruro de hierro. El cambio en la tonalidad es producido por la diferencia en la profundidad de implantación, es decir, la incorporación de especies es más superficial a voltajes de 10keV, por lo tanto la concentración de nitrógeno será mayor en las capas superficiales más externas comparada con la descarga a 20keV [23,32].

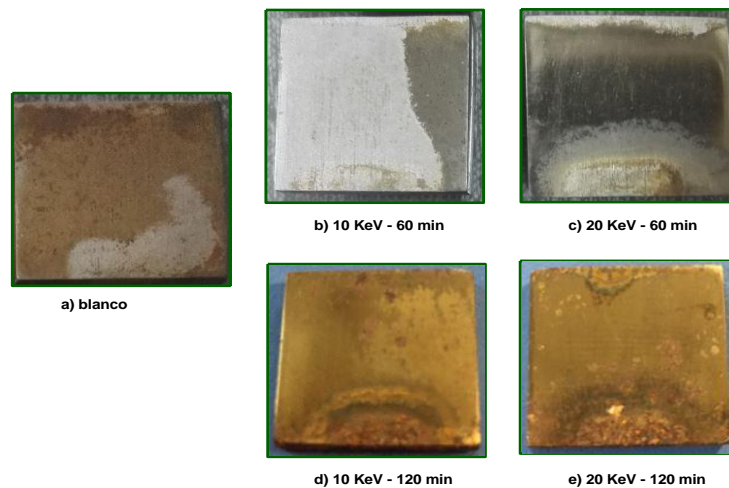
**Figura 9.** Muestras modificadas superficialmente por 3DII.



En la Figura 10, se observan los cupones que fueron inmersos durante 35 días en solución salina, identificando gran cantidad de productos de corrosión siendo el blanco (ver figura 10 a)) la que presentó mayor deterioro comparado con las demás probetas tratadas (Ver figuras b)-e)) al no presentar una interfase protectora. Las probetas que fueron sometidas a 60 minutos de tratamiento de implantación (Figuras 10 b) y c)) presentaron cierta degradación de la capa implantada, destacándose el aspecto de la probeta expuesta a una descarga de 20keV al presentar mayor extensión de la capa implantada. Las probetas expuestas a 120 minutos de tratamiento (Ver figuras 10 d) y e)) comparadas con las demás probetas, evidencian mayor protección contra la

corrosión al presentar menor degradación de la película formada, lo cual se le atribuye a una mayor dosis de implantación de iones nitrógeno.

**Figura 10.** Muestras sometidas a ensayo de gravimetría por 35 días.



Adicionalmente, se observa principalmente tipos de corrosión uniforme sobre la superficie de las probetas y corrosión localizada tipo rendija debido a su ubicación en el portacupón de acrílico en el montaje de gravimetría.

#### **2.4. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA (OES)**

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos del análisis elemental de los sustratos implantados y el sustrato de referencias. (Ver detalles en ANEXO E)

De acuerdo a los resultados presentados en la Tabla 5 se verifica la composición química del acero utilizado, donde los valores porcentuales obtenidos para cada uno de sus principales elementos aleantes se ubican dentro de los rangos composicionales del acero de denominación AISI-SAE

1018, según lo reportado en la norma ASTM A29M-15 (ver Tabla 1). Adicionalmente se evidencia un incremento en la concentración de Nitrógeno correlacionado con el potencial aplicado y el tiempo de tratamiento en las superficies analizadas, posiblemente debido a la exposición en la atmosfera nitrogenada y a las condiciones de implantación de la descarga gaseosa

**Tabla 5.** Análisis elemental del material de estudio con y sin tratamiento.

ANALISIS ELEMENTAL. [% w]					
Elemento	Blanco	Condiciones de implantación			
		10keV-60min	20keV-60min	10keV-120min	20keV-120min
C %	0,18	0,183	0,19	0,181	0,178
Si %	0,277	0,273	0,277	0,27	0,271
Mn %	0,751	0,749	0,758	0,76	0,759
P %	0,021	0,02	0,021	0,021	0,019
S %	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Cr %	0,133	0,133	0,134	0,134	0,134
Ni %	0,04	0,04	0,041	0,04	0,041
Cu %	0,097	0,097	0,098	0,098	0,098
Bi %	0,027	0,028	0,028	0,032	0,028
Ta %	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Zn %	0,036	0,036	0,0036	0,036	0,036
Fe %	98,16	98,16	98,14	98,15	98,16
<b>N %</b>	<b>0,025</b>	<b>0,036</b>	<b>0,043</b>	<b>0,05</b>	<b>0,055</b>

## 2.5. VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Los riesgos asociados a la corrosión fueron cuantificados por medio de la velocidad de corrosión, la cual permite estimar el tiempo de vida útil, o la rapidez con la cual se pierde el espesor del material metálico al año por área expuesta. Los cálculos fueron soportados bajo las normas ASTM G1-03, ASTM G31-72 y NACE Standard RP0775-2005 [35,41,42].

Se resume en la Tabla 6 los valores obtenidos de la  $V_{corr}$  promedio para las probetas planas (1) y agujereadas (2), y en las figuras 11-12 se representa el comportamiento de la velocidad de corrosión durante el tiempo de exposición

en medio salino de las probetas tratadas, comparado con los sustratos sin tratamiento y analizando el efecto en las variables de estudio.

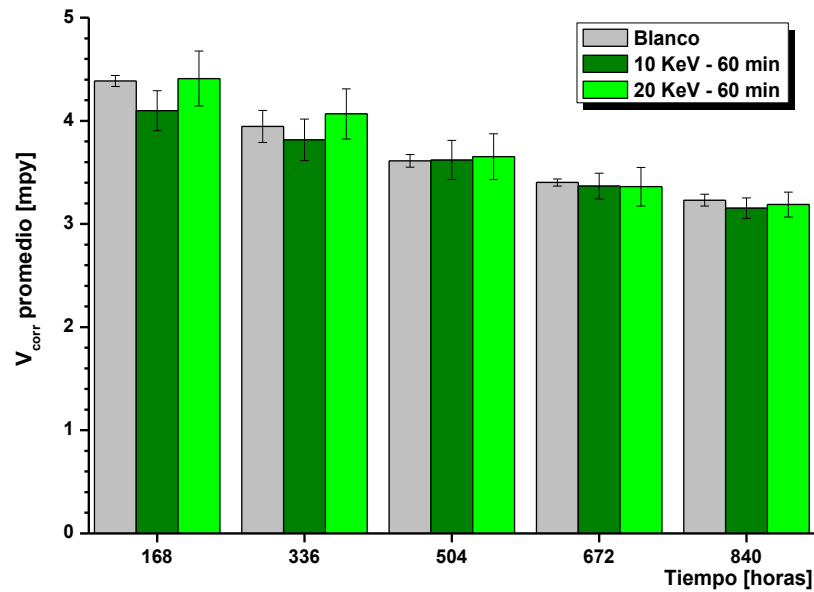
**Tabla 6.** Valores de velocidad de corrosión por ensayo de gravimetría.

		Probeta	Descarga	Velocidad de corrosión promedio [mpy]
Tiempo de exposición	Referencias	1	-	$3,230393 \pm 0,05666$
		2	-	$2,92031 \pm 0,07392$
	60 minutos	1	10 KeV	$3,15263 \pm 0,09926$
		2	10 KeV	$2,811143 \pm 0,06308$
		1	20 KeV	$3,18867 \pm 0,12086$
		2	20 KeV	$2,93776 \pm 0,3854$
	120 minutos	1	10 KeV	$2,57158 \pm 0,1036$
		2	10 KeV	$2,55075 \pm 0,12995$
		1	20 KeV	$2,65915 \pm 0,11096$
		2	20 KeV	$2,53287 \pm 0,13747$

En la Figura 11 se observa el desempeño de las probetas planas de referencia y con tratamiento a 60 minutos sin apreciarse diferencias significativas entre los valores promedios de corrosión, así mismo no es evidente el efecto del voltaje aplicado a cada muestra tratada. Sin embargo, a los 35 días de exposición en salmuera se destaca el tratamiento a 10KeV alcanzando velocidades de corrosión promedio con un 8% adicional de protección contra la corrosión.

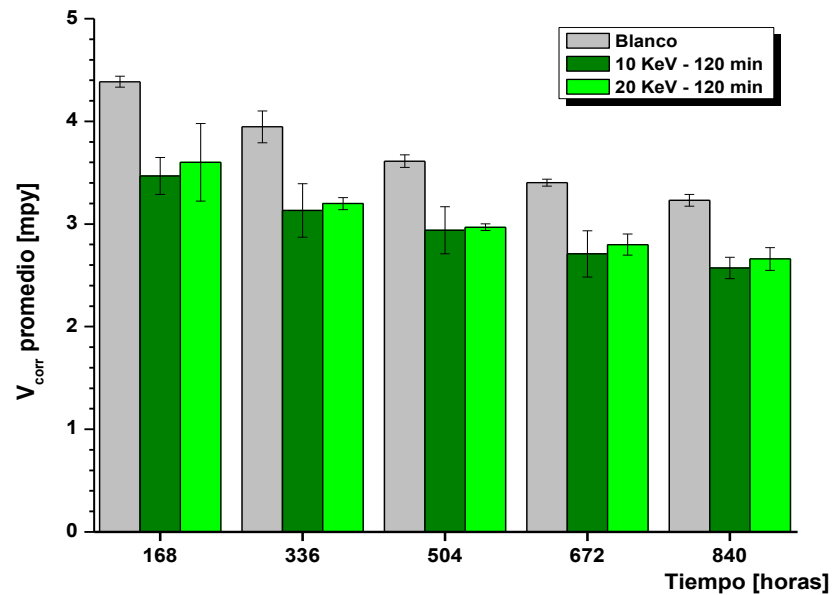
En la Figura 12 se aprecia con mayor claridad la diferencia entre los valores obtenidos en la velocidad de corrosión promedio para las probetas tratadas durante 120 minutos y el blanco. El efecto ocasionado por la duración de tratamiento y el voltaje aplicado puede atribuirse a un aumento en la dosis de iones Nitrógeno sobre la superficie del sustrato tratado, validando los cálculos obtenidos en la estimación de la dosis (Ver Tabla 4). Por otro lado la diferencia entre voltajes no es muy notoria, sin embargo se destaca nuevamente la descarga de 10keV, logrando aumentar hasta en un 33% la protección del acero al carbono frente a la corrosión.

**Figura 11.**  $V_{\text{corr}}$  promedio vs Tiempo exposición en medio salino. Probetas planas con tratamiento a 60 minutos.



En el ANEXO F se presentan los valores obtenidos en el cálculo de la velocidad de corrosión de los dos tipos de probetas durante los 35 días de exposición y las gráficas correspondientes a las probetas agujereadas cuyo desempeño es similar al descrito anteriormente para probetas planas, por lo que la geometría de los cupones es inherente al tratamiento de implantación en este estudio. De manera general se mantiene el mismo comportamiento de la velocidad de corrosión, disminuye en el tiempo tendiendo a ser constante debido a la reducción en la cinética de las reacciones electroquímicas por repasivación del material.

**Figura 12.**  $V_{\text{corr}}$  promedio vs. Tiempo exposición en medio salino. Probetas planas con tratamiento a 120 minutos.

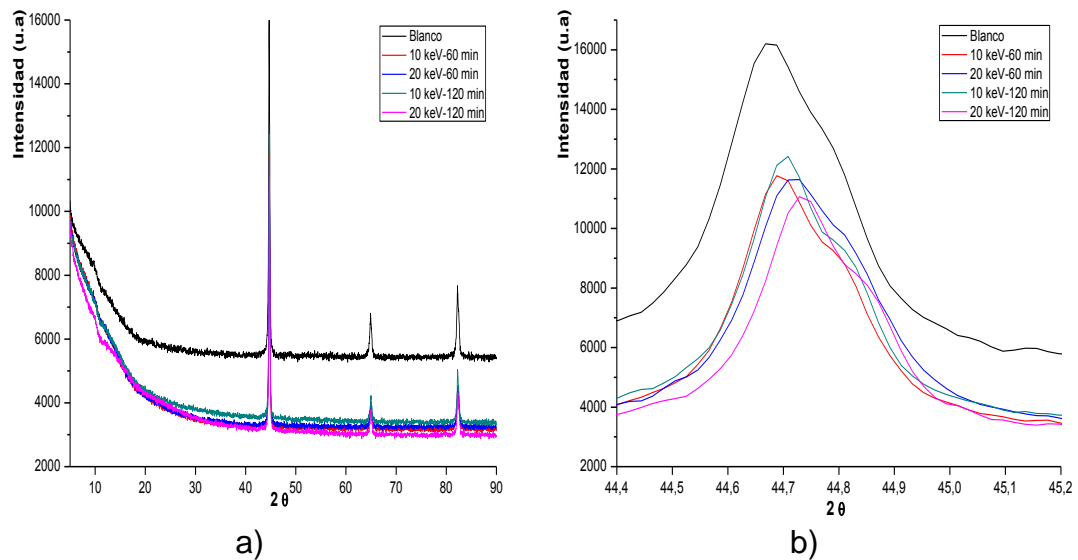


## 2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los resultados del análisis por DRX de las probetas implantadas y los productos de corrosión son presentados en las figura 13-14 (La comparación de difractogramas e identificación de fases se presentan en el ANEXO G).

Al no identificarse alguna fase o compuesto nitrurado en la superficie de los sustratos, se realizó la superposición del pico más representativo en el conjunto de difractogramas de las probetas implantadas y sin implantar (Figura 13). Se observa el efecto de implantación del nitrógeno a diferentes voltajes en la estructura del material, produciendo una disminución de planos refractados en el rango de las intensidades y la reducción de la celda unitaria en la posición 2 theta, según lo reportado por Valbuena Niño [43].

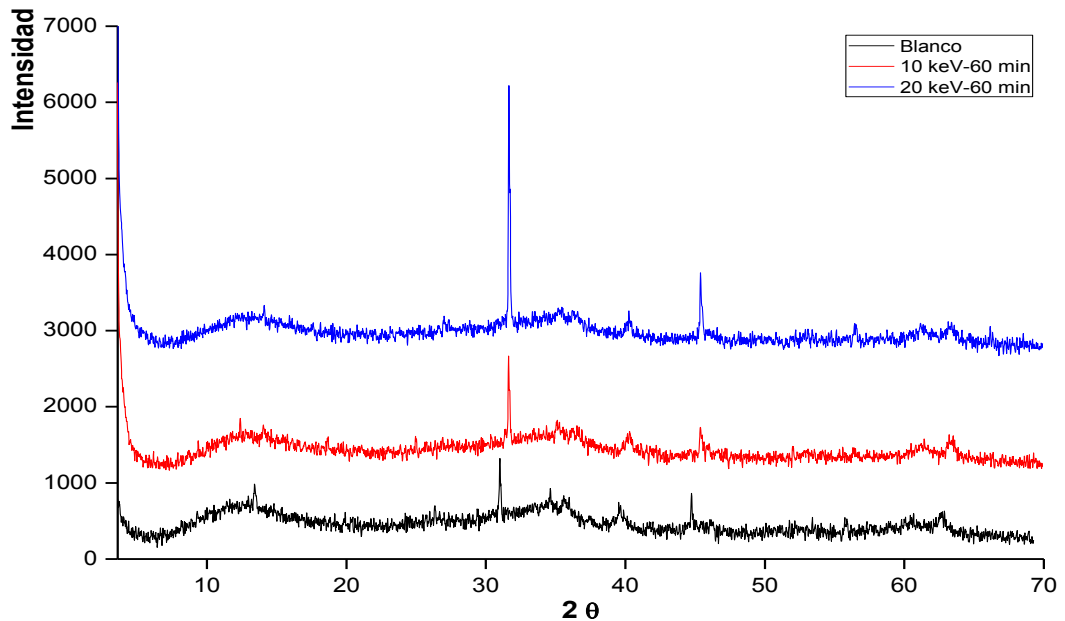
**Figura 13.** Difractograma probetas implantadas y referencia a), Superposición de espectros b).



El análisis DRX de los productos de corrosión precipitados (Ver figuras 14) en la solución electrolítica permitió identificar principalmente la presencia de compuestos como Lepidocrocita [ $\text{FeO}(\text{OH})$ ], Carburos de hierro [ $\text{Fe}_4\text{C}$ ], Cloruros de Hierro [ $\text{FeCl}_2$ ] y sodio [ $\text{NaCl}$ ]. Dichas fases se encuentran típicamente al presentarse corrosión uniforme sobre materiales ferrosos y en medios clorados.

A pesar de haber modificado la superficie del material, en las gráficas no se evidencian diferencias con respecto al sustrato sin modificar. La sensibilidad de la técnica DRX no fue suficiente para determinar la formación de algún compuesto nitrurado, debido a que dichas especies se encuentran en menor proporción o apantallado por algún otro elemento [44]. Se recomienda realizar un análisis de DRX con incidencia rasante con la finalidad de detectar dichos compuestos.

**Figura 14.** Difractograma productos de corrosión en ensayo de gravimetría por 35 días.



## 2.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER)

En las Figuras 15 y 16 son presentados los espectros Raman realizados sobre los diferentes tipos de muestras: Implantadas y expuestas a medio salino, comparados con las respectivas probetas de referencia (blanco).

El conjunto de espectros de la Figura 15 corresponden a las muestras modificadas superficialmente a las diferentes condiciones de estudio antes de exponerlas a la solución salina. Se identificaron principalmente fases de óxidos e hidróxidos de hierro tales como Lepidocrocita (L), Goetita (G), Akaganeita (A), Hematita (H) y Magnetita (M), típicos productos de corrosión uniforme en aceros al Carbono. En la tabla 7 se registran los picos más representativos de cada fase junto con los reportados en otros estudios.

Figura 15. Espectros RAMAN probetas implantadas.

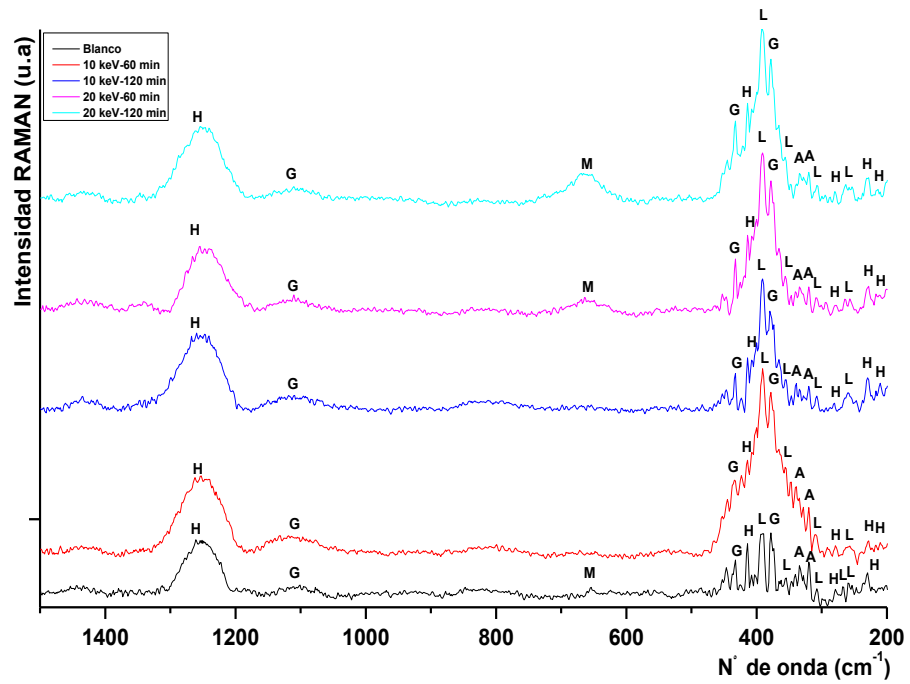
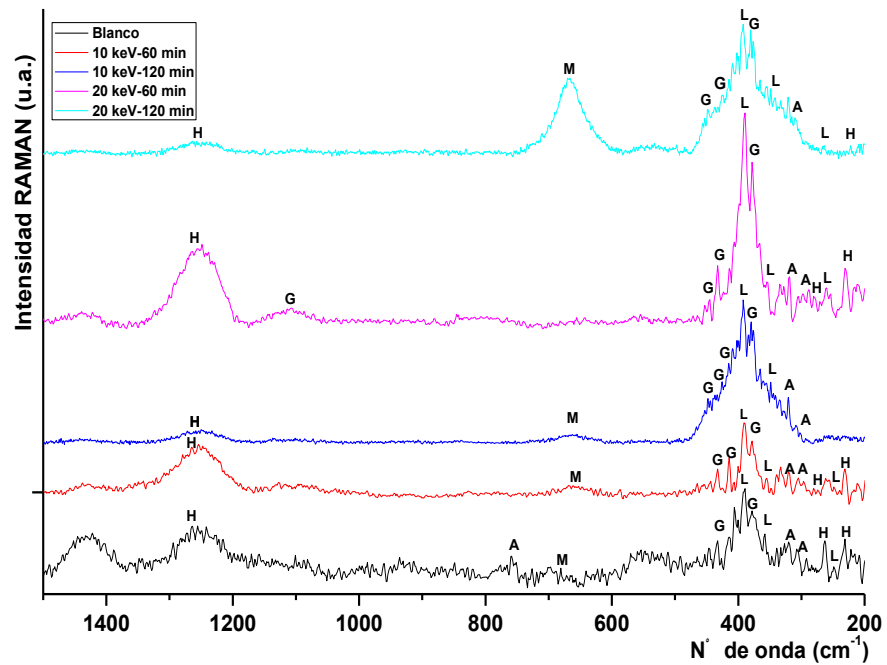


Figura 16. Espectros RAMAN productos de corrosión.



El conjunto de espectros de la Figura 16 corresponden a las probetas inmersas en solución salina durante 35 días identificando productos de corrosión u

óxidos e hidróxidos de hierro en las fases nombradas anteriormente. En la Tabla 7, se comprueba el número de onda correspondiente a cada producto de corrosión.

Adicionalmente, se observa en el espectro de la probeta implantada a 20 keV-120 min un aumento en la formación de Magnetita representado en el pico a  $660\text{ cm}^{-1}$  debido a que la exposición en el medio salino promueve la formación de este compuesto [47-49]

En todas las muestras se observaron espectros del mismo tipo por lo tanto no fue detectada ninguna influencia de la técnica implantación iónica tridimensional sobre la composición y estructura de la superficie de acero. Para realizar la identificación de las fases presentes se tuvieron en cuenta las referencias [45-52].

**Tabla 7.** Número de onda de las fases presentes en los productos de corrosión de aceros al carbono encontrados en la literatura.

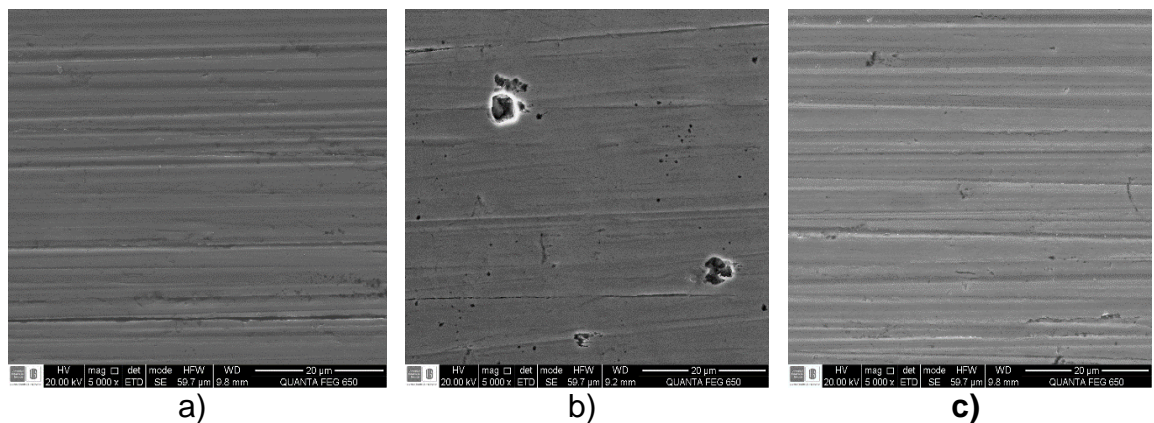
Producto de corrosion	Picos [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Referencias
<b>Hematita (<math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math>)</b>	210, 230, 270, 410, 1270.	[50],[51],[52]
<b>Magnetita (<math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math>)</b>	660-670,680.	[45],[47],[48],[52]
<b>Goetita (<math>\alpha\text{-FeOOH}</math>)</b>	380,410,420,430,1100,1120	[48],[50],[51],[52]
<b>Akaganeita (<math>\beta\text{-FeOOH}</math>)</b>	300,320,330.	[47],[49],[52]
<b>Lepidocrocita (<math>\gamma\text{-FeOOH}</math>)</b>	250,260,310,370,390.	[45],[46],[47],[48],[50],[51],[52]

## 2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

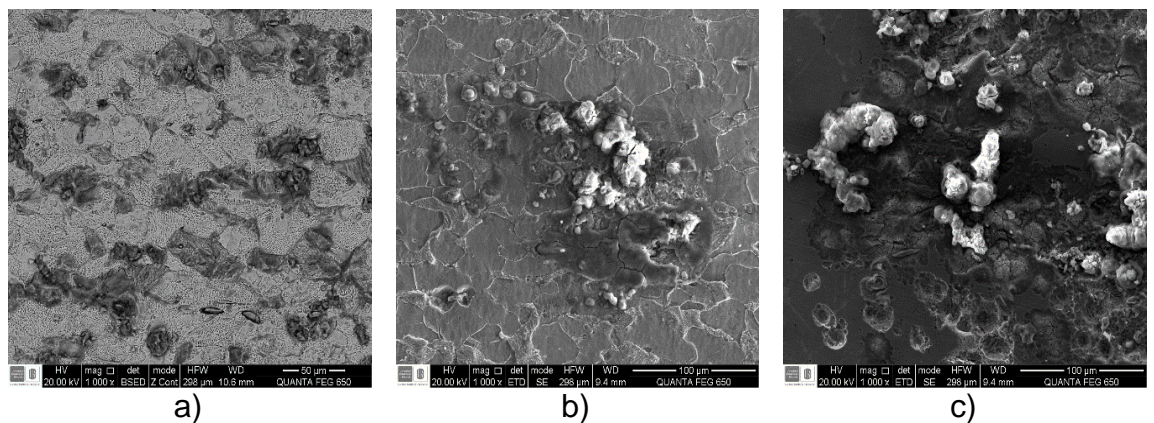
En las Figuras 17-19 se muestran los resultados obtenidos de la caracterización superficial realizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersa (EDS) en los cupones de acero al carbono. Las imágenes de la Figura 17 hacen referencia a los cupones no implantado a) e implantados b) y c) mediante 3DII sin mayores efectos

sobre la estructura del material, observándose únicamente irregularidades como agujeros de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , posiblemente debido al estado de entrega del material al presentar impurezas o compuestos sulfurados que afectaron su superficie.

**Figura 17.** Imágenes SEM probeta de referencia a) e implanta a 10keV por b) 60 y c) 120 min.

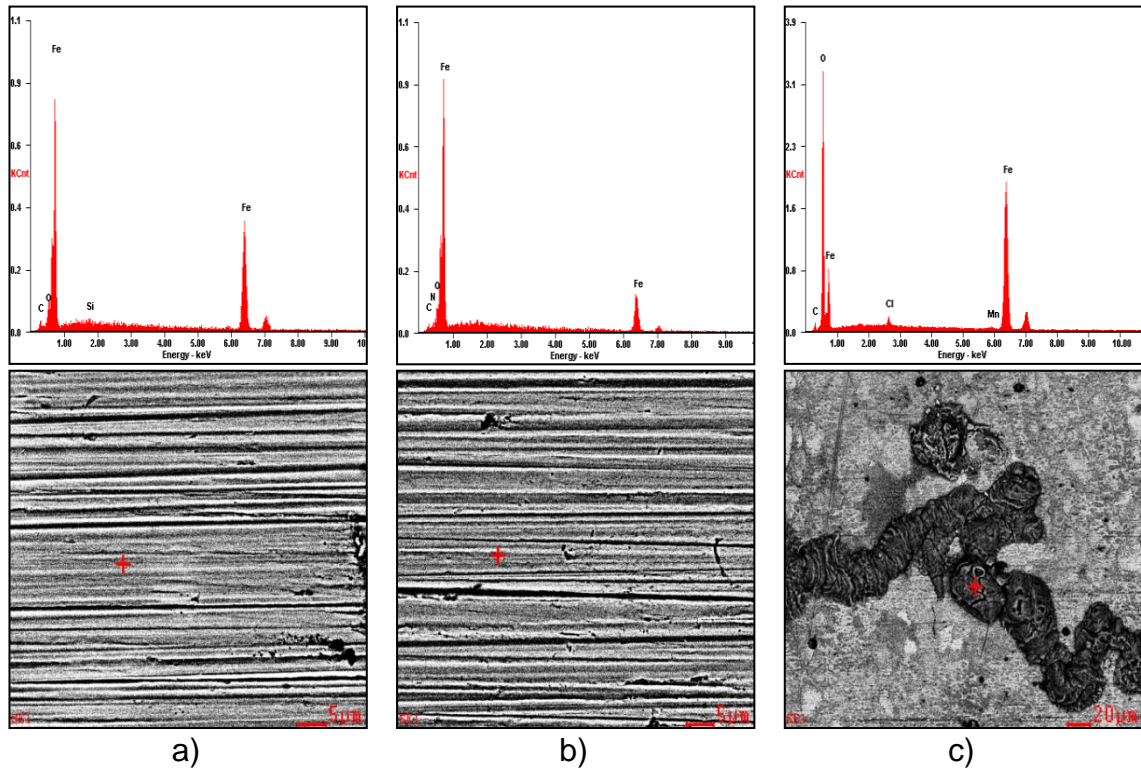


**Figura 18.** Imágenes SEM probeta de referencia a), implanta a 10keV por b) 60 y c) 120 min y expuesta a solución salina durante 35 días.



Las imágenes de la Figura 18 presentan los cupones expuestos a solución salina, identificando productos de corrosión y la disolución de las fases del material, principalmente la ferrita. Esto es debido a las reacciones electroquímicas ocurridas al estar en contacto con el medio salino.

**Figura 19.** Análisis EDS a) referencia, b) implantado a 10keV-120min y c) expuesto a solución salina.



El análisis composicional (Figura 19) detectó en la probeta de referencia los elementos típicos de un acero al carbono. En la probeta implantada se demuestra la incorporación del nitrógeno sobre la superficie del material, sin embargo este elemento es detectado a muy baja concentración comparado con los demás elementos presentes. Adicionalmente en la probeta expuesta a solución se observa un aumento en la concentración de oxígeno confirmando el deterioro ocasionado por el electrolito, responsable del incremento en los valores de velocidad de corrosión. No se detecta nitrógeno debido a su poca proporción y a que el electrolito destruyó la capa implantada, comprobando los valores obtenidos en el cálculo de la velocidad de corrosión [32].

### **3. CONCLUSIONES**

El desempeño de las probetas implantadas a 10 keV durante 120 minutos logra hasta un 33% de protección adicional frente a la corrosión en medio salino y es debido a una mayor incorporación de iones sobre la superficie, validando los resultados obtenidos en el cálculo de la dosis implantada.

El análisis de composición elemental realizado con la técnica OES, demostró un aumento en la composición de nitrógeno de las probetas implantadas observándose una correlación entre la composición de nitrógeno con el voltaje aplicado y el tiempo de tratamiento.

Los perfiles de profundidad y concentración obtenidos de la simulación en el SRIM-TRIM proporcionan una idea de la distancia recorrida por los iones al implantarse en el material, demostrando que éstos alcanzan mayor profundidad al aplicar mayores voltajes de implantación.

#### **4. RECOMENDACIONES**

Analizar el efecto de la implantación iónica tridimensional con iones de nitrógeno en otras propiedades como desgaste abrasivo, microdureza y permeación de hidrógeno.

Confirmar los valores obtenidos en el cálculo de la velocidad de corrosión mediante técnicas electroquímicas.

Verificar el efecto de la implantación iónica tridimensional mediante técnicas de caracterización con mayor sensibilidad tales como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS), espectroscopia de masas de iones secundarios (SIMS) y espectroscopia electrónica Auger (AES).

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARULANDA, José; GARCÍA, Andrés; VITOLA, José. Protection against the hot corrosion of carbon steel by thermal spraying. En: Dyna; Medellín, Marzo de 2009; vol 76; pp 251-256, no. 157.
2. CUERVO T., Joaquín; DELGADO L., Juan; HERRERA B., Francisco; ARROYAVE P., Carlos. Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia. En: Rev. Contaduría; Medellín, Septiembre de 1998; vol 33, pp 95-132.
3. OLIVEIRA, R.; VIEIRA, M.S.; UEDA, M.; TÓTH, A. Growth of ZnO nanostructures on Si by means of plasma immersion ion implantation. En: Vacuum, pp. 163-167, No 89
4. VÁZQUEZ, Alfonso; DE DAMBORENEA, Juan. La ingeniería de las superficies: Un reto para el nuevo milenio En: Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. CSIC Madrid, 2000. pp 9-14.
5. ANTICONA, A.; NEYRA, R.; CAMPOS, M. Evaluación de durezas mediante el proceso de nitruración gaseosa en aceros SAE 1045, SAE 4140, SAE 4340. En: Rev. Tecnología y Desarrollo, Enero de 2015; vol. 13, pp. 83-88, no. 1.
6. GOMES, G.F; UEDA, M.; REUTHER, H.; RICHTER E.; BELOTO, A.F. Nitrogen recoil chromium implantation into SAE 1020 steel by means of ion beam or plasma immersion ion implantation. En: Rev. Surface and coatings technology, Septiembre de 2004, pp. 275-278, no 196.
7. UEDA, M.; MELLO, C.B; BELOTO, A.F; ROSSI, J.O.; REUTHER H. Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation. En: Rev. Nucl. Instr. and Meth in Phys Res. B., Enero de 2007, pp. 710-713, no 257.

8. CAMPOS M., BLANCO L., SICRE J., TORRALBA J.M. Aceros de baja aleación y alto rendimiento. En: Revista de metalúrgica, Enero de 2008, vol 1, pp. 5-12, no 44.
9. ASTM A29M-15, Standar specification for general requirements for Steel bars, Carbon and Alloy, Hot-wrought.
10. KIRKWOOD, D. Cap.5 Aqueous corrosión: an overview En: Surface engineering casebook: Solutions to Corrosion and Wear-Related Failures, Ed. by J.S.Burnell-Gray and P.K. Datta; England, 1996.; Pp. 1-21.
11. Instituto de desarrollo urbano (IDU). Boletín técnico galvanizados; Bogotá, Diciembre de 2014.
12. ION IMPLANTATION INTO METALS PROCEEDINGS OF THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODIFICATION OF SURFACE PROPERTIES OF METALS BY ION IMPLANTATION, 23-16 June 1981, (Manchester, UK), UMIST. 374 paginas
13. V.NIÑO, E.D.; DULCE, J.; GARNICA, H.; DUGAR, Z.; PEÑA, G.; TSYGANKOV, P. Aplicación de descargas simultáneas de alto voltaje y arco eléctrico para el tratamiento superficial avanzado de metales. En ITECKNE, Julio de 2012; vol. 9, pp. 14-20, No 1.
14. MCCAFFERTY, E. Effect of ion implantation on the corrosión behavior of iron, stainless steels, and aluminum – A review. En: Corrosion (NACE international); Diciembre 2001; vol. 57, pp. 1011-1029, No 12.
15. RADJABOV, T.D. Improvment of the corrosión properties of metals by ion implantation. En: Rev. Vacuum, 1988, vol 38, pp 979-985, No 11.

16. PABON, A.; Estimación de la dosis y profundidad de iones implantados en la superficie de acero al Carbono. Tesis de grado. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y ciencia de los materiales, Agosto 2014.
17. WEGMANN, L. The historical development of ion implantation. En: Ion implantation science and technology. Yorktown Heights, New York. ZIEGLER, J.F. 1984. Pag: 3-49.
18. ANDERS, André. Metal plasm immersion ion implantation and deposition: a review. En:Rev. Surface and coatings technology 1997, pp. 158-167, No 93.
19. ANDERS, André. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. En: Rev. Surface and coatings technology, 2002, pp. 3-12, No 156.
20. CONRAD, J.R.; DODD, R.A; QIU, X. Plasma source ion implantation: A new cost-effective, non-line-of-sight technique for ion implantation of materials. En: Rev. Surface and coatings technology, Marzo de 1988, pp 927-937, No 36.
21. UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M; ROSSI, J.O; MELLO, C.B.; RITA, C.C; VIEIRA M.S. Improvement of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification. En: Surface and coatings technology, junio 2012, pp. 97-104, No. 229.
22. ALIPOUR, R.; KHANI, A.; MOHAMMADI, R.; ROSTAMI, S. The effect of formation of titanium nitride thin film on surface characteristics of titanium by nitrogen ion implantation. En: Journal of chemical research, enero 2016, vol.40, pp. 12-15.

23. DULCE, Hector J. Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo JUPITER. Tesis doctoral. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Septiembre 2002.
24. DOUGAR, V.D.; DULCE, J.; TSYGANKOV, P. High voltaje pulse discharge for ion treatment of metals. En: Rev. Sci. Instrum, Febrero de 2002, vol.73, pp. 828-830, No 2.
25. DULCE, H.J.; DOUGAR, V.D; CABRERA, C.R. Estudio mediante XPS de un acero al carbono implantado con nitrógeno por medio de descargas de alto voltaje a bajas presiones. En: Rev. Colombiana de física, 2003, vol.35, pp. 332-336.
26. VLADIMIR I.K.; TSYGANKOV P.A. The use of a high voltage discharge at low pressure for 3D ion implantation. En: Rev. Surface and coatings technology, Marzo de 1997, vol 96, pp.68-74.
27. V. NIÑO; PEÑA, D.; SALINAS, D.; CHINCHILLA, L. Modificación superficial de un acero AISI SAE 1045 mediante la implantación de iones de Nitrógeno y Titanio. En: Rev. ITECKNE, Julio 2011, vol. 8, pp. 31-36.
28. V. NIÑO; GARNICA, H.; DOUGAR, V.D, HERRERA, J.L. Determinación de la velocidad de corrosión de aceros AISI SAE 1010, 1020, 1045 implantados con iones Ti. En: Revista Tumbaga, 2012, Vol. 7, pp. 37-45.
29. V. NIÑO; DULCE, H.J; DOUGAR, V.D. Caracterización del Acero AISI 4140 implantado por iones Nitrógeno. En: Rev. Colombiana de física, 2010, vol. 42 N°3, pp. 387-392.
30. V.NIÑO, DOUGAR, V.D. Comportamiento del acero SAE 4140 implantado con iones nitrógeno en ambientes hidrogenados. En: Rev. Colombiana de física, 2006, vol. 38, pp.61-64.

31. V. NIÑO; GARNICA, H.; DOUGAR, V.D; CASTILLO, G. Behavior of AISI SAE 1020 steel implanted by Titanium and exposed to bacteria sulphate deoxidizer. En: Journal of Physics IOP Publishing, 2014 N°511.
32. GARNICA, H.; Evaluación del desempeño de superficies en acero al Carbono implantadas con iones Titanio y Nitrógeno frente a bacterias sulfato reductoras. Tesis de maestría. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Marzo 2016.
33. CASTRO, B. J.; URIBE, I.; SILVA, M.; DOUGAR, V.D. Cinética de permeación de hidrógeno en un acero implantado con iones nitrógeno. En: Rev. Colombiana de física, 2002, Vol. 34 N°1. pp. 362-365.9
34. ASTM E3-95, Standard practice for preparation of metallographic specimens.
35. ASTM G1-03(2011), Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating Corrosion test specimens.
36. VERA, F.H.; PEREZ, B.R.; DULCE, H.J.; DURAN, F.F.; NIÑO, E.D.; Estimate of the concentration of implanted ions in solid substrates using a web application. En: IOP Publishings Conferences Series 743 WPPCA, 2016.
37. ZIEGLER, J.F ; ZIEGLER, M.D.; BIRSACK J.P.; SRIM The stopping and range of ion in Matter. (2010). En: Nuclear instruments and methods in physics research, 2010.
38. TORRES, E.E.; Simulación de implantación de nitrógeno en hierro policristalina por el método de dinámica molecular. Tesis de maestría, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, 2005.

39. SILVA, M.A.; Estudio de la implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de Hidrógeno. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Junio 2004.
40. SHAMIM, M.M.; SCHEUER, J.T.; FETHERSTON, R.P; CONRAD, J.R. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source implantation. En: Journal of applied physics, 1991, vol 70, N°9, pp. 4756-4759.
41. ASTM G31 (2004), Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.
42. NACE Standard RP0775-2005, Preparationm Installation, Analysis, and interpretation of corrosion coupons in oilfield operations.
43. PEÑA, D.; FONTALVO, P.; ESTUPIÑAN, H.; NIÑO, D. VESGA, W. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones Nitrógeno. En: Dyna, Septiembre 2009, Vol. 76 N°159, pp. 43-52.
44. NIÑO, E.D.; PINTO, J.L.; DUGAR, Z.V; HENAO, J.A. Chemical characterization of 4140 steel implanted by nitrogen ions. En: IOP Publishings Conferences Series 370 LAWPP, 2011.
45. ZHANG, X.; XIAO, K.; DONG, CH.; WU, J.; XIAOGANG, LI.; HUANG, Y. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  En: Engineering Failure Analysis, 2011, Vol.18, pp. 1981-1989.
46. REFFASS, M.; SABOT, R.; JEANNING, M.; BERZIOU, C.; REFAIT Ph. Effects of  $\text{NO}_2$  ions on localised corrosion of steel in  $\text{NaHCO}_3$  +  $\text{NaCl}$  electrolytes. En: Electrochimica Acta, 2007, vol.53, pp. 7599-7606.

47. SURNAM, B.Y.R.; CHUI, C-W.; XIAO, H.; LIANG , H.. Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy En: Revista MATERIA, 2016, vol.21 N°1, pp.157-168
48. ALCANTARA, J.; CHICO, B.; SIMANCAS, J.; DÍAZ, D.; MORCILLO, M. An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres. En: Materials Characterization, 2016, vol. 118, pp. 65-78.
49. DE LA FUENTE, D.; ALCANTARA, J.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; JIMENEZ, J.A.; MORCILLO, M. Characterization of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. En: Corrosion science, 2016, ,pp. 253-264.
50. FRAGA, A.; KLUNK, M.A; DE OLIVEIRA, A.A; FURTADO, G.G.; KNORNSCHILD, G.; PINHEIRO, L.D. Soil Corrosion of the AISI1020 Steel Buried Near Electrical Power Transmission Line Towers En: Materials Research, 2014, vol. 17 N°6, pp. 1637-1643.
51. CRIADO, M.; MARTÍNEZ, S.; BASTIDAS, J.M. A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides. En: Construction and building materials, 2015, N°96, pp. 383-390.
52. SEI, J.; COOK, D.C.; TOWNSEND H.E. Characterization of iron oxide commonly formed as corrosion products on Steel.

## BIBLIOGRAFÍA

ALCANTARA, J.; CHICO, B.; SIMANCAS, J.; DÍAZ, D.; MORCILLO, M. An attempt to classify the morphologies presented by different rust phases formed during the exposure of carbon steel to marine atmospheres. En: *Materials Characterization*, 2016, vol. 118, pp. 65-78.

ALIPOUR, R.; KHANI, A.; MOHAMMADI, R.; ROSTAMI, S. The effect of formation of titanium nitride thin film on surface characteristics of titanium by nitrogen ion implantation. En: *Journal of chemical research*, enero 2016, vol.40, pp. 12-15.

ANDERS, André. From plasma immersion ion implantation to deposition: a historical perspective on principles and trends. En: *Rev. Surface and coatings technology*, 2002, pp. 3-12, No 156.

ANDERS, André. Metal plasm immersion ion implantation and deposition: a review. En: *Rev. Surface and coatings technology* 1997, pp. 158-167, No 93.

ANTICONA, A.; NEYRA, R.; CAMPOS, M. Evaluación de durezas mediante el proceso de nitruración gaseosa en aceros SAE 1045, SAE 4140, SAE 4340. En: *Rev. Tecnología y Desarrollo*, Enero de 2015; vol. 13, pp. 83-88, no. 1.

American Society for Testing and Material. ASTM Designation: A29M-15, Standar specification for general requirements for Steel bars, Carbon and Alloy, Hot-wrought.

American Society for Testing and Material. ASTM Designation: E3-95, Standard practice for preparation of metallographic specimens.

American Society for Testing and Material. ASTM Designation: G1-03(2011), Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating Corrosion test specimens.

American Society for Testing and Material. ASTM Designation: G31 (2004), Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.

CAMPOS M., BLANCO L., SICRE J., TORRALBA J.M. Aceros de baja aleación y alto rendimiento. En: Revista de metalúrgica, Enero de 2008, vol 1, pp. 5-12, no 44.

CASTRO, B. J.; URIBE, I.; SILVA, M.; DOUGAR, V.D. Cinética de permeación de hidrógeno en un acero implantado con iones nitrógeno. En: Rev. Colombiana de física, 2002, Vol. 34 N°1. pp. 362-365.9.

CONRAD, J.R.; DODD, R.A; QIU, X. Plasma source ion implantation: A new cost-effective, non-line-of-sight technique for ion implantation of materials. En: Rev. Surface and coatings technology, Marzo de 1988, pp 927-937, No 36.

CRIADO, M.; MARTÍNEZ, S.; BASTIDAS, J.M. A Raman spectroscopy study of steel corrosion products in activated fly ash mortar containing chlorides. En: Construction and building materials, 2015, N°96, pp. 383-390.

CUERVO T., Joaquín; DELGADO L., Juan; HERRERA B., Francisco; ARROYAVE P., Carlos. Indicadores de los costos de la corrosión en Colombia. En: Rev. Contaduría; Medellín, Septiembre de 1998; vol 33, pp 95-132.

DE LA FUENTE, D.; ALCANTARA, J.; CHICO, B.; DÍAZ, I.; JIMENEZ, J.A.; MORCILLO, M. Characterization of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques. En: Corrosion science, 2016, ,pp. 253-264.

DOUGAR, V.D.; DULCE, J.; TSYGANKOV, P. High voltage pulse discharge for ion treatment of metals. En: Rev. Sci. Instrum, Febrero de 2002, vol.73, pp. 828-830, No 2.

DULCE, H.J.; DOUGAR, V.D; CABRERA, C.R. Estudio mediante XPS de un acero al carbono implantado con nitrógeno por medio de descargas de alto voltaje a bajas presiones. En: Rev. Colombiana de física, 2003, vol.35, pp. 332-336.

DULCE, Hector J. Implantación iónica tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo JUPITER. Tesis doctoral. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Septiembre 2002.

FRAGA, A.; KLUNK, M.A; DE OLIVEIRA, A.A; FURTADO, G.G.; KNORNSCHILD, G.; PINHEIRO, L.D. Soil Corrosion of the AISI1020 Steel Buried Near Electrical Power Transmission Line Towers En: Materials Research, 2014, vol. 17 N°6, pp. 1637-1643.

GARNICA, H.; Evaluación del desempeño de superficies en acero al Carbono implantadas con iones Titanio y Nitrógeno frente a bacterias sulfato reductoras. Tesis de maestría. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Marzo 2016.

GOMES, G.F; UEDA, M.; REUTHER, H.; RICHTER E.; BELOTO, A.F. Nitrogen recoil chromium implantation into SAE 1020 steel by means of ion beam or plasma immersion ion implantation. En: Rev. Surface and coatings technology, Septiembre de 2004, pp. 275-278, no 196.

Instituto de desarrollo urbano (IDU). Boletín técnico galvanizados; Bogotá, Diciembre de 2014.

ION IMPLANTATION INTO METALS PROCEEDINGS OF THE 3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON MODIFICATION OF SURFACE

PROPERTIES OF METALS BY ION IMPLANTATION, 23-16 June 1981, (Manchester, UK), UMIST. 374 paginas.

KIRKWOOD, D. Cap.5 Aqueous corrosión: an overview En: Surface engineering casebook: Solutions to Corrosion and Wear-Related Failures, Ed. by J.S.Burnell-Gray and P.K. Datta; England, 1996.; Pp. 1-21.

MARULANDA, José; GARCÍA, Andrés; VITOLA, José. Protection against the hot corrosión of carbon steel by termal spraying. En: Dyna; Medellín, Marzo de 2009; vol 76; pp 251-256, no. 157.

MCCAFFERTY, E. Effect of ion implantation on the corrosión behavior of iron, stainless steels, and aluminum – A review. En: Corrosion (NACE international); Diciembre 2001; vol. 57, pp. 1011-1029, No 12.

National Association of Corrosion Engineers. NACE Designation: Standard RP0775-2005, Preparationm Installation, Analysis, and interpretation of corrosión coupons in oilfield operations.

NIÑO, E.D.; PINTO, J.L.; DUGAR, Z.V; HENAO, J.A. Chemical characterization of 4140 steel implanted by nitrogen ions. En: IOP Publishings Conferences Series 370 LAWPP, 2011.

OLIVEIRA, R.; VIEIRA, M.S.; UEDA, M.; TÓTH, A. Growth of ZnO nanostructures on Si by means of plasma immersion ion implantation. En: Vacuum, pp. 163-167, No 89.

PABON, A.; Estimación de la dosis y profundidad de iones implantados en la superficie de acero al Carbono. Tesis de grado. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalurgica y ciencia de los materiales, Agosto 2014.

PEÑA, D.; FONTALVO, P.; ESTUPIÑAN, H.; NIÑO, D. VESGA, W. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones Nitrógeno. En: Dyna, Septiembre 2009, Vol. 76 N°159, pp. 43-52.

RADJABOV, T.D. Improvement of the corrosion properties of metals by ion implantation. En: Rev. Vacuum, 1988, vol 38, pp 979-985, No 11.

REFFASS, M.; SABOT, R.; JEANNING, M.; BERZIOU, C.; REFAIT Ph. Effects of NO<sub>2</sub> ions on localised corrosion of steel in NaHCO<sub>3</sub> + NaCl electrolytes. En: Electrochimica Acta, 2007, vol.53, pp. 7599-7606.

SEI, J.; COOK, D.C.; TOWNSEND H.E. Characterization of iron oxide commonly formed as corrosion products on Steel.

SHAMIM, M.M.; SCHEUER, J.T.; FETHERSTON, R.P; CONRAD, J.R. Measurement of electron emission due to energetic ion bombardment in plasma source implantation. En: Journal of applied physics, 1991, vol 70, N°9, pp. 4756-4759.

SILVA, M.A.; Estudio de la implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de Hidrógeno. Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, Junio 2004.

SURNAM, B.Y.R.; CHUI, C-W.; XIAO, H.; LIANG , H.. Investigating atmospheric corrosion behavior of carbon steel in coastal regions of Mauritius using Raman Spectroscopy En: Revista MATERIA, 2016, vol.21 N°1, pp.157-168.

TORRES, E.E.; Simulación de implantación de nitrógeno en hierro policristalina por el método de dinámica molecular. Tesis de maestría, Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander, Escuela de física, 2005.

UEDA, M.; MELLO, C.B; BELOTO, A.F; ROSSI, J.O.; REUTHER H. Enhancement of surface properties of SAE 1020 by chromium plasma immersion recoil implantation. En: Rev. Nucl. Instr. and Meth in Phys Res. B., Enero de 2007, pp. 710-713, no 257.

UEDA, M.; OLIVEIRA, R.M; ROSSI, J.O; MELLO, C.B.; RITA, C.C; VIEIRA M.S. Improvement of plasma immersion ion implantation (PIII) and deposition (PIII&D) processing for materials surface modification. En: Surface and coatings technology, junio 2012, pp. 97-104, No. 229.

V. NIÑO; DULCE, H.J; DOUGAR, V.D. Caracterización del Acero AISI 4140 implantado por iones Nitrógeno. En: Rev. Colombiana de física, 2010, vol. 42 N°3, pp. 387-392.

V. NIÑO; GARNICA, H.; DOUGAR, V.D, HERRERA, J.L. Determinación de la velocidad de corrosión de aceros AISI SAE 1010, 1020, 1045 implantados con iones Ti. En: Revista Tumbaga, 2012, Vol. 7, pp. 37-45.

V. NIÑO; GARNICA, H.; DOUGAR, V.D; CASTILLO, G. Behavior of AISI SAE 1020 steel implanted by Titanium and exposed to bacteria sulphate deoxidizer. En: Journal of Physics IOP Publishing, 2014 N°511.

V. NIÑO; PEÑA, D.; SALINAS, D.; CHINCHILLA, L. Modificación superficial de un acero AISI SAE 1045 mediante la implantación de iones de Nitrógeno y Titanio. En: Rev. ITECKNE, Julio 2011, vol. 8, pp. 31-36.

V.NIÑO, DOUGAR, V.D. Comportamiento del acero SAE 4140 implantado con iones nitrógeno en ambientes hidrogenados. En: Rev. Colombiana de física, 2006, vol. 38, pp.61-64.

V.NIÑO, E.D.; DULCE, J.; GARNICA, H.; DUGAR, Z.; PEÑA, G.; TSYGANKOV, P. Aplicación de descargas simultáneas de alto voltaje y arco eléctrico para el tratamiento superficial avanzado de metales. En ITECKNE, Julio de 2012; vol. 9, pp. 14-20, No 1.

VÁZQUEZ, Alfonso; DE DAMBORENEA, Juan. La ingeniería de las superficies: Un reto para el nuevo milenio En: Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. CSIC Madrid, 2000. pp 9-14.

VERA, F,H.; PEREZ, B.R.; DULCE, H.J.; DURAN, F.F.; NIÑO, E.D.; Estimate of the concentration of implanted ions in solid substrates using a web application. En: IOP Publishings Conferences Series 743 WPPCA, 2016.

VLADIMIR I.K.; TSYGANKOV P.A. The use of a high voltage discharge at low pressure for 3D ion implantation. En: Rev. Surface and coatings technology, Marzo de 1997, vol 96, pp.68-74.

WEGMANN, L. The historical development of ion implantation. En: Ion implantation science and technology. Yorktown Heights, New York. ZIEGLER, J.F. 1984. Pag: 3-49.

ZHANG, X.; XIAO, K.; DONG, CH.; WU, J.; XIAOGANG, LI.; HUANG, Y. In situ Raman spectroscopy study of corrosion products on the surface of carbon steel in solution containing  $\text{Cl}^-$  y  $\text{SO}_4^{-2}$  En: Engineering Failure Analysis, 2011, Vol.18, pp. 1981-1989.

ZIEGLER, J.F ; ZIEGLER, M.D.; BIRSACK J.P.; SRIM The stopping and range of ion in Matter. (2010). En: Nuclear instruments and methods in physics research, 2010.

## ANEXOS

### ANEXO A. Fenomenología de la implantación iónica.

La noción básica del proceso de implantación iónica consiste en que los iones, extraídos de una fuente o presentes en un volumen de control, sean dirigidos hacia un blanco sólido con la suficiente energía para penetrar la superficie y permitir el desplazamiento de las partículas sobre las regiones circundante a ésta, experimentando a su vez diversos fenómenos durante su recorrido.

Una vez reconocidos los primeros estudios de modificación superficial por haces iónicos de alta energía, es necesario identificar y analizar los procesos de interacción entre las partículas aceleradas y el material bombardeado ya que el mecanismo de fortalecimiento de este es complejo y depende de diferentes factores como:

- ✓ El tipo de especie o ión a implantar
- ✓ Energía suministrada
- ✓ Dosis implantada
- ✓ Composición química del material bombardeado
- ✓ Tiempo de tratamiento
- ✓ Temperatura[23]

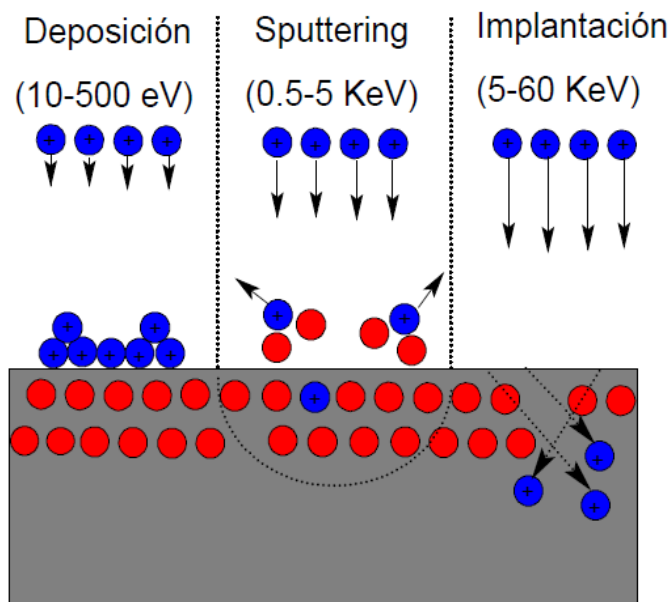
Dependiendo de la energía producida por la descarga de alto voltaje, pueden dar lugar uno o tres procesos diferentes (Figura A1):

- ✓ Deposición: En este tipo de proceso donde la energía suministrada alcanza decenas de electronvoltios predomina la deposición de iones en la superficie, formándose un recubrimiento o película delgada.
- ✓ Sputtering: Sí se aumenta la energía hasta algunas centenas de electronvoltios se destaca un proceso de sputtering o “chisporroteo” sobre la superficie, dicho fenómeno es útil para limpieza superficial

(utilizando gases nobles o compuestos inertes) o para evaporar materiales en procesos de recubrimientos.

- ✓ Implantación iónica: A energías mayores (del orden de Kilo-electronvoltios a Mega-electronvoltios) los iones son penetrados dentro del sustrato o superficie sólida, incrustándose a una profundidad de varias capas atómicas.

**FIGURA A1.** Fenómenos existentes según la magnitud del potencial de aceleración.



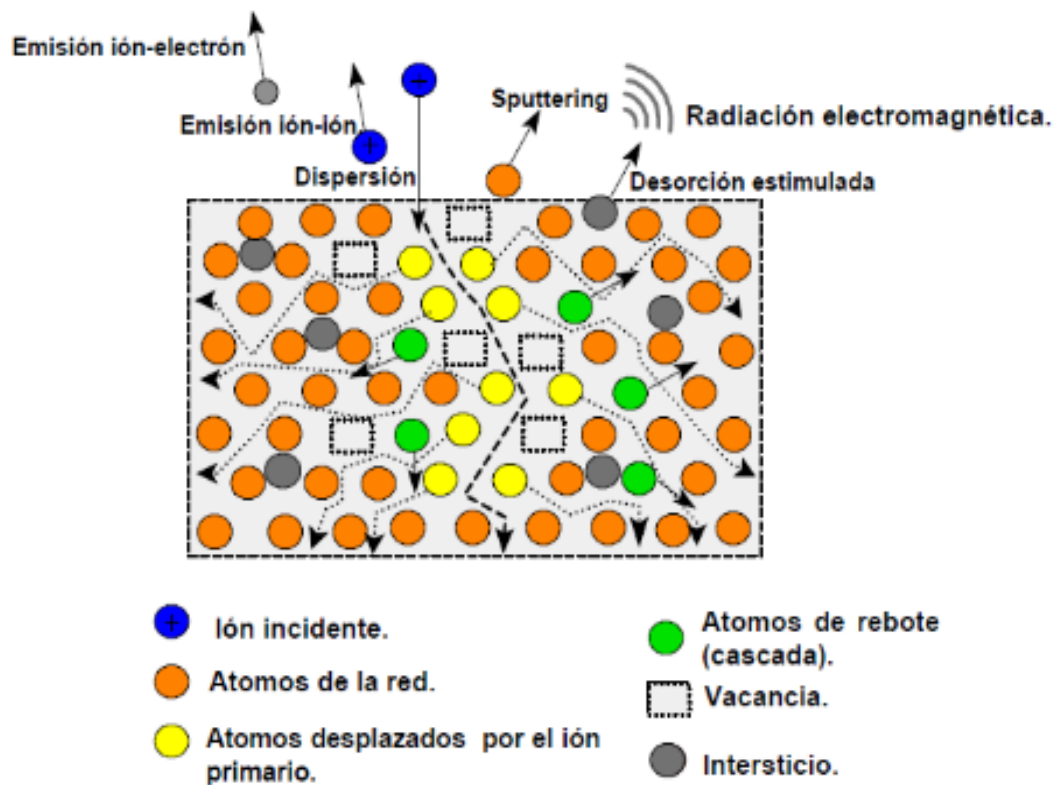
Fuente: J.Dulcé [23]

Al penetrar el ion la superficie del material unas cuantas capas atómicas y, de la interacción con otros átomos y moléculas dentro del mismo, éste va cediendo energía y por ende induce y estimula la ocurrencia de procesos a nivel nanoestructural como: Crecimiento y traslación de dislocaciones, formación de nuevos compuestos químicos, destrucciones de composiciones originales y de la red cristalina, difusión estimulada por radiación, entre otros. En la actualidad no se presenta un estudio completo y detallado donde se

defina la totalidad del proceso de modificación superficial por un haz iónico, pero algunos se recrean a en la Figura A2).

Adicionalmente y como resultado de dicha interacción se generan procesos que producen fortalecimiento de los metales, destacándose fenómenos cómo: Creación de composiciones químicas, defectos por radiación de la red cristalina, formación de capas subsuperficiales que provocan la tensión-compresión-extensión de la superficie del material, entre otros.

**FIGURA A2.** Procesos durante la implantación iónica.



Fuente: J.Dulcé [23]

## ANEXO B. Dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor.)

El dispositivo JUPITER (Figura B1) es presentado como una nueva tecnología para la implantación iónica tridimensional mediante descargas de pulsadas de alto voltaje activada a bajas presiones ( $10^{-4}$  Pa), elaborada especialmente para el tratamiento superficial de muestras sólidas.

**Figura B1.** Dispositivo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Implantation technologies Experimental Reactor) y sus módulos.



Este reactor está compuesto por cinco módulos básicos:

- 1. Cámara de descarga:** Fabricada en acero inoxidable y de forma semicilíndrica es el volumen de control de la descarga. En su interior se ubican las muestras a tratar en la región de caída catódica, una vez allí se van a comportar como cátodo, mientras que las paredes de la cámara funcionan como ánodo. Cabe resaltar que tanto ánodo como cátodo están aislados

eléctricamente mediante un cerámico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apropiado para el funcionamiento en alto vacío. La estructura de la cámara permite añadir otros tipos de accesorios para procesos alternativos como magnetrones, dispositivos de arco y otros equipos diagnósticos.

**2. Sistema de Vacío:** Comprende un sistema de tuberías, válvulas, manómetros y, bombas mecánica y turbomolecular; garantizando una elevada estabilidad en el nivel de presión de la cámara de descarga logrando obtener presiones en un rango de operación de  $10^{-2}$ - $10^{-4}$  Pa apropiado para cumplir con las exigencias que requiere el diseño y montaje del equipo.

**3. Sistema de alto voltaje:** Consiste en una fuente eléctrica cuya función principal es la generación de un pulso de alto voltaje negativo de forma cercana a la rectangular, frecuencias de repetición establecidas en un rango de 1-60 Hz y duración de pulso entre 80 y 2500  $\mu\text{s}$ , con el objetivo de generar un flujo de iones casi monoenergético sobre la región de caída catódica dentro de la cámara de descarga.

**4. Sistema de control y monitoreo:** Consta de un osciloscopio Figura B2 a) desde donde se observa el estado de la descarga y de un panel de control Figura B2 b) y c), desde donde se manipulan los módulos de:

- ✓ Alimentación eléctrica: Permite el encendido y apagado del dispositivo y el sistema de vacío
- ✓ Sistema de operación de vacío: Determina las condiciones de presión en las que se encuentra la cámara y donde se verifica el estado de las bombas mecánica y turbomolecular.
- ✓ Parámetros de descarga: Permite ajustar el voltaje suministrado, la frecuencia y duración del pulso, y además con ayuda de un osciloscopio externo se monitorea el estado y la forma de dicho pulso.

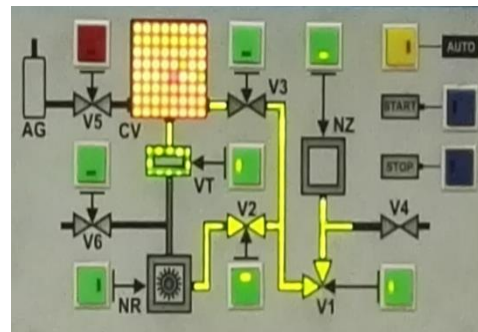
- ✓ Suministro de gas de trabajo: Regulado por un dosificador piezo-eléctrico y mediante la acción de una perilla giratoria se controla el flujo de gas de trabajo.

**5. Sistema de arco eléctrico:** Accesorio acoplado que permite descargas de arco eléctrico logrando operar de manera simultánea con las de alto voltaje a bajas presiones. Mediante éste dispositivo es posible la implantación de especies metálicas sobre la región de caída catódica.

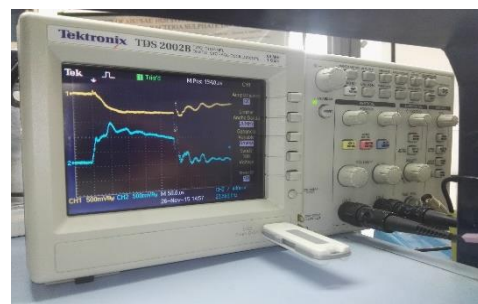
**Figura B2.** a) Panel de control: Bloque Azul: Alimentación eléctrica; Rojo: Sistemas de operación en vacío; Verde: Control de parámetros de descarga; Amarillo: suministro de gas. b) Monitoreo estado de sistema de vacío. c) Osciloscopio Tektronix: Monitoreo estado de la descarga.



a)



b)



c)

## ANEXO C. Estimación de dosis mediante aplicativo Web

**Figura C1.** Estimación de dosis prueba 10 keV-60 min.



**Figura C2.** Estimación de dosis prueba 10 keV-120 min.

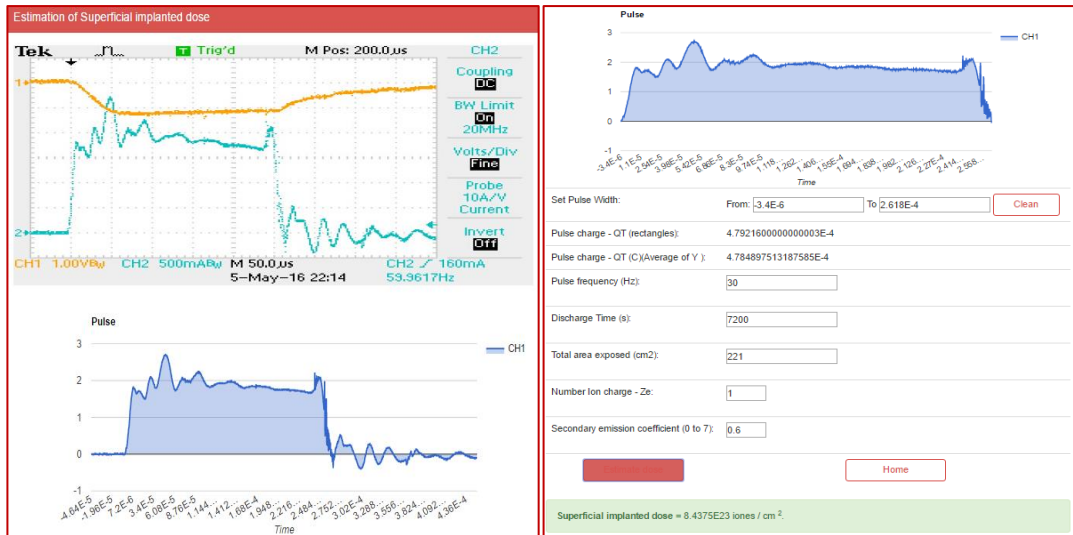


Figura C3. Estimación de dosis prueba 20 keV-60 min.



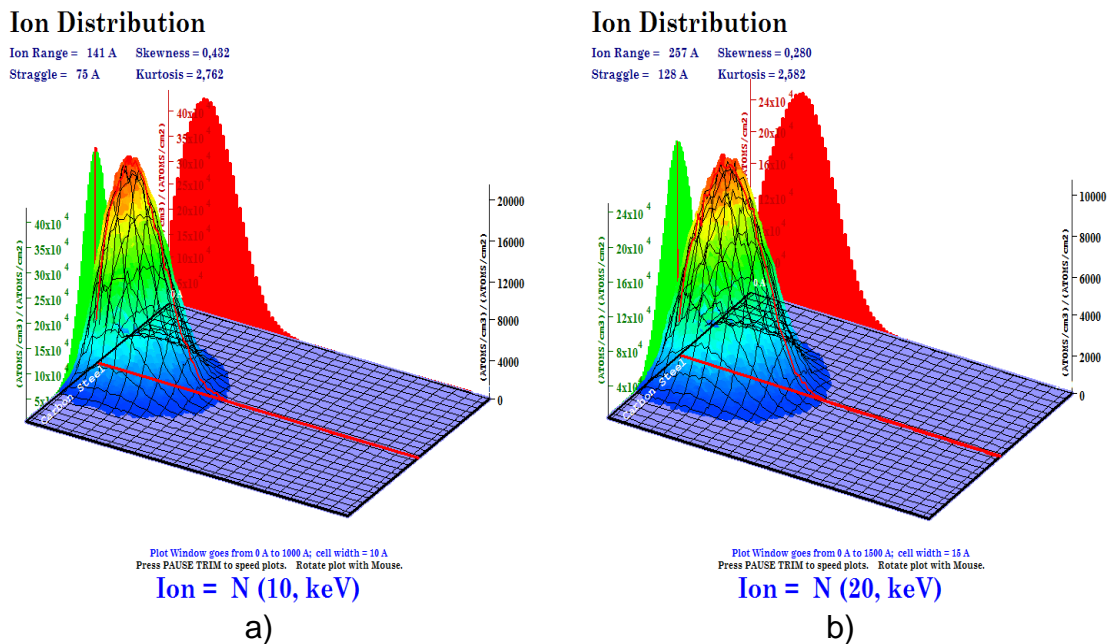
Figura C4. Estimación dosis prueba a 20 keV-60 min.



## ANEXO D. Resultados de simulación software SRIM-TRIM.

El software SRIM-TRIM (Stopping Range Ion on Materr – TRansport of Ion on Matter) desarrollado por Ziegler *et al.* [38]. Consiste en un software de cálculo rápido que reproduce el fenómeno de implantación iónica sobre materiales policristalinos teniendo cuenta aspectos tales como el tipo de estructura (amorfa, cristalina), dosis, ángulo y, energía de implantación, entre otros. El código TRIM sigue la trayectoria de un amplio número de iones individuales sobre un blanco. Se fundamenta en el concepto de recorrido libre medio para la generación de partículas (iones) aleatorias que colisionan con átomos (blanco). El cálculo de pérdidas electrónicas (frenado electrónico y nuclear) se realiza mediante funciones ajustadas a datos experimentales [39]. Así mismo el SRIM es un paquete del software que permite principalmente simular la detección y rango de penetración de iones en el material, creación de vacancias debido al desplazamiento de los átomos, el efecto ocasionado por sputtering durante la interacción, entre otros [35]

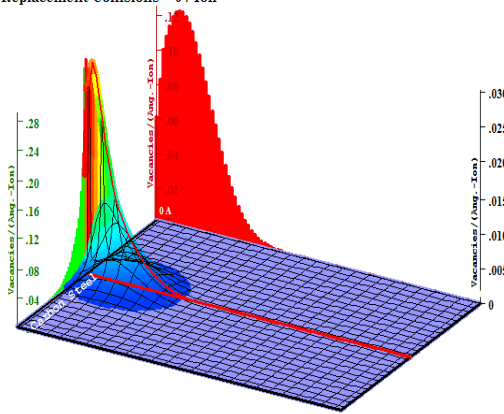
**Figura D1.** Distribución 3D de iones nitrógeno implantados a) 10keV, y b) 20keV



**Figura D2.** Formación de vacancias en acero al Carbono a a) 10keV y b) 20keV

**Target Vacancies**

Total Displacements = 85 / Ion  
 Total Vacancies = 85 / Ion  
 Replacement Collisions = 0 / Ion



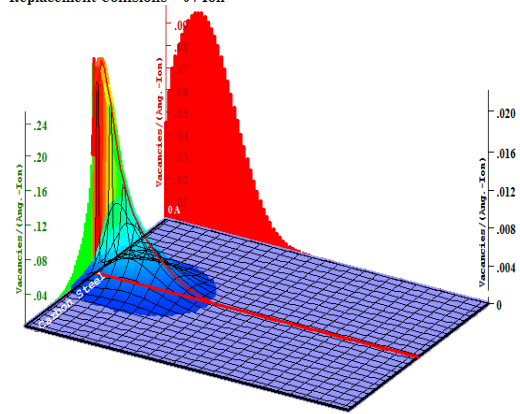
Plot Window goes from 0 A to 1000 A; cell width = 10 A  
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

**Ion = N (10, keV)**

a)

**Target Vacancies**

Total Displacements = 152 / Ion  
 Total Vacancies = 152 / Ion  
 Replacement Collisions = 0 / Ion



Plot Window goes from 0 A to 1500 A; cell width = 15 A  
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

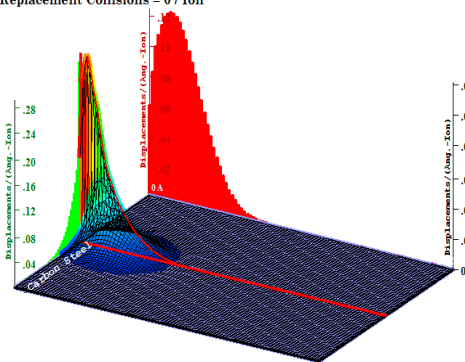
**Ion = N (20, keV)**

b)

**Figura D3.** Desplazamiento de atomos en un acero al Carbono implantando iones nitrógeno a a) 10 keV y b) 20 keV

**Total Displacements**

Total Displacements = 85 / Ion  
 Total Vacancies = 85 / Ion  
 Replacement Collisions = 0 / Ion



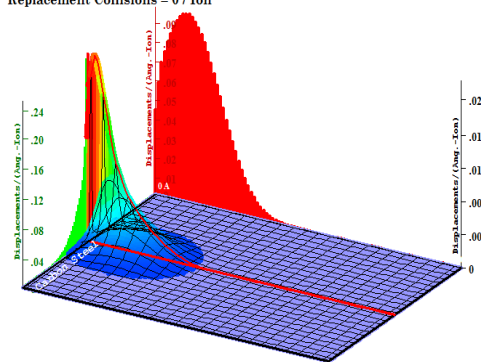
Plot Window goes from 0 A to 1000 A; cell width = 10 A  
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

**Ion = N (10, keV)**

a)

**Total Displacements**

Total Displacements = 152 / Ion  
 Total Vacancies = 152 / Ion  
 Replacement Collisions = 0 / Ion



Plot Window goes from 0 A to 1500 A; cell width = 15 A  
 Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

**Ion = N (20, keV)**

b)

## ANEXO E. Resultados espectroscopia de emisión óptica.

Se presentan los resultados en detalle del análisis elemental obtenido por la técnica de espectroscopia de chispa o arco eléctrico.

**Figura E1.** Análisis elemental probeta de referencia.

6/23/2016 2:59:30 PM

### RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.190	0.279	0.744	0.021	<0.150	0.132	<0.010	0.039	0.096	<0.0050
2.	0.171	0.275	0.758	0.020	<0.150	0.134	<0.010	0.041	0.098	<0.0050
<b>Ø</b>	<b>0.180</b>	<b>0.277</b>	<b>0.751</b>	<b>0.021</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>0.133</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.040</b>	<b>0.097</b>	<b>&lt;0.0050</b>
$\sigma$	0.013	0.0028	0.0099	0.0010		0.0014		0.0014	0.0014	
$\nu$	7.222	1.011	1.318	4.762		1.053		3.500	1.443	
	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0067	<0.0010	0.024	<0.0	0.0051	<0.0050	0.021	<0.0010	<0.010	0.011
2.	0.0068	<0.0010	0.029	<0.0	<0.0050	<0.0050	0.028	<0.0010	<0.010	0.011
<b>Ø</b>	<b>0.0067</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.027</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0051</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.025</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.011</b>
$\sigma$	0.00010		0.0036		0.00010		0.0050			
$\nu$	1.493		13.33		1.961		20.00			
	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1.	0.0065	<0.030	<0.0010	<0.0050	0.012	>0.036	0.0023	<0.0050	98.16	
2.	0.0066	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0028	<0.0050	98.16	
<b>Ø</b>	<b>0.0066</b>	<b>&lt;0.030</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.011</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.0026</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>98.16</b>	
$\sigma$	0.00010				0.0014		0.00036			
$\nu$	1.515				12.73		13.85			

**Figura E2.** Análisis elemental probeta implantada a 10keV a) 60min.y b) 120min

6/23/2016 3:01:59 PM

**RESULTADOS DE ANALISIS**

Sample Identification										
SampleNo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.193	0.274	0.745	0.020	<0.150	0.132	<0.010	0.039	0.096	<0.0050
2.	0.173	0.272	0.753	0.019	<0.150	0.133	<0.010	0.040	0.098	<0.0050
<b>Ø</b>	<b>0.183</b>	<b>0.273</b>	<b>0.749</b>	<b>0.020</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>0.133</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.040</b>	<b>0.097</b>	<b>&lt;0.0050</b>
$\sigma$	0.014	0.0014	0.0057	0.0010		0.0010		0.0010	0.0014	
$\nu$	7.650	0.513	0.761	5.000		0.752		2.500	1.443	

	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0067	<0.0010	0.027	<0.0	<0.0050	0.0058	0.031	<0.0010	<0.010	0.010
2.	0.0064	<0.0010	0.028	<0.0	<0.0050	0.0057	0.040	<0.0010	<0.010	<0.010
<b>Ø</b>	<b>0.0066</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.028</b>	<b>0.0</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.0057</b>	<b>0.036</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>&lt;0.010</b>
$\sigma$	0.00022		0.0010			0.00010	0.0064			
$\nu$	3.333		3.571			1.754	17.78			

	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0064	<0.030	<0.0010	<0.0050	0.011	>0.036	0.0024	<0.0050	98.16
2.	0.0063	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0027	<0.0050	98.17
<b>Ø</b>	<b>0.0063</b>	<b>&lt;0.030</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.0026</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>98.16</b>
$\sigma$	0.00010				0.00100		0.00022		0.010
$\nu$	1.587				10.00		8.462		0.010

a)

6/23/2016 3:08:35 PM

**RESULTADOS DE ANALISIS**

Sample Identification										
SampleNo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.189	0.273	0.751	0.021	<0.150	0.133	<0.010	0.039	0.096	<0.0050
2.	0.173	0.267	0.768	0.021	<0.150	0.135	<0.010	0.041	0.099	<0.0050
<b>Ø</b>	<b>0.181</b>	<b>0.270</b>	<b>0.760</b>	<b>0.021</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>0.134</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.040</b>	<b>0.098</b>	<b>&lt;0.0050</b>
$\sigma$	0.011	0.0042	0.012			0.0014		0.0014	0.0022	
$\nu$	6.077	1.556	1.579			1.045		3.500	2.245	

	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0073	<0.0010	0.031	<0.0	0.0051	<0.0050	0.036	<0.0010	<0.010	0.012
2.	0.0072	<0.0010	0.032	<0.0	<0.0050	<0.0050	0.064	<0.0010	<0.010	0.014
<b>Ø</b>	<b>0.0072</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.032</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0051</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.050</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.013</b>
$\sigma$	0.00010		0.0010		0.00010		0.020			0.0014
$\nu$	1.389		3.125		1.961		40.00			10.77

	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe
	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0066	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0028	<0.0050	98.15
2.	0.0067	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0032	<0.0050	98.14
<b>Ø</b>	<b>0.0066</b>	<b>&lt;0.030</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.0030</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>98.15</b>
$\sigma$	0.00010						0.00028		0.010
$\nu$	1.515						9.333		0.010

b)

**Figura E3.** Análisis elemental probeta implantada a 20 keV a) 60 min y b)120min

6/23/2016 3:04:17 PM

### RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.196	0.279	0.753	0.021	<0.150	0.133	<0.010	0.040	0.097	<0.0050
2.	0.183	0.274	0.764	0.021	<0.150	0.134	<0.010	0.041	0.099	<0.0050
<b>Ø</b>	<b>0.190</b>	<b>0.277</b>	<b>0.758</b>	<b>0.021</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>0.134</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.041</b>	<b>0.098</b>	<b>&lt;0.0050</b>
$\sigma$	0.0092	0.0036	0.0078			0.0010		0.0010	0.0014	
$\nu$	4.842	1.300	1.029			0.746		2.439	1.429	
	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0068	<0.0010	0.026	<0.0	0.0051	<0.0050	0.035	<0.0010	<0.010	0.010
2.	0.0069	<0.0010	0.029	<0.0	<0.0050	<0.0050	0.050	<0.0010	<0.010	<0.010
<b>Ø</b>	<b>0.0069</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.028</b>	<b>0.0</b>	<b>0.0051</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.043</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>&lt;0.010</b>
$\sigma$	0.00010		0.0022		0.00010		0.011			
$\nu$	1.449		7.857		1.961		25.58			
	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1.	0.0064	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0028	<0.0050	98.14	
2.	0.0067	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0029	<0.0050	98.14	
<b>Ø</b>	<b>0.0066</b>	<b>&lt;0.030</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.0029</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>98.14</b>	
$\sigma$	0.00022						0.00010			
$\nu$	3.333						3.448			

a)

## RESULTADOS DE ANALISIS

Sample Identification										
SampleNo										
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.184	0.271	0.755	0.019	<0.150	0.134	<0.010	0.040	0.097	<0.0050
2.	0.172	0.270	0.763	0.019	<0.150	0.134	<0.010	0.041	0.099	<0.0050
Ø	<b>0.178</b>	<b>0.271</b>	<b>0.759</b>	<b>0.019</b>	<b>&lt;0.150</b>	<b>0.134</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>0.041</b>	<b>0.098</b>	<b>&lt;0.0050</b>
σ	0.0085	0.0010	0.0057					0.0010	0.0014	
ν	4.775	0.369	0.751					2.439	1.429	
	As	B	Bi	Ca	Co	Mg	N	Nb	Pb	Sb
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
1.	0.0064	<0.0010	0.031	<0.0	<0.0050	<0.0050	0.051	<0.0010	<0.010	<0.010
2.	0.0065	<0.0010	0.024	<0.0	<0.0050	0.0059	0.059	<0.0010	<0.010	0.011
Ø	<b>0.0065</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>0.028</b>	<b>0.0</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>0.0055</b>	<b>0.055</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>&lt;0.010</b>
σ	0.00010		0.0050			0.00064	0.0057			0.00100
ν	1.538		17.86			11.64	10.36			10.00
	Sn	Ta	Ti	V	W	Zn	Zr	Se	Fe	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
1.	0.0063	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0027	<0.0050	98.16	
2.	0.0063	<0.030	<0.0010	<0.0050	<0.010	>0.036	0.0028	<0.0050	98.16	
Ø	<b>0.0063</b>	<b>&lt;0.030</b>	<b>&lt;0.0010</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>&lt;0.010</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.0027</b>	<b>&lt;0.0050</b>	<b>98.16</b>	
σ							0.00010			
ν							3.704			

b)

**ANEXO F: Resultados velocidad de corrosión por ensayos gravimétricos.**

Los cálculos para determinar la velocidad de corrosión por pérdida de masa y demás consideraciones fueron soportados bajo norma ASTM G1-03, ASTM G31-72 y NACE Standard RP0775-2005 obteniendo el valor de  $V_{corr}$  a partir de la siguiente ecuación [35, 41, 42]:

$$Velocidad\ de\ corrosión = \frac{K \times \Delta W}{A \times t \times \rho}$$

Donde K es la constante en corrosión:  $3,45 \times 10^6$  (mpy);  $3,45 \times 10^3$  (ipy);  $8,76 \times 10^4$  (mmy).,  $\Delta W$  el cambio de masa del material [g], A es el área expuesta del material [ $cm^2$ ], t, el tiempo de exposición [horas] y  $\rho$  la densidad del material [ $g/cm^3$ ]. Los valores obtenidos son reportados en las tablas F1 y F2 y el comportamiento de las probetas agujereadas se representa en las Figuras F1 y F2.

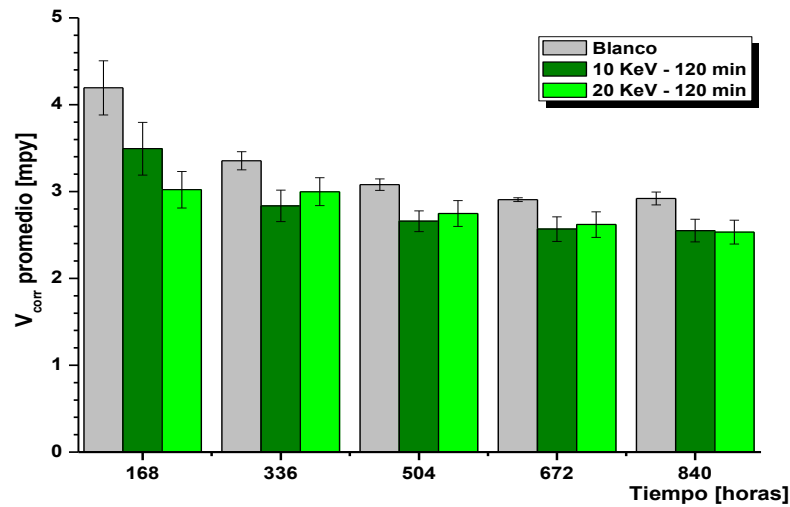
**Tabla F1.** Datos obtenidos velocidad de corrosión probetas planas (1).

PROBETAS 1	60 minutos de tratamiento									120 minutos de tratamiento					
	BLANCOS			10 KeV			20 KeV			10 KeV			20 KeV		
	1B1	1B2	1B3	111	121	131	112	122	132	117	127	137	118	128	138
Tiempo	Vcorr[mpy]									Vcorr					
28	7,07232	7,65861	6,58958	6,49475	7,52072	6,50093	6,41993	6,82137	7,90159	3,73071	4,33632	5,11547	2,54824	2,82225	5,54030
56	3,85763	7,33271	6,66994	3,64340	2,61590	5,70813	5,65968	6,66979	7,01468	2,83858	3,33563	3,46532	3,34456	2,49022	5,21440
84	3,69689	5,16006	4,92879	5,17468	4,63233	4,49251	4,39258	5,20445	5,32148	3,13596	3,50241	3,74035	3,39765	3,32030	4,23670
112	4,33983	4,35889	4,33948	4,51465	3,84211	4,24146	4,13917	4,47179	4,75708	3,04134	3,79428	3,71284	3,42419	3,40330	3,29974
140	4,30769	4,23668	4,37162	3,99190	3,89115	4,12254	3,91954	4,45663	4,45069	3,69827	4,00275	3,89436	3,37641	3,68553	4,39965
168	4,36662	4,34531	4,44662	4,11862	3,89660	4,28110	4,11101	4,49705	4,62270	3,40630	3,66919	3,32781	3,23838	3,56932	3,99228
336	3,87102	3,84288	4,12518	3,73580	3,66499	4,04326	3,84351	4,02966	4,32706	3,37927	3,15495	2,86026	3,26493	3,15428	3,17753
504	3,67011	3,54867	3,61623	3,46739	3,56053	3,83185	3,49154	3,56227	3,90600	3,10892	3,02986	2,67691	2,97294	2,99749	2,93310
672	3,43570	3,36762	3,40194	3,25398	3,34481	3,50152	3,18885	3,33489	3,56109	2,88589	2,78664	2,45460	2,86013	2,85684	2,68189
840	3,29506	3,21010	3,18764	3,05201	3,15543	3,25046	3,08607	3,15804	3,32189	2,67097	2,57955	2,46423	2,71812	2,72818	2,53116

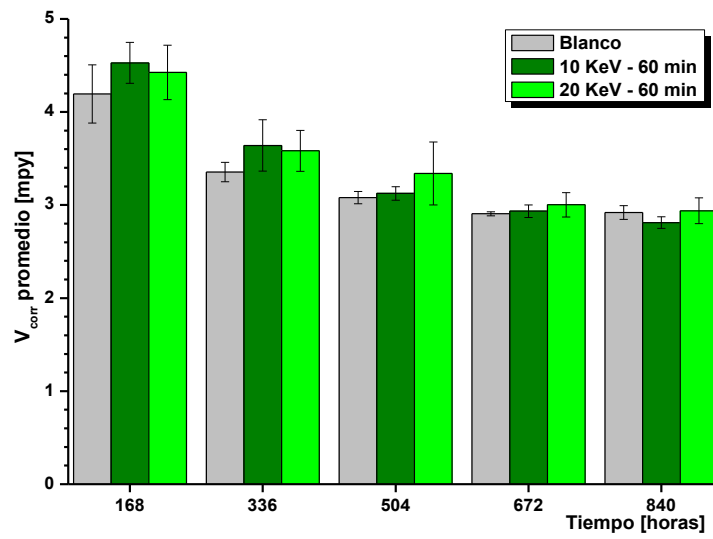
**Tabla F2.** Datos obtenidos velocidad de corrosión probetas agujereadas (2).

PROBETAS 2	60 minutos de tratamiento									120 minutos de tratamiento					
	BLANCOS			10 KeV			20 KeV			10 KeV			20 KeV		
	2B5	2B6	2B7	251	261	271	252	262	272	257	267	277	258	268	278
Tiempo	Vcorr[mpy]									Vcorr					
28	4,80775	4,32140	3,98296	3,97473	4,49010	4,32679	4,28830	4,88279	5,46650	2,63326	3,85527	4,83380	0,39074	5,94893	5,18996
56	4,02281	4,12040	3,83360	3,92505	4,34043	4,52346	4,03898	4,68349	6,46041	3,79798	3,45986	3,32324	2,93054	3,57944	3,52526
84	4,25175	4,12040	4,01615	4,27284	4,49010	4,58901	4,12209	4,28490	4,73763	3,27470	3,42691	3,08826	3,02822	3,69708	3,00300
112	4,48887	4,57264	4,33147	4,27284	4,31548	4,89222	4,46282	4,98244	5,14348	3,67138	4,67081	3,57500	2,49096	2,01659	2,76635
140	3,98356	3,99981	3,88338	3,87536	4,09098	4,54312	3,57026	3,98595	4,21417	3,32196	3,51917	3,36352	3,22359	3,73069	3,38816
168	4,46434	3,85241	4,26508	4,33908	4,47347	4,76930	4,08884	4,58384	4,60511	3,30846	3,32805	3,84355	2,86542	3,26015	2,93771
336	3,43411	3,39180	3,23615	3,41992	3,55050	3,94983	3,33257	3,66209	3,75201	2,91178	2,96559	2,62670	2,90612	3,18453	2,90507
504	3,12885	3,10426	3,00381	3,09698	3,07100	3,20685	3,39075	2,97839	3,64985	2,70641	2,74592	2,52320	2,68090	2,91845	2,64394
672	2,90673	2,92699	2,88349	2,88582	2,90609	3,01154	2,85471	3,05174	3,10182	2,63748	2,66080	2,40431	2,54794	2,78961	2,52154
840	3,00566	2,87758	2,87769	2,75250	2,80382	2,87797	2,77908	2,99943	3,03474	2,59950	2,64926	2,40347	2,42909	2,68878	2,48074

**Figura F1.** Vcorr promedio vs. Tiempo de exposición en medio salino. Probetas agujereadas con tratamiento a 60 minutos.



**Figura F2.**  $V_{corr}$  promedio vs. Tiempo de exposición en medio salino. Probetas agujereadas con tratamiento de 120 minutos.



## ANEXO G. Resultados Difracción de Rayos X.

Tabla G1. Condiciones de operación del difractorómetro.

CONDICIONES DE TRABAJO DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	
PARÁMETROS Y CONDICIONES	
Voltaje	40 (kV)
Corriente	40(mA)
Rendija de Divergencia	0,6 mm
Rendijas Soller Primario	2,5°
Muestreo	0,02035°2theta
Rango de medición	5-90° 2°Theta
Radiación	CuKα I
Filtro	Niquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	No
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tiempo de muestreo	0,6 segundos

Figura G1. Difractograma productos de corrosión probeta de referencia.

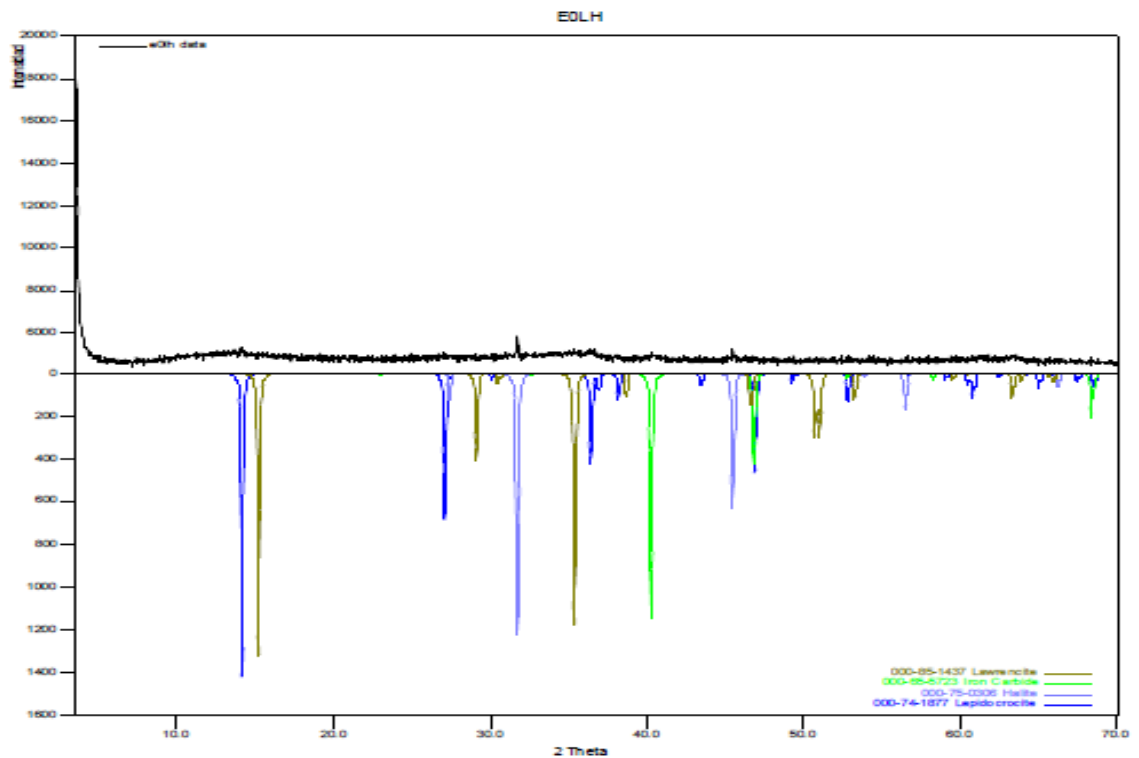


Figura G2. Difractograma productos de corrosión probeta 10 keV-60 min.

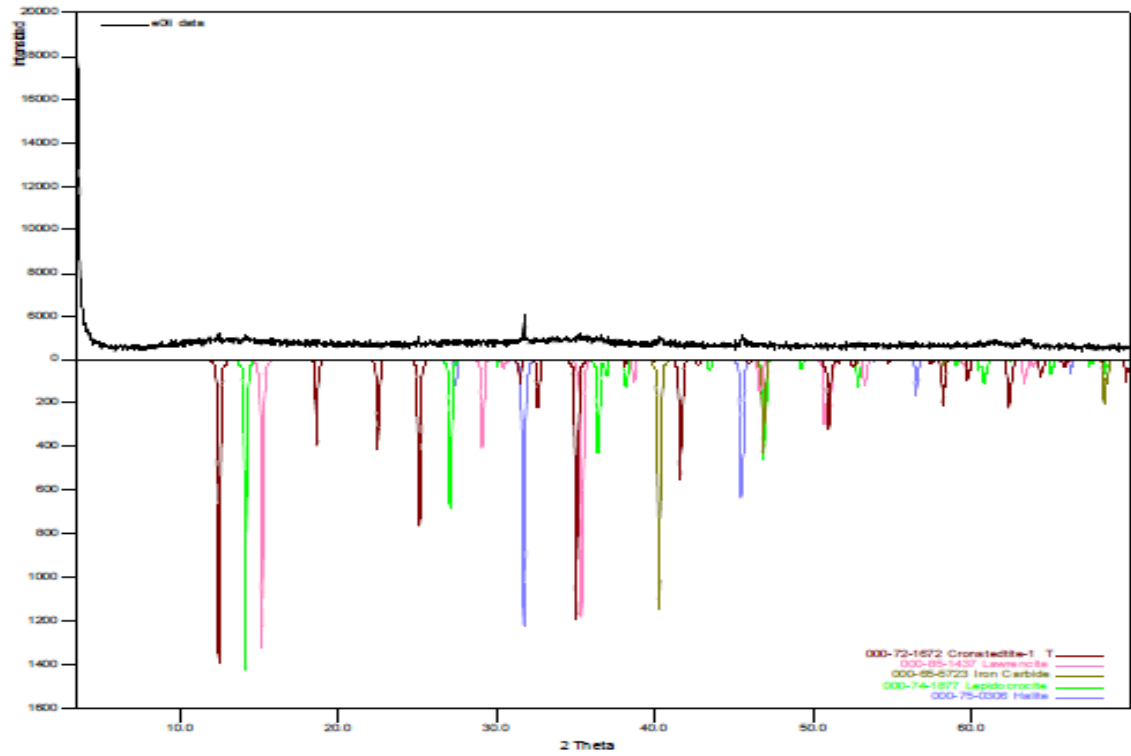
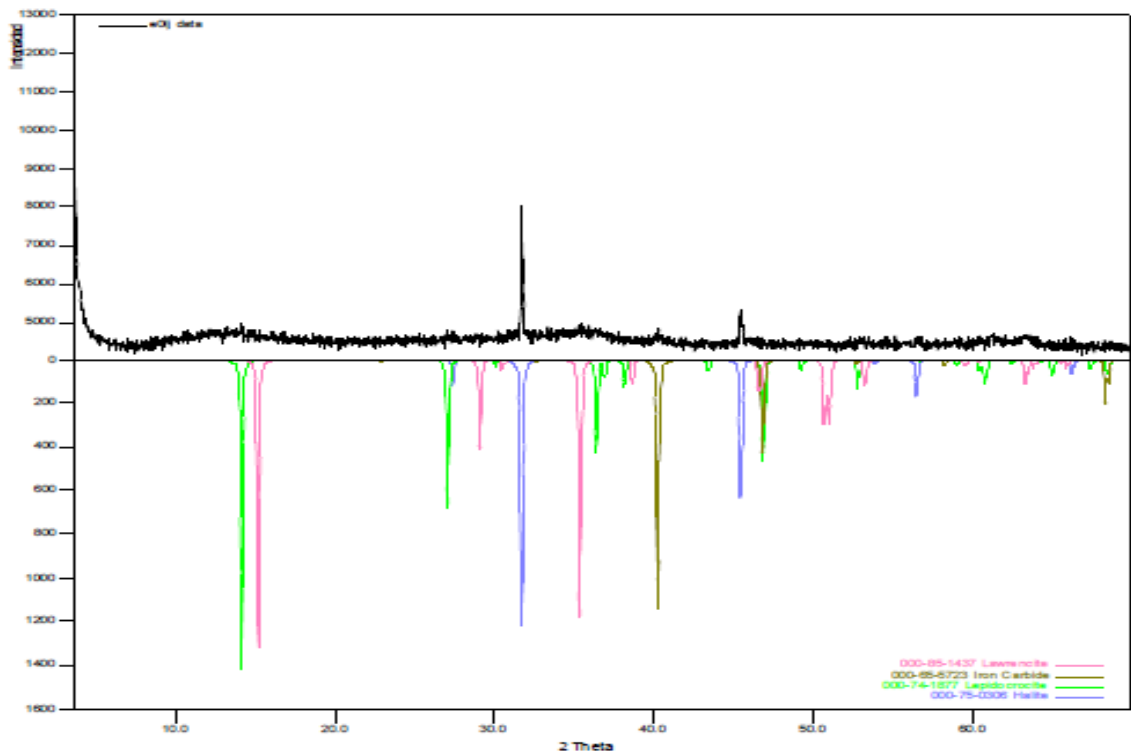
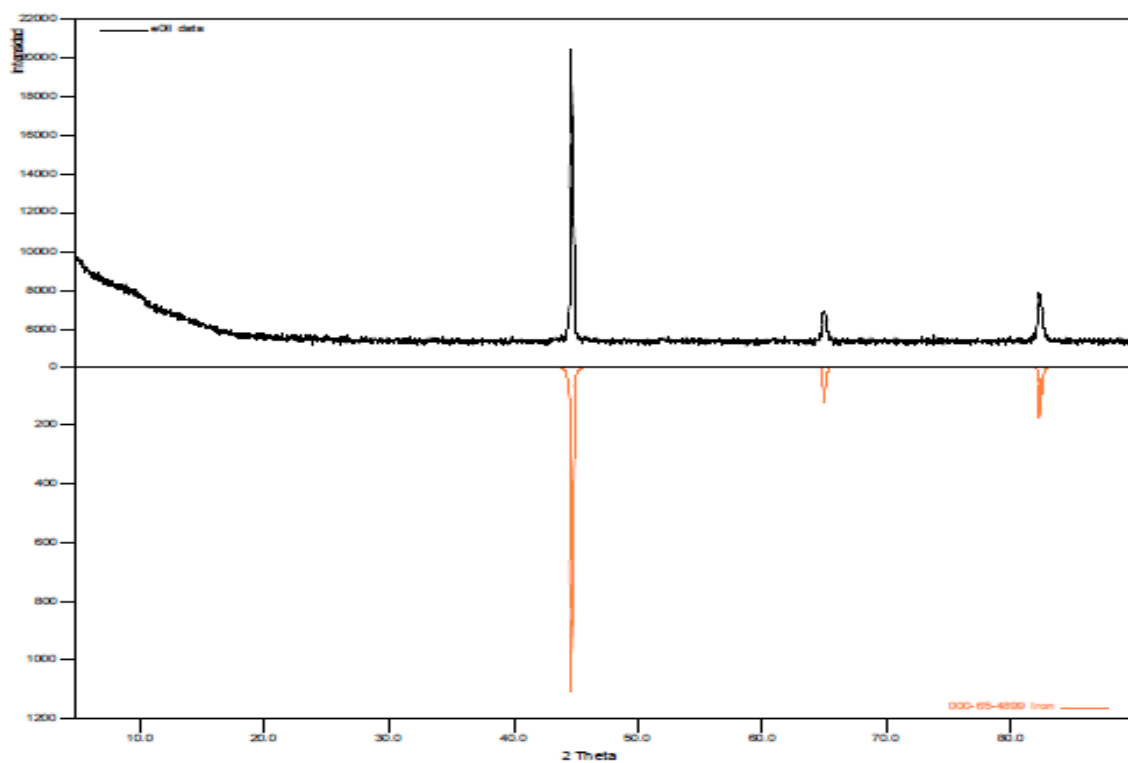


Figura G3. Difractograma productos de corrosión probeta 20 keV-60 min.



**Figura G4.** Difractograma probeta de referencia expuesta a solución salina.



**Figura G5.** Difractograma probeta implantada a 10 keV-120 min con exposición.

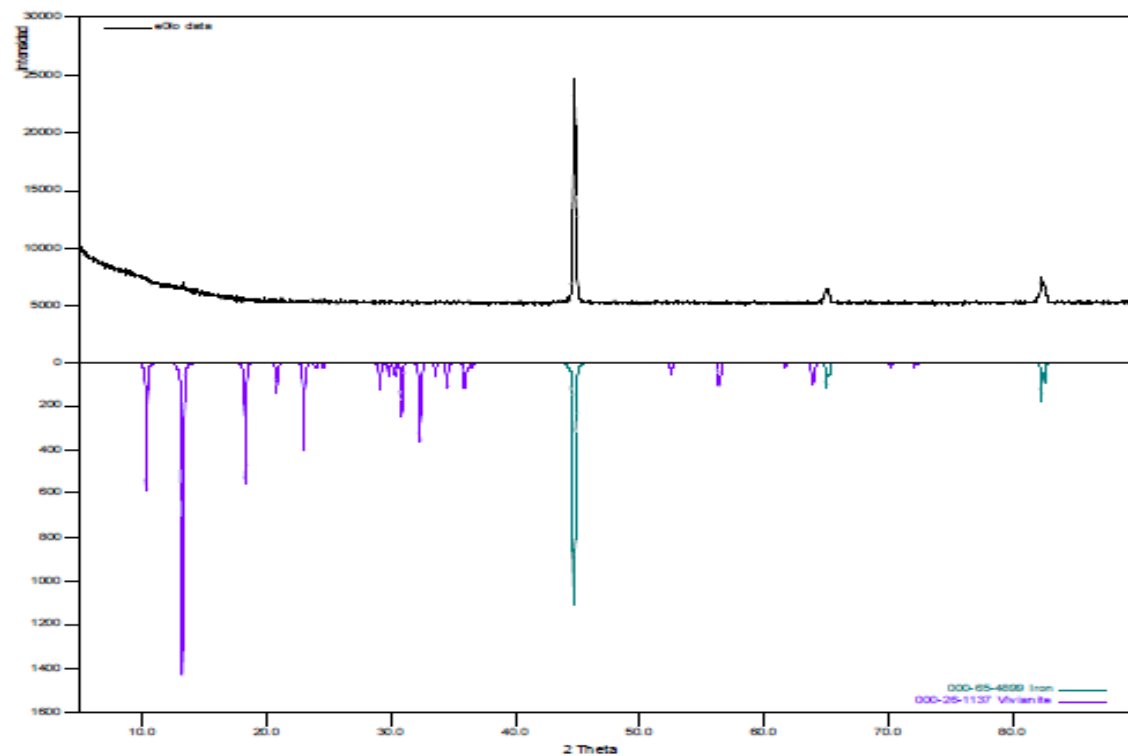


Figura G6. Difractograma probeta implantada 20keV-120min con exposición.

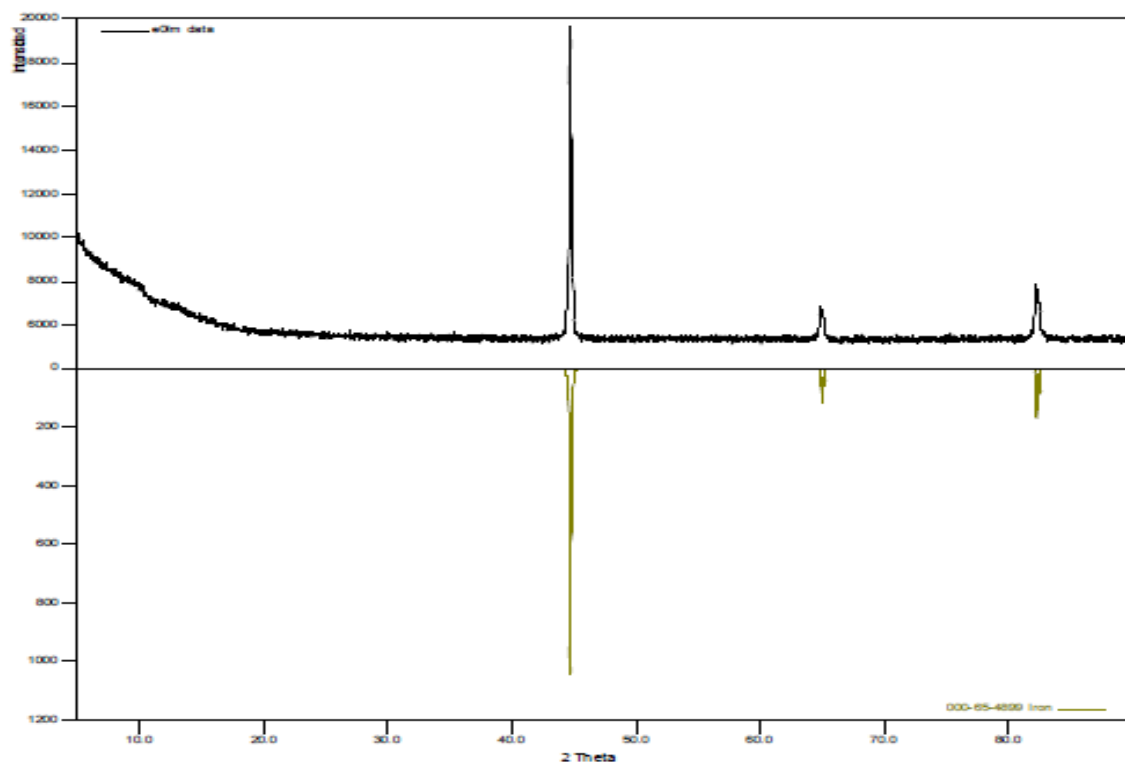
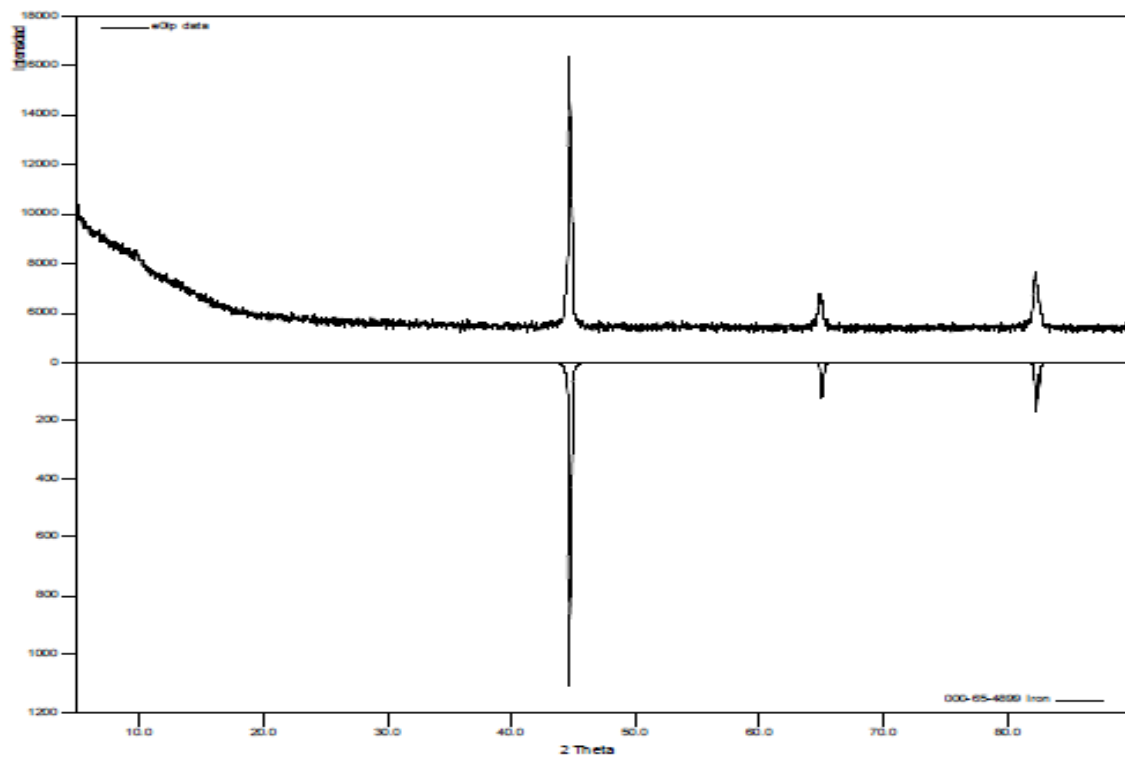
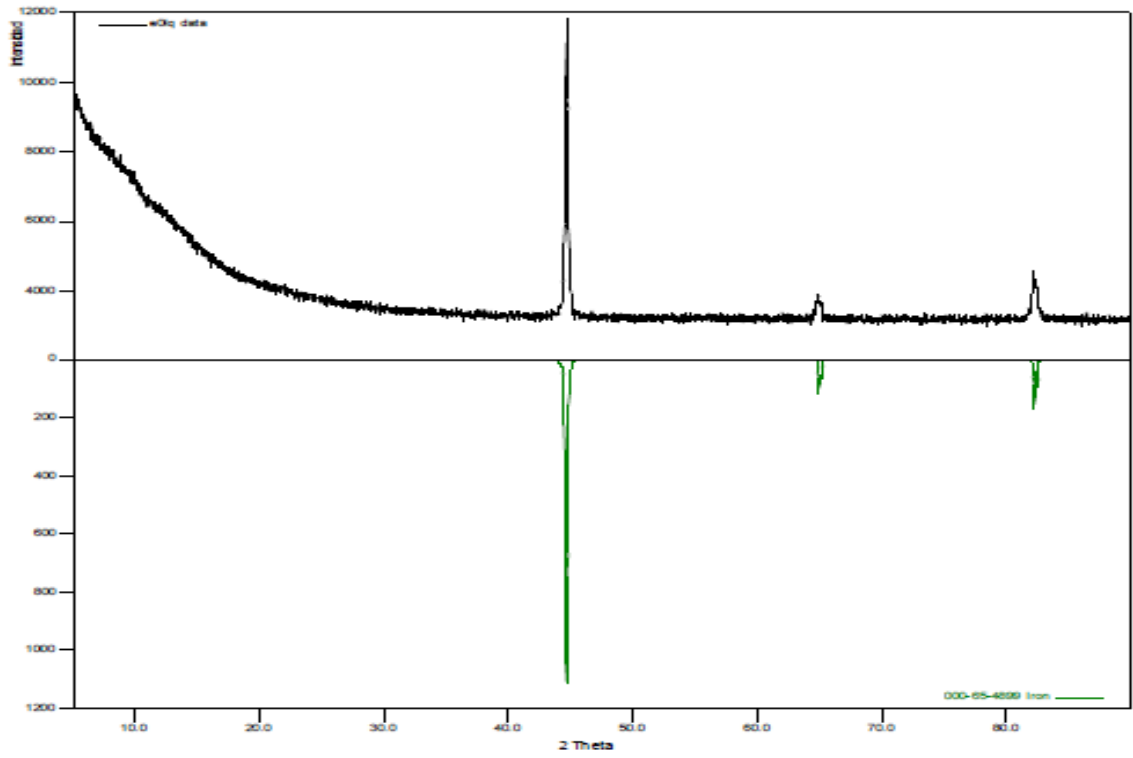


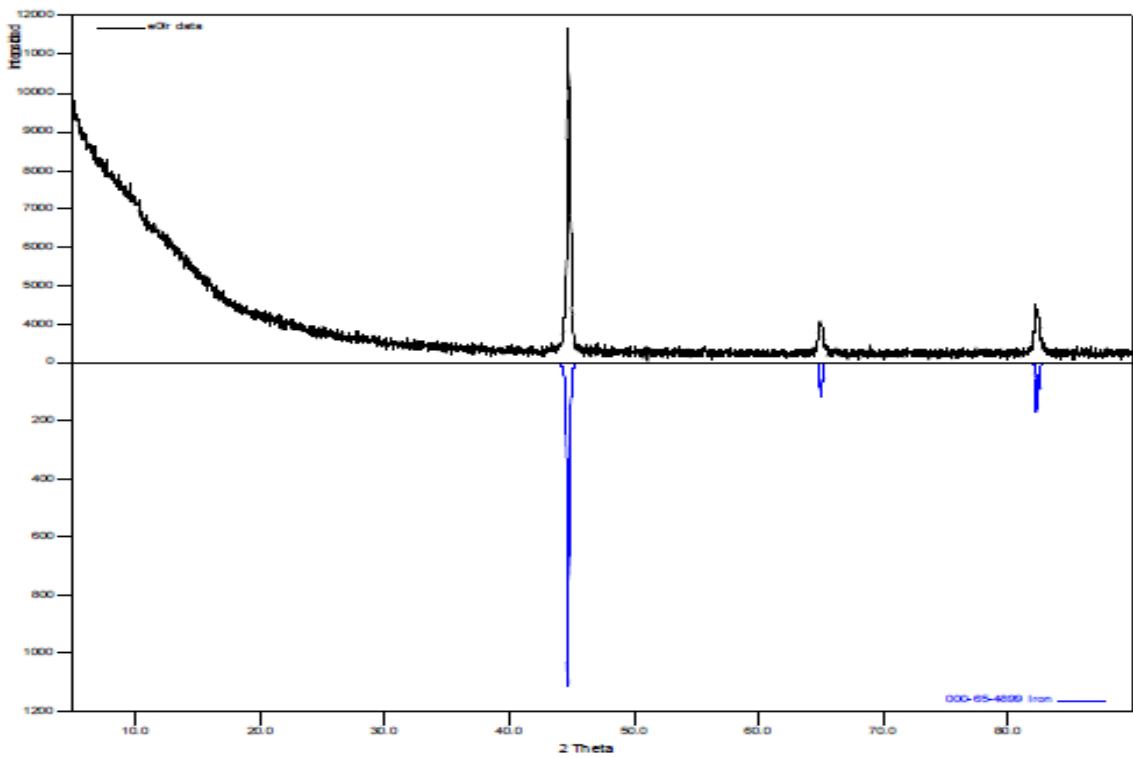
Figura G7. Difractograma probeta de referencia.



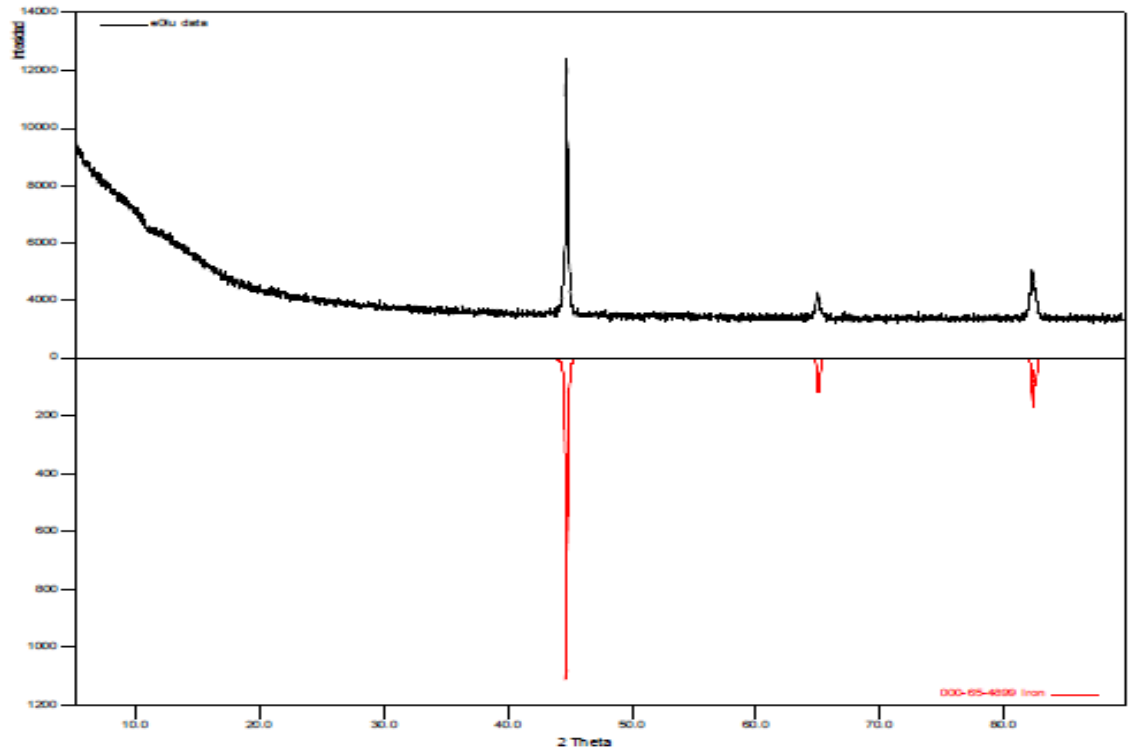
**Figura G8.** Difractograma probeta implantada 10keV-60min.



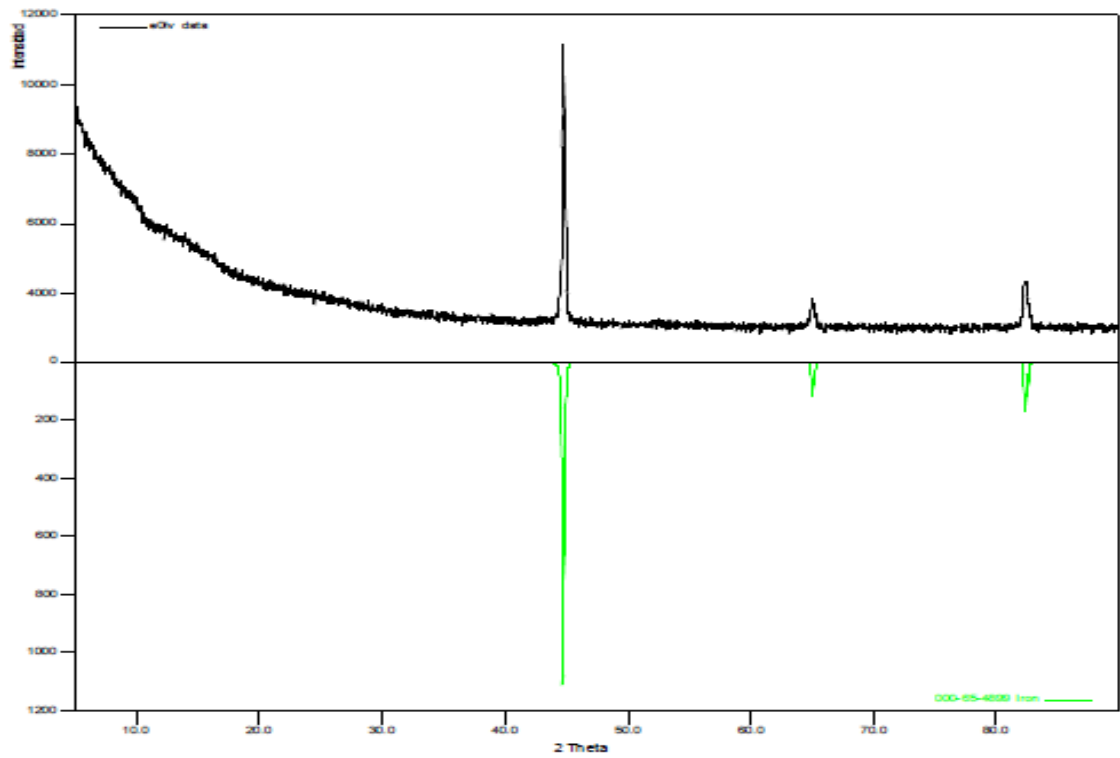
**Figura G9.** Difractograma probeta implantada 20 keV-60 min.



**Figura G10.** Difractograma probeta implantada 10 keV-120 min.



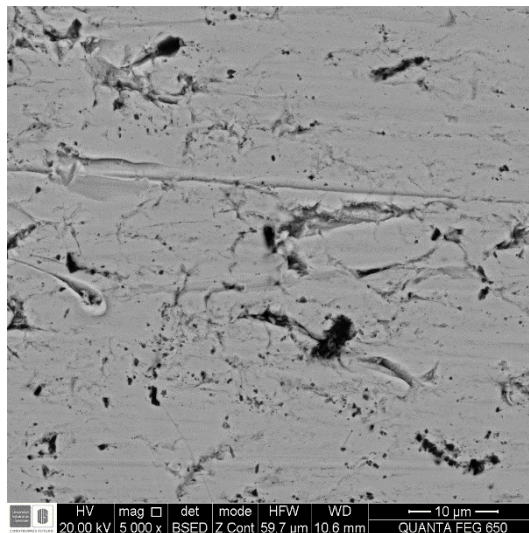
**Figura G11.** Difractograma probeta implantada 20 keV-120 min.



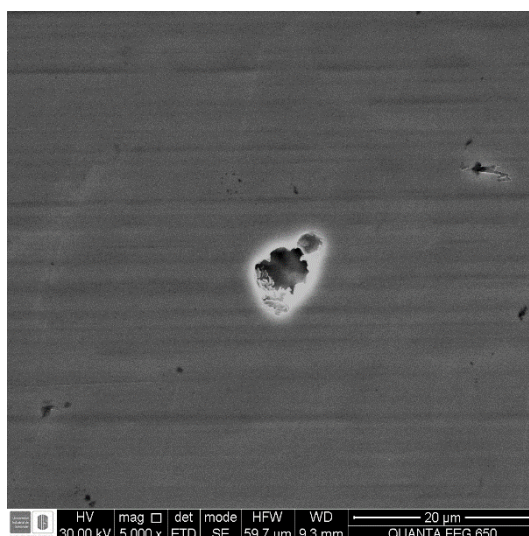
## ANEXO H. Resultados microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa

Se presentan a continuación las imágenes obtenidas por microscopia electrónica de barrido y el análisis composicional por espectroscopia de energía dispersa de las probetas implantadas y/o expuestas a solución salina durante 35 días.

**Figura H1** Imágenes SEM probetas implantadas a 20 keV durante a) 60 y b)120 min.

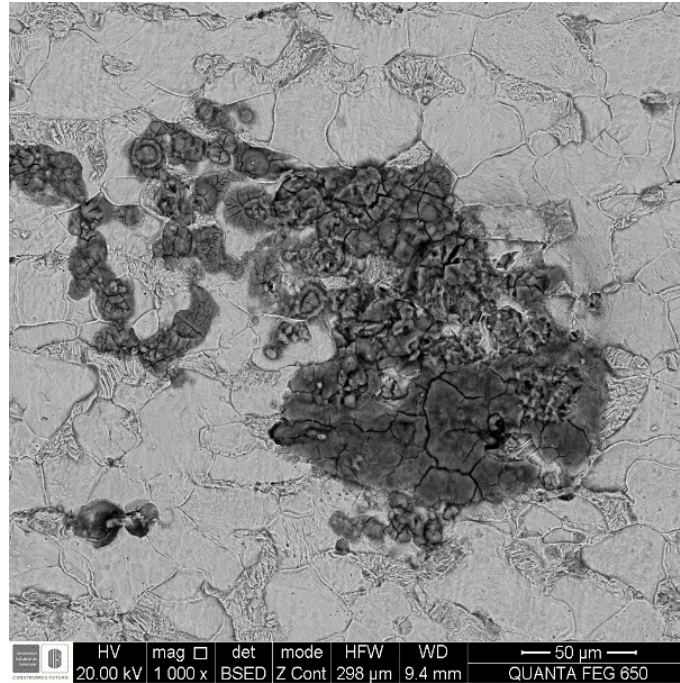


a)

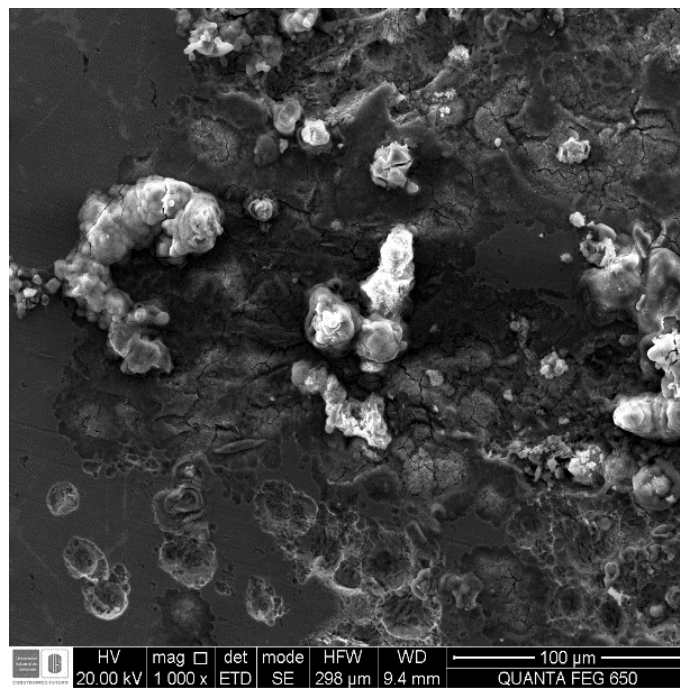


b)

**Figura H2.** Imágenes SEM probetas implantadas a 20 keV con a)60 min, b) 120 min y expuestas a solución salina durante 35 días.

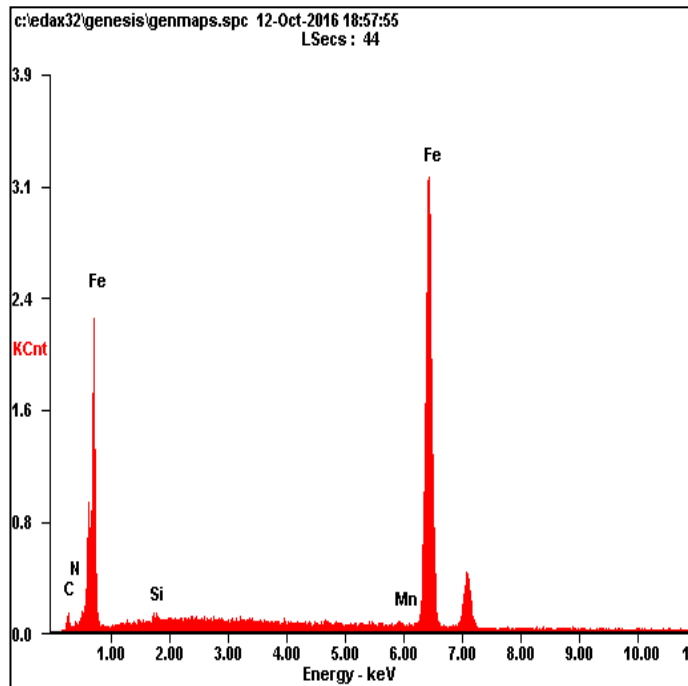
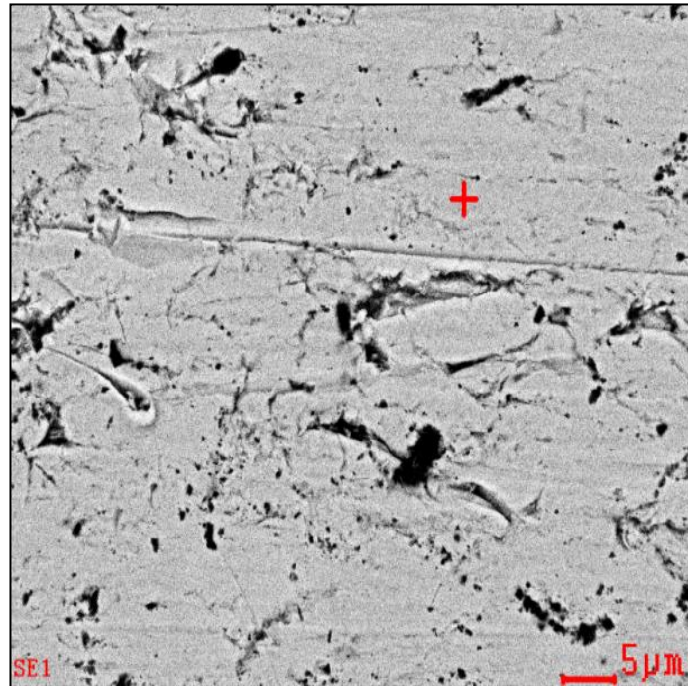


a)

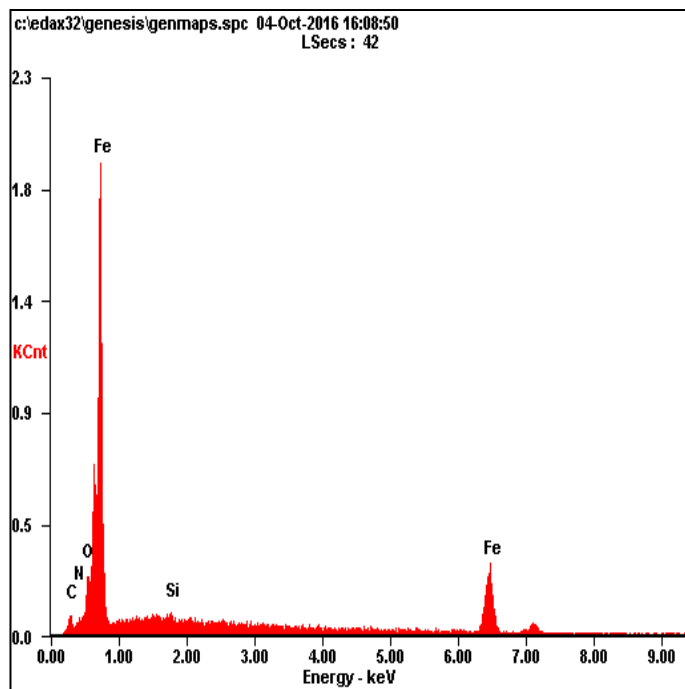
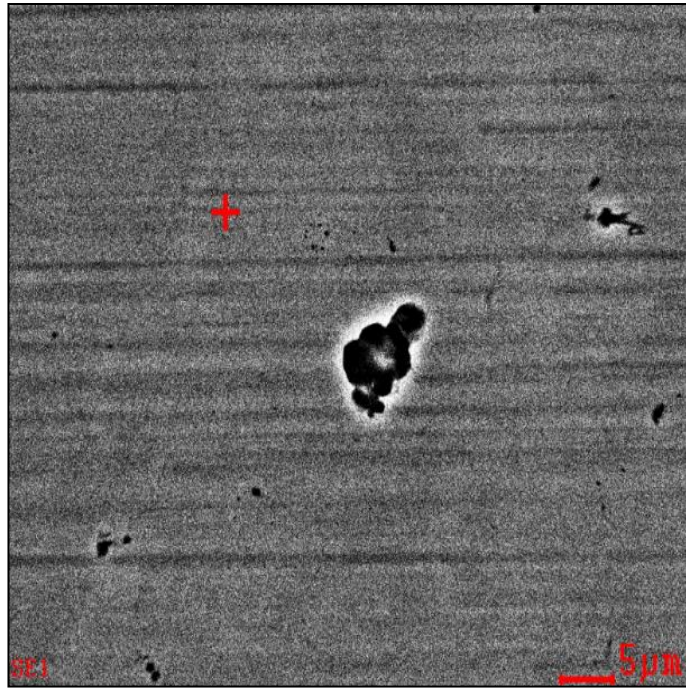


b)

Figura H3. EDS probeta implantada a 20 keV y 60 min de tratamiento



**Figura H4.** EDS Probeta implantada a 20 keV y 120 min de tratamiento



**Figura H4.** EDS Probeta implantada a 20 keV y 120 min y expuesta a solución salina

