

**DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO
AISI SAE 1045 IMPLANTADO CON IONES DE NITRÓGENO Y TITANIO**

**DEICY VIVIANA SALINAS QUINTERO
LUISA FERNANDA CHINCHILLA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2010**

**DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO
AISI SAE 1045 IMPLANTADO CON IONES DE NITRÓGENO Y TITANIO**

**DEICY VIVIANA SALINAS QUINTERO
LUISA FERNANDA CHINCHILLA BALLESTEROS**
Tesis de grado para obtener el título de Ingeniería Metalúrgica

Director
M.Sc. ELY DANNIER V. NIÑO
PROFESOR ASISTENTE UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

Codirector
DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS
Ingeniero Metalúrgico, Ph. D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA
2010**

Dedicatoria

Ante todo a ti Dios porque has sido mi eje central e incondicional durante toda la trayectoria de mi vida hasta el día de hoy.

A una mujer admirable mi mami María Elena, porque gracias a sus consejos, esfuerzos, apoyo incondicional, por ser la confidente de mis sueños, por su cariño y por inculcar día a día tantos valores; he podido llegar a culminar esta nueva etapa de mi vida y ser lo que hoy soy.

A mi papi José Arturo, por su colaboración, por su apoyo moral, por creer en mí, por sus consejos y compañía durante todo este pasó de mi vida por la universidad.

A mi familia que fue el motivo principal para nunca dejar de persistir en obtener mis logros, en especial a mis nonitos Eduardo y Briceida que son mis segundos padres, a mi Tía Isabel por estar ahí siempre presente, a mi prima Adriana por su apoyo y consejos, y a mi sobrina hermosa y única María José.

A mi Dannier un nuevo amigo, una persona muy especial que le doy mis más sinceras gracias por su colaboración, consejos y su gran persistencia en el desarrollo de mi trabajo de grado.

Y a personitas especiales y confidentes que llevo en mi corazón y en mis mejores recuerdos pues aportaron de una u otra forma en mi vida para poder subir este escalón.

DEICY VIVIANA SALINAS QUINTERO

Dedicatoria

A DIOS por ser mi fuente de vida, por su amor, por todas las bendiciones que ha derramado sobre mí y por darme la sabiduría y la paciencia para culminar mi carrera.

A mi madre motivo de mi existencia, sabiduría e inspiración.

A Jershon por su amor incondicional, por su compañía y por ser la persona más importante en mi vida.

A mi Padre y Hermanos quienes con su apoyo han entusiasmado mi espíritu.

A Dannier por su paciencia y colaboración en la dirección de este proyecto.

A mis amigas Yoli, Paola, Nhora y Angélica por regalarme momentos de alegría.

LUISA FERNANDA

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestros más sinceros agradecimientos a:

Nuestro director y amigo Ely Dannier V. Niño por creer en nosotras, por ser nuestra guía, por compartirnos sus conocimientos, por sus enseñanzas, su colaboración y su tiempo.

El grupo de Investigación en Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK), por su asesoría, capacitación y servicios prestados, en especial a su integrante Fredy Parada.

El grupo de investigación en corrosión (GIC) por sus servicios prestados.

Arnaldo Baquero profesor de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica, por su colaboración, apoyo incondicional, sus sabios conocimientos y consejos que nos ha podido transmitir.

Los profesores Custodio Vásquez, Iván Uribe, Hugo Estupiñan y Darío Peña por todos los conocimientos que nos aportaron en toda nuestra carrera, muchas gracias.

Todos nuestros compañeros y amigos que vivieron esta etapa de nuestra vida.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	20
1. OBJETIVOS	22
1.1 GENERAL	22
1.2 ESPECIFICOS	22
2. MARCO REFERENCIAL	23
3. DISEÑO METODOLÓGICO	28
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.2 MATERIAL A ENSAYAR.....	29
3.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	30
3.3.1 Metalografía	30
3.3.2 Probetas para Modificación Superficial y de Referencia (Blanco).....	31
3.4 TRATAMIENTO SUPERFICIAL	32
3.4.1 Proceso de Sputtering.....	32
3.4.2 Implantación Iónica Tridimensional (3DII)	34
3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO	35
3.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO.....	36
3.6.1 Ensayos Electroquímicos.....	37
3.6.1.1 Equipos y materiales utilizados en las pruebas electroquímicas.....	37
3.6.1.2 Descripción del montaje para los ensayos electroquímicos.....	37
3.6.1.3 Parámetros para ensayos electroquímicos	40
3.6.2 Inspección Visual	41
3.6.3 Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS).....	41
3.6.4 Microscopía Óptica	42

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	43
4.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.....	43
4.2 MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	44
4.2.2 Cálculo de la Resistencia a la Polarización lineal (Rp)	46
4.2.3 Ensayos Tafel	49
4.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	57
4.2.3.1 Circuito equivalente.....	63
4.3 INSPECCIÓN VISUAL	69
4.4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER (LIBS).....	70
4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA	72
CONCLUSIONES	79
RECOMENDACIONES	81
BIBLIOGRAFÍA	82
ANEXOS	85

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de flujo del diseño metodológico	28
Figura 2. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia plata/cloruro de plata.....	45
Figura 3. Representación gráfica de los valores de Rp para los diferentes días de inmersión de las probetas	47
Figura 4. Representación gráfica de los valores de velocidad de corrosión para los diferentes días de inmersión de las probetas.....	48
Figura 5. Curvas Tafel en probetas sin implantar	50
Figura 6. Curvas Tafel en probetas implantadas a (a) 60 y (b) 90 minutos con Nitrógeno	52
Figura 7. Curvas Tafel en probetas implantadas a (a) 6 y (b) 9 minutos Titanio ..	53
Figura 8. Curvas Tafel en probetas implantadas y no implantadas con nitrógeno y titanio inmersas en solución NaCl al 3%, (a) 0, (b) 15 y (c) 28 días.....	56
Figura 9. Diagramas de Nyquist en probetas sin implantar inmersas en solución NaCl al 3%	58
Figura 10. Diagramas de Nyquist en probetas implantadas con iones de nitrógeno, (a) 60 y (b) 90 minutos.....	59
Figura 11. Diagramas de Nyquist de probetas implantadas con iones de titanio a, (a) 6 y (b) 9 minutos	60
Figura 12. Diagramas de Nyquist en probetas no implantadas e implantadas con nitrógeno y titanio a, (a) 0, (b) 15 y (c) 28 días de inmersión	62
Figura 13. Circuito equivalente en paralelo tipo Randles de orden II empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/implantación	64
Figura 14. Espectro LIBS de los productos de corrosión en probetas implantadas con titanio (a) Fe y Si y (b) Na, Ti y Fe	71
Figura 15. Representación de las medidas de OPC	85
Figura 16. Cálculo de la Rp	86
Figura 17. Diagrama de Nyquist y Bode a 0 días de inmersión	87
Figura 18. Diagrama de Nyquist y Bode a 7 días de inmersión	89

Figura 19. Diagrama de Nyquist y Bode a 15 días de inmersión.....	91
Figura 20. Diagrama de Nyquist y Bode a 21 días de inmersión.....	93
Figura 21. Diagrama de Nyquist y Bode a 28 días de inmersión.....	95
Figura 22. Probetas sin implantar	97
Figura 23. Probetas implantadas con nitrógeno.....	99
Figura 24. Probetas implantadas con titanio	101
Figura 25. Diagrama de Pourbaix Fe/H ₂ O.....	103

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

	Pág.
Fotografía 1. Cupón de trabajo.....	30
Fotografía 2. Probeta en baquelita	31
Fotografía 3. Dispositivo JUPITER.....	33
Fotografía 4. Montaje de las probetas en la cámara de descargas del dispositivo JUPITER.....	33
Fotografía 5. Montaje de las probetas sin e implantadas en solución NaCl al 3%	37
Fotografía 6. Montaje utilizado para los ensayos electroquímicos. (a) Celda plana de vidrio, (b) Celda conectada al bipotenciostato	39
Fotografía 7. Montaje para la recolección de óxidos	41
Fotografía 8. Microestructura del acero AISI SAE 1045; a 250x.....	43
Fotografía 9. Registro final de las probetas (a) sin implantación a cero y (b) 28 días, (c) implantadas con nitrógeno a 60 y (d) 90 minutos a 28 días, (e) implantadas con titanio a 6 y (f) 9 minutos a 28 días.....	69
Fotografía 10. Textura de la probeta sin implantar (a) 0 y (b) 28 días de inmersión ...	73
Fotografía 11. Topografía de la probeta sin implantar (a) 0 y (b) 28 días de inmersió	73
Fotografía 12. Textura de la probeta implantada con nitrógeno (a) 60 y (b) 90 minutos	75
Fotografía 13. Topografía de la probeta implantada con nitrógeno (a) 60 y (b) 90 minutos	75
Fotografía 14. Textura de la probeta implantada con titanio (a) 6 y (b) 9 minutos	76
Fotografía 15. Topografía de la probeta implantada con titanio (a) 6 y (b) 9 minutos ..	77
Fotografía 16. Probetas implantadas a (a) 0 y (b) 28 días de inmersión.....	104

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química en porcentajes del acero AISI SAE 1045.....	29
Tabla 2. Dimensiones y área de la probeta.....	29
Tabla 3. Condiciones y parámetros para el sputtering	34
Tabla 4. Condiciones y parámetros de la implantación de iones de Nitrógeno y Titanio	35
Tabla 5. Distribución de las probetas sin modificación superficial	36
Tabla 6. Distribución de las probetas con modificación superficial	36
Tabla 7. Materiales y equipos utilizados.....	38
Tabla 8. Parámetros utilizados para realizar la prueba Rp.....	40
Tabla 9. Parámetros utilizados para realizar la prueba EIE.....	40
Tabla 10. Parámetros utilizados para realizar la prueba extrapolación de Tafel.....	40
Tabla 11. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia plata/cloruro de plata	44
Tabla 12. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia de hidrogeno	45
Tabla 13. Valores de Rp para los diferentes días de inmersión de las probetas en solución NaCl 3%.....	47
Tabla 14. Densidades de corriente de corrosión para diferentes días de inmersión de las probetas en solución NaCl 3%.....	49
Tabla 15. Valores obtenidos de los ensayos Tafel	51
Tabla 16. Valores obtenidos de los ensayos Tafel	55

Tabla 17. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas sin implantación iónica.....	65
Tabla 18. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 60 minutos con Nitrógeno	66
Tabla 19. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 90 minutos con Nitrógeno	66
Tabla 20. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS para las probetas implantadas a 6 minutos con Titanio.....	67
Tabla 21. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 9 minutos con Titanio.....	67
Tabla 22. Densidades de corriente de corrosión obtenidas por EIE, utilizando B teórico de 0,026 Voltios para aceros al carbono	68

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Potencial de Circuito Abierto.....	85
ANEXO B. Resistencia a la Polarización Lineal.....	86
ANEXO C. Diagramas Nyquist y Bode	87
ANEXO D. Circuitos Equivalentes	97
ANEXO E. Diagrama de Pourbaix	103

RESUMEN

TITULO: DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI SAE 1045 IMPLANTADO CON IONES DE NITRÓGENO Y TITANIO.*

AUTORES: SALINAS QUINTERO, Deicy V. y CHINCHILLA BALLESTEROS, Luisa F.**

PALABRAS CLAVES: Acero AISI SAE 1045, Modificación superficial, Productos de corrosión, Técnicas electroquímicas, Inspección visual.

DESCRIPCIÓN:

Los constantes avances tecnológicos han permitido generar técnicas para la protección superficial de materiales expuestos en medios agresivos; es por ello que el Grupo de Investigación en Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK) junto con el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), se encuentran desarrollando una nueva tecnología de modificación superficial de sólidos mediante descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones realizada en el reactor JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor).

La presente investigación buscó mediante ensayos electroquímicos (R_p , EIS y Tafel), inspección visual, espectroscopia de plasma inducido por laser y microscopía óptica, evaluar el desempeño de las superficies del acero AISI SAE 1045 no modificadas y modificadas con iones de especies no metálicas (Nitrógeno) y metálicas (Titanio), en el reactor de Modificación Superficial de Metales (MOSMET) después de estar inmersas por varios días en solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3%.

Los resultados obtenidos, indican que las muestras de acero AISI SAE 1045 implantadas a 60 minutos con Nitrógeno y 9 minutos con Titanio, al cabo de 28 días de inmersión, presentan una menor velocidad de corrosión en comparación con las demás muestras implantadas y sin implantar. La dosis implantada a 9 minutos con titanio tuvo un mejor comportamiento en los ensayos de corrosión en solución NaCl al 3%, estableciendo la implantación con iones de titanio, como un posible mecanismo efectivo para a la protección contra el deterioro del acero AISI SAE 1045 expuesto a medios agresivos.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. M.Sc. NIÑO VALBUENA, Ely Dannier. Codirector. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

ABSTRACT

TITLE: MEASURING CORROSION RESISTANCE OF AISI SAE 1045 STEEL IMPLANTED WITH NITROGEN AND TITANIUM IONS.*

AUTHORS: SALINAS QUINTERO, Deicy V. and CHINCHILLA BALLESTEROS, Luisa F.**

KEY WORDS: AISI SAE 1045 steel, surface modification, corrosion products, electrochemical techniques, visual inspection.

DESCRIPTION:

Modern metal-mechanical industry requires new technologies to protect metal surfaces in aggressive media. To meet these needs the Research Group on Plasma Technology and Corrosion (FITEK) together with the Corrosion Research Group (ICG) of the Industrial University of Santander (UIS), are developing a new technology modify solids surface by high-voltage pulsed discharge and electric arc at low pressures in the JUPITER reactor (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor).

This research seeks to evaluate the performance of the surfaces of SAE 1045 AISI, both unmodified and modified with metal ions species (nitrogen) and metal (titanium) in the reactor Surface Modification of Metals (MOSMET) after several days immersion in a sodium chloride (NaCl) to 3% solution through electrochemical tests, visual inspection, spectroscopy and laser induced plasma optical microscopy.

The results indicate that the specimens of SAE 1045 AISI steel ion implanted with nitrogen at 60 minutes and titanium ions to 9 minutes, after 28 days of immersion in NaCl 3%, have lower corrosion rate compared with other modified and unmodified samples surface. The best performance recorded by the electrochemical tests is evident in the samples treated with ions of titanium surface, setting the titanium ion implantation as a possible effective mechanism for protection against the erosion of AISI SAE 1045 steel exposed to aggressive media.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director. M.Sc. NIÑO VALBUENA, Ely Dannier. Codirector. Ph.D PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid.

INTRODUCCIÓN

El mejoramiento de las propiedades superficiales de los materiales es una búsqueda continua y creciente de los distintos sectores industriales.

En relación con la corrosión, la modificación de las superficies comprende la aplicación de tecnologías para la obtención de propiedades deseadas que conllevan a la protección de diversos materiales sometidos a diferentes medios agresivos. Desde los métodos tradicionales como el esmaltado o la electrodeposición de metales, hasta las técnicas de desarrollo más reciente, como la implantación de iones y los tratamientos híbridos (Implantación - Deposición), son de interés mundial para mitigar los problemas de corrosión.

En la década de los 70, se encontró que la implantación iónica en superficies metálicas podría mitigar los fenómenos de corrosión y aumentar la resistencia al desgaste. Es por ello que la implantación de iones es preferida por encima de otros tipos de tecnologías de recubrimientos porque la capa implantada no es un enchape, no exige altas temperaturas de procesamiento, no aumenta el tamaño de los componentes y por no ser un proceso químico no produce contaminación ambiental. (Silva M., 2004)

Como alternativa de los procesos de modificación superficial avanzada se presenta la implantación iónica tridimensional (Three Dimensional Ion Implantation - 3DII), la cual permite adecuar sin mayores costos sistemas que permiten aumentar significativamente la capacidad de funcionamiento de los equipos.

A diferencia de las técnicas de implantación tradicional por haz de iones (IBI), Implantación de iones en fuentes de plasma (PSII) y la Implantación iónica por inmersión de Plasma; la 3DII las probetas están inmersas en un plasma y toda

la superficie es bombardeada simultáneamente por el flujo de iones sin necesidad de ser manipulada, permitiendo un tratamiento de alta calidad para piezas con formas irregulares. (Dulce. H, 2002).

De acuerdo a lo anterior, el presente Trabajo de grado analiza mediante técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización (R_p), Espectroscopia de la Impedancia Electroquímica (EIS) y Extrapolación de Tafel el comportamiento de la resistencia a la corrosión en el acero AISI SAE 1045 expuesto a un tratamiento superficial mediante descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones con iones de Nitrógeno y Titanio, en el reactor de Modificación Superficial de Metales (MOSMET).

1. OBJETIVOS

1.1 GENERAL

- ❖ Evaluar la resistencia a la corrosión de cupones en acero AISI SAE 1045 implantados con iones de nitrógeno y titanio, por medio de técnicas electroquímicas.

1.2 ESPECIFICOS

- ❖ Determinar el comportamiento corrosivo de las muestras implantadas y sin implantar en una solución electrolítica de cloruro de Sodio (NaCl) al 3% y $27\pm 2^{\circ}\text{C}$, mediante técnicas electroquímicas de R_p , EIE y Tafel.
- ❖ Determinar los productos de corrosión formados en la superficie de las muestras tratadas y no tratadas con iones de nitrógeno y titanio expuestas en solución de salmuera.

2. MARCO REFERENCIAL

Desde los años 70 se realizan investigaciones intensas en el área del tratamiento superficial en materiales por haces iónicos de partículas cargadas [1].

Los estudios de modificación superficial que se han venido desarrollando en el grupo de Investigación en Tecnología del Plasma y Corrosión (FITEK) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), consisten en la implementación de una tecnología alternativa que utiliza la técnica de implantación iónica tridimensional (3DII) a nivel semi-industrial.

A continuación se hace referencia a las investigaciones desarrolladas en diferentes aceros modificados superficialmente:

PICAS, J. al (2000) "Caracterización y optimización de la aleación Ti-0,2Pd para aplicaciones clínicas": En este trabajo se estudió el comportamiento de la aleación Ti-0.2Pd al ser sometida a tratamientos térmicos superficiales, donde se obtuvo una mejora en sus propiedades mecánicas y un incremento en la resistencia a la corrosión, como también en la resistencia al desgaste. Se determinó que la aleación Ti-0.2Pd es una alternativa a las aleaciones de Titanio actualmente empleadas en el campo de los biomateriales.

Castro, B. et al (2002) "Cinética de permeación de hidrógeno en un acero implantado con iones de nitrógeno": En esta investigación se presentan los resultados de las pruebas electroquímicas de permeación de hidrógeno en un acero AISI 1010, sometido a un tratamiento superficial mediante la técnica 3DII de iones cuasi monoenergéticos de nitrógeno producidos en el reactor JUPITER de la universidad Industrial de Santander, bajo las siguientes condiciones de trabajo: voltaje de la descarga 10 kV, intensidad de la corriente

0.25 A, ancho del pulso 0.25 ms, frecuencia de repetición del pulso 30 Hz, tiempo de implantación 1 hora y dosis implantada de 1.27×10^{17} iones/cm². Las pruebas duplopotenciostáticas de permeación electroquímica permitieron obtener la permeabilidad, la solubilidad y el coeficiente de difusión aparente de la capa implantada, del sustrato y del material compuesto.

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

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

TORRES, e. (2005) "Simulación de implantación de nitrógeno en hierro policristalino por el método de dinámica molecular": Se utiliza un modelo para simular el movimiento de los iones implantados con el propósito de estudiar el proceso de la penetración de los iones en el material. En el estudio se encontró la dependencia de la distribución de iones con la estructura del blanco, la diferencia de la distribución de los iones entre un policristal y un monocristal de hierro y la semejanza del patrón de distribución del blanco de hierro policristalino con los perfiles de los iones implantados experimentalmente

obtenidos en muestras de acero AISI SAE 1020 en el dispositivo de implantación JÚPITER.

RUEDA, a. et al (2006) “Estudio del comportamiento de la corrosión nitrógeno”: Se realizaron ensayos de corrosión a muestras de acero AISI SAE 1020 no implantadas e implantadas con nitrógeno. Dichos ensayos se efectuaron en soluciones de cloruro de sodio 1.0 M con electrodo de referencia de calomel. La dosis de átomos de nitrógeno implantadas mediante pulsos de descarga de alto voltaje a bajas presiones están en la cercanía a la de saturación, aproximadamente $1 \cdot 10^{17}$ cm². Los resultados reportados muestran un cambio significativo de los parámetros de corrosión, ya que la velocidad de corrosión calculada para la muestra implantada resultó ser cuatro veces menor que la obtenida para la muestra no-implantada.

V. Niño, e. et al (2006) “Comportamiento del acero AISI SAE 4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados”: Se aplicó la tecnología de 3DII para mitigar el problema de fragilidad de un acero industrial que es causado por la disolución de hidrógeno y los procesos de oxidación. Las muestras de acero AISI SAE 4140 fabricadas de forma estándar se sometieron a esfuerzo de 100 kg/mm² en una solución ácida estándar. Los resultados reportaron que el grado de fragilidad de las muestras implantadas por nitrógeno en las descargas de 10 y 20 kV con una dosis aproximada de $3 \cdot 10^{17}$ iones/cm² disminuye significativamente.

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

V, Lucero. al (2007) "Aleaciones con hierro: Futuro de los Implantes de Titanio": En este trabajo se estudiaron dos nuevas aleaciones: Ti-5Al-2.5Fe y Ti-6Al-3.5Fe, a las cuales se les realizaron ensayos de biocompatibilidad en disolución Ringer (disolución que simula el fluido orgánico dentro del cuerpo humano) y las técnicas electroquímicas utilizadas fueron tanto de corriente continua como en corriente alterna. Los resultados reportaron que la menor velocidad de corrosión en la disolución Ringer la tiene la aleación Ti-5Al-2.5Fe pasivada, por lo que se concluyó que la disminución del contenido en Al y Fe mejora las propiedades del material implantable.

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

MUTHUKUMARAN, v. et al (2010) "Experimental investigation on corrosión and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel": Se realizó la implantación de iones de nitrógeno y helio en probetas de acero AISI 316L con una energía de 100 KeV y una dosis de implantación $1 \cdot 10^7$ iones/cm² a temperatura ambiente. Los efectos de la implantación de iones en la resistencia a la corrosión del acero inoxidable se evaluaron por medio de ensayos de polarización en una solución de NaCl al 0,9%, empleando como electrodo de referencia Calomel saturado y como contraelectrodo una lámina de platino. Los resultados determinaron que el comportamiento a la corrosión en general mostró una mejoría significativa en ambos tipos de iones implantados, comparando estos resultados con los obtenidos en el blanco. Además se

encontró una mejora significativa en el comportamiento a la corrosión en picaduras, para ambas dosis implantadas en comparación con los blancos.

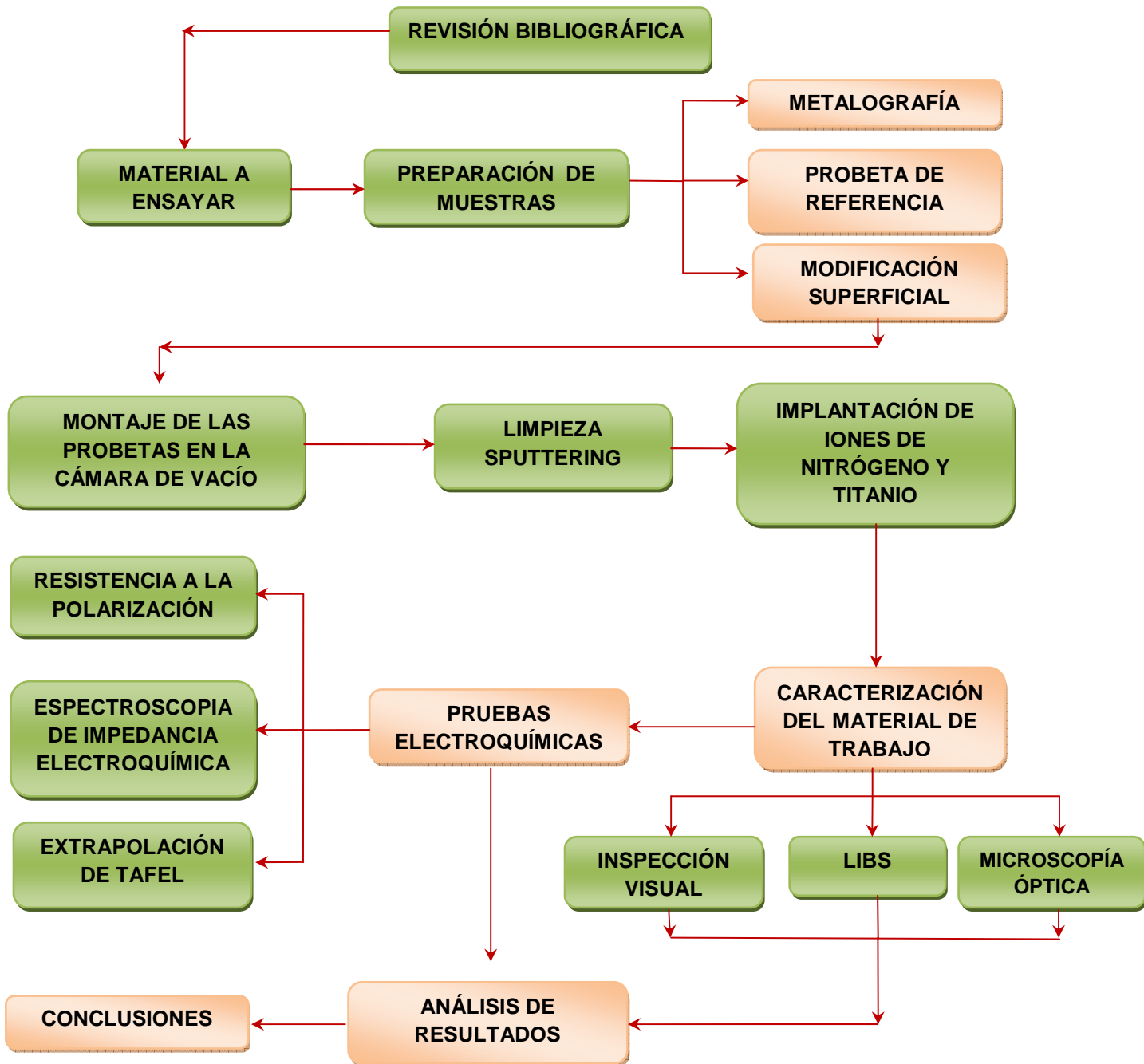
MELLO, c. b. et al (2010) "Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition": Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión, propiedades tribológicas y morfología de la superficie de la muestra se implantaron iones de cromo al acero SAE 1070 por medio de la técnica PIII. La superficie de las muestras de 15 mm de diámetro y 3 mm de espesor se limpiaron con acetona en un baño ultrasónico previamente a la implantación. El comportamiento de la corrosión se evaluó mediante la prueba de polarización potenciodinámica, empleando una solución de NaCl al 3% en peso, con electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), una lámina de platino como contraelectrodo y pH=6 a temperatura ambiente. Los resultados de las pruebas mostraron que la corrosión de la película de cromo formada debido a la implantación, aumenta el potencial de corrosión, convirtiendo el material más noble y disminuyendo la densidad de corriente de corrosión, lo cual mejora la resistencia a la corrosión, además las películas más gruesas mejoraron significativamente la corrosión.

ARGUELLO, a. et al (2010) "Evaluación experimental de la implantación de iones de Ti y N en la resistencia a la corrosión en el acero al carbono AISI SAE 1010": En esta investigación se realizaron estudios de composición química, comportamiento de la resistencia a la corrosión, topografía de la superficie y de los productos de corrosión obtenidos al finalizar los ensayos electroquímicos en cupones de acero AISI SAE 1010 no modificado y modificado superficialmente con iones de nitrógeno y titanio. De los resultados obtenidos, se observó que la implantación de iones de Titanio a un tiempo de exposición de 9 minutos, presenta el mejor comportamiento en la resistencia en ambiente de cloruros, con una baja morfología de corrosión uniforme en la superficie.

3. DISEÑO METODOLÓGICO

La presente investigación se llevó a cabo de acuerdo a la metodología mostrada en la figura 1, donde se describe cada una de las etapas desarrolladas.

Figura 1. Diagrama de flujo del diseño metodológico



3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Con el fin de obtener una adecuada información y documentación para el cumplimiento de los objetivos propuestos, se recopiló información de diversas fuentes tales como artículos, tesis, libros y páginas web sobre los conceptos, aplicaciones, normas, especificaciones y equipos relacionados con el tema de la investigación.

3.2 MATERIAL A ENSAYAR

El material a ensayar es el acero AISI SAE 1045, cuya composición química se reporta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química en porcentajes del acero AISI SAE 1045

C	Mn	Si	P	S
0.43%	0.60%	0.15%	0.04%	0.05%

Fuente: Compañía nacional de aceros

Se diseñaron y elaboraron 10 probetas (cupones), de forma plana rectangular de acero AISI SAE 1045 (ver fotografía 1), cuyas dimensiones y área se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Dimensiones y área de la probeta

Ancho	19 mm
Largo	76.23 mm
Espesor	3.19 mm
Área	1448.37 mm ²

Fuente: Los autores

Fotografía 1. Cupón de trabajo



Fuente: Los autores

3.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS

La preparación de la muestra de acero AISI SAE 1045 se realizó para el análisis de la microestructura del material y para la modificación superficial en diferentes etapas como se describe a continuación.

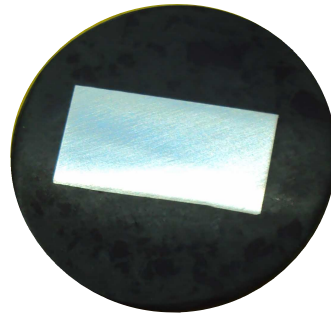
3.3.1 Metalografía

Proceso que se llevó a cabo para analizar la micro estructura de las muestras se realizó teniendo en cuenta la Norma ASTM E3-01[3].

A continuación se describe los pasos realizados en la metalografía:

- ❖ **Corte de la probeta:** A una de las probetas se le realizó un corte de tamaño aproximado de 10 mm de largo, 19 mm de ancho; y luego se montó en resina epóxica acrílica (baquelita, Ver fotografía 2).

Fotografía 2. Probeta en baquelita



Fuente: Los autores

- ❖ **Desbaste:** La muestra se desbastó con papel abrasivo de carburo de silicio grado 80, 120, 320, 400, 600 y paños (abrasivo de alúmina con un tamaño de partícula de 3 y 0,05 micras). Posteriormente, la probeta se limpio con agua y después se llevó a la mufla donde se secó a una temperatura de 110°C durante 10 min.
- ❖ **Ataque químico:** Se utilizó una solución de Nital con 2% de composición de ácido nítrico en alcohol metílico, donde la probeta se sumergió durante 35 segundos y luego se retiró el exceso de ácido con un algodón.
- ❖ **Microscopía óptica:** La observación de la superficie de la probeta con ataque químico se realizó en el Microscopio metalográfico (cámara JVC y lente Carl Zeiss) en los laboratorios de metalografía de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de los materiales (UIS).

3.3.2 Probetas para Modificación Superficial y de Referencia (Blanco)

Se realizó una limpieza mecánica con papel abrasivo de carburo de silicio grado 600 y baño ultrasónico con alcohol industrial por un tiempo de 13 minuto, esto con el fin de retirar la posible existencia de residuos sólidos y grasas superficiales y luego se secaron en una mufla a temperatura de 110°C durante 20 min. Adicionalmente se realizó una limpieza por bombardeo iónico (sputtering) con gas de argón en la cámara de descargas del reactor JUPITER.

3.4 TRATAMIENTO SUPERFICIAL

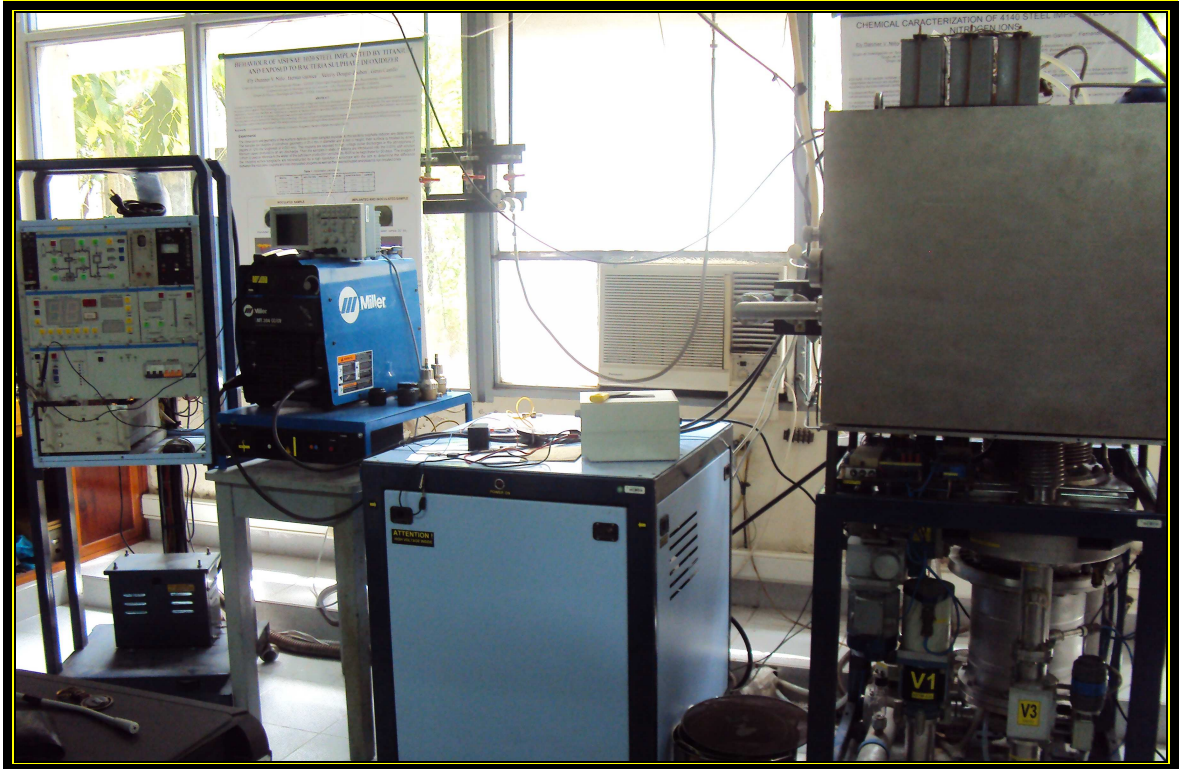
La modificación superficial en las probetas se llevó a cabo con el apoyo del grupo FITEK en el reactor JUPITER, el cual se fundamenta en la técnica 3DII.

El reactor JUPITER está compuesto por cuatro bloques básicos: la cámara de descargas, el sistema de vacío compuesto por las bombas mecánica y turbo molecular, el generador de pulsos de alto voltaje y la unidad de control y monitoreo (Ver fotografía 3) [1].

3.4.1 Proceso de Sputtering

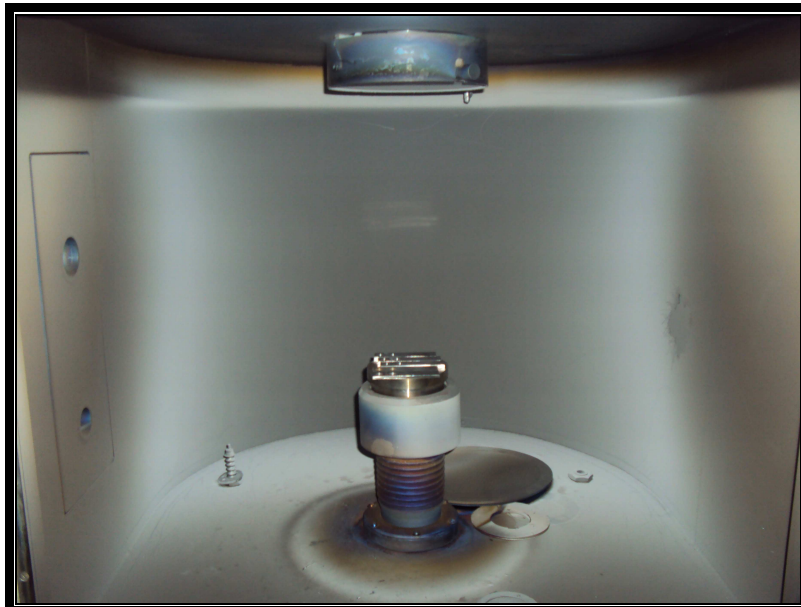
Las muestras se colocaron sobre la superficie del cátodo (Ver fotografía 4) de la cámara de descarga, una vez alcanzadas las condiciones de vacío, se introdujo argón y se generó una descarga eléctrica permitiendo que los iones de argón bombardeen la superficie de la probeta, provocando el efecto de decapado iónico eliminando la capa superficial de impurezas (óxidos). La descarga eléctrica fue controlada con la presión del gas permitiendo llevar a cabo el proceso en condiciones óptimas. En la tabla 3 se reportan los parámetros utilizados en el sputtering [4].

Fotografía 3. Dispositivo JUPITER



Fuente: Los autores

Fotografía 4. Montaje de las probetas en la cámara de descargas del dispositivo JUPITER



Fuente: Los autores

Tabla 3. Condiciones y parámetros para el sputtering

Probeta	Gas de Trabajo	Energía (kV)	Frecuencia del pulso (Hz)	Duración del Pulso (ms)	Presión de Descarga (Pa)	Tiempo de Exposición (min)
4509	Argón	5	30	0,25	4,0 - 4,8	25
4505	Argón	5	30	0,25	4,0 - 4,5	25
4504	Argón	5	30	0,25	4,2 - 4,7	25
4502	Argón	5	30	0,25	4,0 – 4,8	25

Fuente: Los autores

3.4.2 Implantación Iónica Tridimensional (3DII)

Esta se llevó a cabo seguidamente del proceso de sputtering, donde las probetas fueron sometidas a una modificación superficial con iones de nitrógeno y titanio. El tratamiento superficial se realizó sobre una cara de la probeta.

El desarrollo de la implantación se realizó a partir de un flujo de átomos ionizados que inciden sobre la superficie del blanco metálico con una energía establecida.

El tratamiento consiste en dos procesos: el primero de especies no metálicas conseguidas por la descomposición de los gases reactivos (Nitrógeno). Estas especies son sometidas respectivamente a un proceso de ionización mediante el uso de un plasma generado por una descarga eléctrica de alto voltaje a bajas presiones y el segundo de la evaporación de un cátodo de titanio (iones metálicos) mediante una descarga de arco eléctrico a bajas presiones.

Las condiciones y parámetros empleados durante el tratamiento superficial son los reportados en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones y parámetros de la implantación de iones de Nitrógeno y Titanio

Probeta	Sustancia a implantar	Energía (KeV)	Presión de descarga (Pa)	Tiempo de exposición (min)	Frecuencia del pulso (Hz)	Duración del pulso (ms)
4509	Nitrógeno	10	3,9 – 4,8	90	30	0,25
4505	Nitrógeno	10	4,0 – 4,5	60	30	0,25
4504	Titanio	10	2,0 – 3,0	9	30	0,25
4502	Titanio	10	1,5 – 3,0	6	30	0,25

Fuente: Los autores

3.5 DISEÑO EXPERIMENTAL ESTADÍSTICO

El diseño experimental se realizó teniendo en cuenta las variables presentes en el proceso de modificación superficial y de caracterización electroquímica.

Para determinar la influencia de cada variable independiente y la interacción entre ellas y la variable dependiente (velocidad de corrosión) se elaboró un diseño experimental de 2^3 donde 2 es el número de niveles y el 3 es el número de variables (tiempo de exposición durante la implantación, sustancia a implantar y tiempo de exposición al electrolito), lo cual permitió con un número mínimo de ensayos obtener la máxima información posible sobre el proceso estudiado, y así poder realizar la experimentación requerida.

Las tablas 5 y 6 muestran la forma en la cual se distribuyeron las probetas las cuales se encontraban identificadas con un código para cada uno de los ensayos realizados.

Tabla 5. Distribución de las probetas sin modificación superficial

Probeta N°	Días de Exposición en la solución NaCl al 3%					Prueba		
	0	7	15	21	28	Rp	EIS	Tafel
4517	x					x	x	x
4513		x				x	x	x
4506			x			x	x	x
4507				x		x	x	x
4508					x	x	x	x

Fuente: Los autores

Tabla 6. Distribución de las probetas con modificación superficial

Probeta N°	Tratamiento	Días de Exposición en la solución NaCl al 3%					Prueba		
		0	7	15	21	28	Rp	EIS	Tafel
4509	Nitrógeno (90 min)	x	x	x	x	x	x	x	x
4505	Nitrógeno (60 min)	x	x	x	x	x	x	x	x
4504	Titanio (9 min)	x	x	x	x	x	x	x	x
4502	Titanio (6 min)	x	x	x	x	x	x	x	x

Fuente: Los autores

3.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL DE TRABAJO

Los ensayos realizados de caracterización consistieron en verificar la efectividad del tratamiento empleado como mecanismo de protección superficial por medio de técnicas electroquímicas, inspección visual, análisis multielemental de los productos de corrosión y nano metrología óptica.

3.6.1 Ensayos Electroquímicos

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un bipotenciostato Gill B1-STAT conectado a una computadora con software ACM versión 5.0. Todas las medidas se realizaron con las mismas condiciones de inmersión en solución conductora de NaCl al 3% de concentración en peso. El tiempo total de exposición fue de 28 días, dentro de los cuales se realizaron las pruebas electroquímicas de forma periódica (0, 7, 15, 21 y 28 días).

3.6.1.1 Equipos y materiales utilizados en las pruebas electroquímicas

En el desarrollo de las pruebas que determinaron la resistencia a la corrosión del acero AISI SAE 1045 en solución NaCl al 3%, se empleó un puente salino con cloruro de potasio (KCl) y solución Agar-Agar. Los equipos empleados con mayor frecuencia, en esta investigación están propuestos en la Tabla 7.

3.6.1.2 Descripción del montaje para los ensayos electroquímicos

Las probetas implantadas y no implantadas se sumergieron en NaCl al 3% como se muestra en la fotografía 5.

Fotografía 5. Montaje de las probetas sin e implantadas en solución NaCl al 3%



Fuente: Los autores

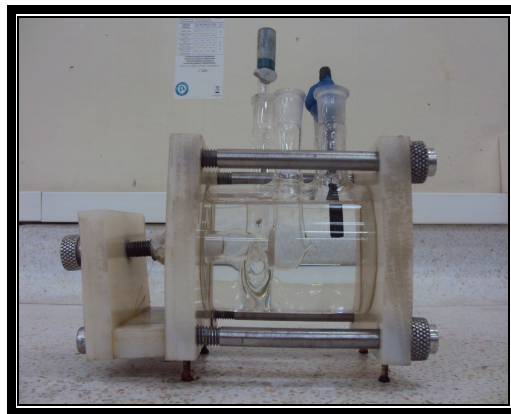
Tabla 7. Materiales y equipos utilizados

EQUIPOS	REGISTRO	MATERIALES	REGISTRO
Bipotenciostato Gill B1-STAT: Medición de pruebas electroquímicas		Caja de faraday: Aislante luminoso	
Baño ultrasónico: Limpieza de probetas		Calibrador: Medición de espesores de las probetas	
Plancha de calentamiento: Preparación de lugin (agar-agar y KCl)		Vidrios: Preparación de soluciones	
Microscopio: Observación de la microestructura		Mesa desbaste: Preparación metalográfica del acero AISI SAE 1045 para análisis microestructural	
Balanza analítica: Registrar la masa de los materiales		Mesa de pulir: Preparación metalográfica del acero AISI SAE 1045 para análisis microestructural	
Estufa: Secado de las probetas para posterior análisis		Electrodos: Trabajo (muestra) Referencia:(Ag/AgCl) Auxiliar: (grafito)	

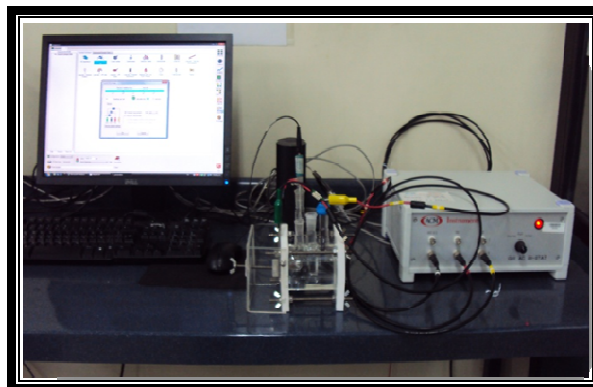
Fuente: Los autores

Los ensayos electroquímicos se realizaron en una celda plana de vidrio (Fotografía 6a), utilizando como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contra-electrodo una barra de grafito (altamente conductivo). El electrodo de trabajo fue el material en estudio con un área de exposición al electrolito de 1 cm². La celda plana se conectó al bipotenciostato Gill B1-STAT conectado a una computadora con software ACM versión 5.0 y secuenciador basado en la norma ASTM G-109 (Fotografía 6b).

Fotografía 6. Montaje utilizado para los ensayos electroquímicos. (a) Celda plana de vidrio, (b) Celda conectada al bipotenciostato



(a)



(b)

Fuente: Los autores

3.6.1.3 Parámetros para ensayos electroquímicos

Los parámetros utilizados para cada una de las pruebas electroquímicas tanto para probetas implantadas como las no implantadas (ver tabla 8, 9, 10), se realizaron según las normas ASTM G1, G5, G59, G102, G106.

Tabla 8. Parámetros utilizados para realizar la prueba Rp

PARÁMETROS	VALOR
Potencial Inicial	-0.025 V
Potencial Final	0.025 V
Velocidad de Barrido	0.20 mV / s

Fuente: Los autores

Tabla 9. Parámetros utilizados para realizar la prueba EIE

PARÁMETROS	VALOR
Frecuencia Inicial	20000 Hz
Frecuencia Final	0,01 Hz
Voltaje AC	15 V

Fuente: Los autores

Tabla 10. Parámetros utilizados para realizar la prueba extrapolación de Tafel

PARÁMETROS	VALOR
Potencial Inicial	-0,25 V
Potencial Final	0,25 V
Velocidad de Barrido	1 mV /s
Ciclos	0,5

Fuente: Los autores

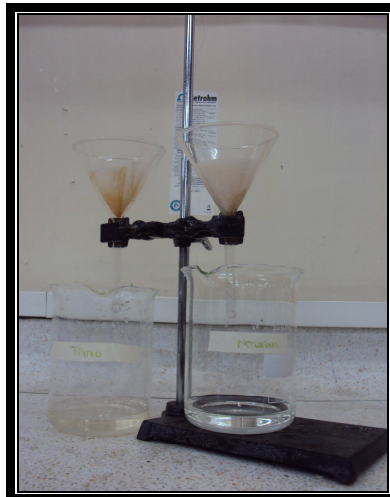
3.6.2 Inspección Visual

La Inspección visual se realizó en la superficie de las probetas con el fin de identificar los cambios superficiales (productos de corrosión) después de estar inmersas en el electrolito por varios días. La observación se llevó a cabo mediante inspección directa y con la ayuda del microscopio Olympus BX51, ubicado en los laboratorios del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) en la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará.

3.6.3 Espectroscopia de Plasmas Inducidos por Láser (LIBS)

Se realizó con el propósito de encontrar los elementos presentes en los óxidos depositados en la solución NaCl al 3%, en la cual estuvieron sumergidas las probetas durante 28 días. La recolección de óxidos se realizó mediante el montaje representado en la fotografía 7.

Fotografía 7. Montaje para la recolección de óxidos



Fuente: Los autores

Los óxidos obtenidos por filtración fueron llevados a un análisis cualitativo por la técnica LIBS; la cual puede analizar cualquier materia sin importar su estado

físico, sea sólido, líquido o gas, ya que todos los elementos emiten luz cuando es excitado suficientemente a temperaturas altas [5].

Con la técnica LIBS se pueden detectar todos los elementos, limitados solamente por la energía del laser, así como la gama de la sensibilidad, longitud de onda del espectrógrafo y del detector [6].

3.6.4 Microscopía Óptica

Las mediciones ópticas me permiten observar y analizar de forma cualitativa el estado de la superficie de las probetas modificadas y no modificadas superficialmente.

La topografía superficial de las muestras se adquirió con el Microscopio Imager Z1 de Carl-zeiss ubicado en las instalaciones del Grupo de Investigación de Óptica y Tratamiento de Señales de la Universidad Industrial de Santander – Guatiguará.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo con la metodología propuesta se presenta a continuación los resultados más relevantes obtenidos en el desarrollo de la investigación.

4.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Se observó una estructura formada por perlita laminar (regiones de aparente alto relieve) distribuida en una matriz ferrítica con límites de grano irregular y tamaño de grano numero 4 (ver fotografía 8) según la norma ASTM E 89 (Methods for Estimating the Average Ferrite Grain Size of Steels).

Fotografía 8. Microestructura del acero AISI SAE 1045; a 250x



Fuente: Los autores

4.2 MEDIDAS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Previo a la evaluación electroquímica (R_p , Tafel y EIS), fue necesario realizar pruebas de potencial de circuito abierto (OPC), obteniendo un valor aproximado al potencial de corrosión. (Ver anexo A). Se entiende que los potenciales de corrosión son función del metal, de la composición del electrolito, la temperatura, y de la disponibilidad de oxígeno.

En las tablas 11 y 12, se presentan los valores de las mediciones del OPC realizadas a los sistemas de muestras implantadas e implantadas. En la figura 2 se representa el potencial de corrosión en función del tiempo de inmersión de las probetas en la solución de NaCl al 3%.

Tabla 11. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia plata/cloruro de plata

Ecorr (mV.vs.Ag/AgCl)					
TIEMPO (DÍAS)	BLANCO	N 60 minutos	N 90 minutos	Ti 6 minutos	Ti 9 minutos
0	-520	-514	-532	-510	-552
7	-508	-553	-620	-544	-601
15	-536	-625	-595	-526	-521
21	-515	-557	-622	-502	-529
28	-540	-558	-558	-530	-542

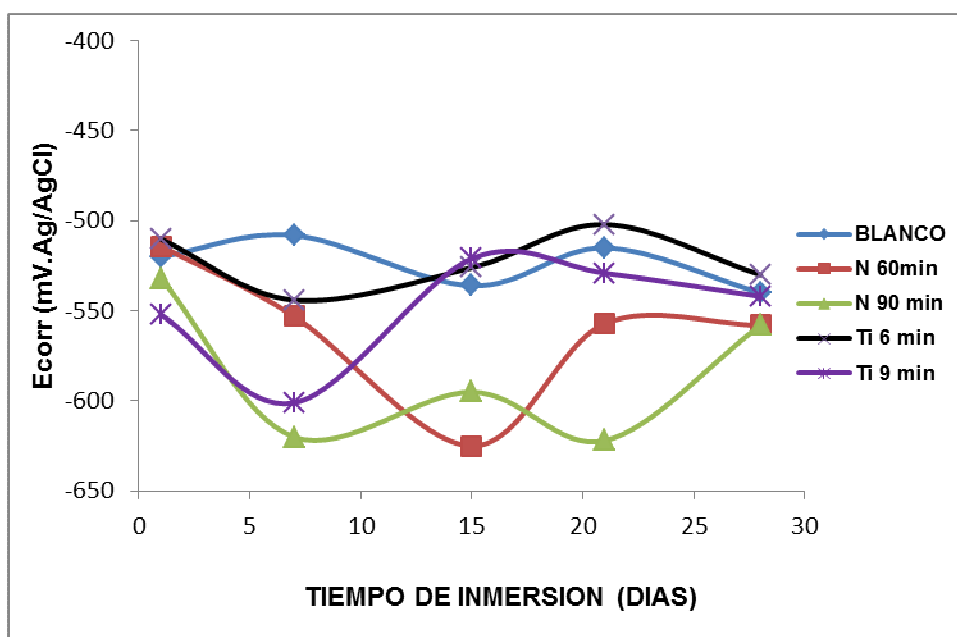
Fuente: Los autores

Tabla 12. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia de hidrogeno

Ecorr (mV.vs.SHE)					
TIEMPO (DÍAS)	BLANCO	N 60 minutos	N 90 minutos	Ti 6 minutos	Ti 9 minutos
0	-326,15	-320,15	-338,15	-316,15	-358,15
7	-314,15	-359,15	-426,15	-350,15	-407,15
15	-342,15	-431,15	-401,15	-332,15	-327,15
21	-321,15	-363,15	-428,15	-308,15	-335,15
28	-346,15	-364,15	-364,15	-336,15	-348,15

Fuente: Los autores

Figura 2. Medidas de OPC de las probetas con electrodo de referencia plata/cloruro de plata



Fuente: Los autores

Durante los 28 días de inmersión de las probetas en solución NaCl al 3%, los potenciales a circuito abierto con electrodo de referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) se mantuvieron entre -502 y -625 milivoltios; para el día 21 de inmersión, la probeta implantada a 6 minutos con Titanio, registró el valor más noble entre los sistemas en estudio, el Ecorr más activo registrado fue de -625 milivoltios medidos con electrodo de referencia Ag/AgCl a los 15 días de inmersión para la probeta implantada a 60 minutos con Nitrógeno.

Los datos reportados en la figura 2, corresponden al promedio de dos mediciones para cada sistema donde se observa el comportamiento de los potenciales de corrosión en función del tiempo de las probetas inmersas en la solución NaCl al 3%. Como se puede observar, la probeta blanco (sin implantar) presenta un comportamiento más estable con respecto a las probetas modificadas superficialmente, dado que las medidas del potencial de corrosión obtenidas depende de todos los parámetros que involucran el experimento y del cambio estructural generado como barrera protectora.

4.2.2 Cálculo de la Resistencia a la Polarización lineal (R_p)

La R_p es una de las técnicas que me determinan la velocidad de corrosión. Durante el experimento se observó que el potencial aplicado no estuvo muy lejos del potencial de corrosión, por lo tanto la superficie de la muestra no fue significativamente afectada por el experimento (Ver anexo B).

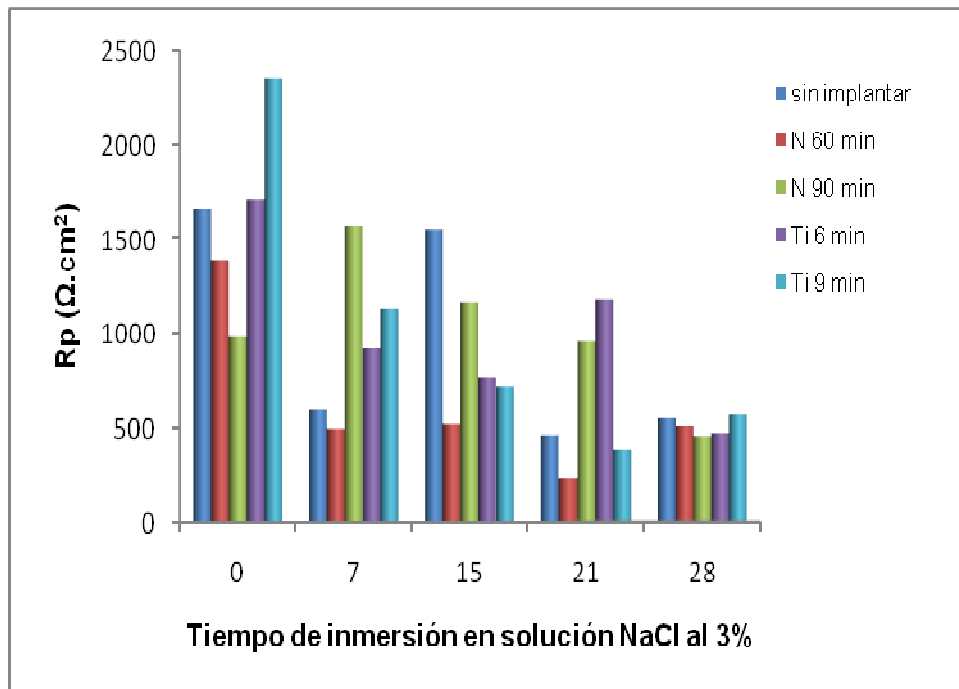
Los valores de R_p encontrados para las muestras tratadas y no tratadas superficialmente son reportados en la tabla 13, en la figura 3 se hace una representación gráfica de los valores de R_p en función de los días de inmersión de las muestras en la solución de NaCl al 3% y en la figura 4 se representan los valores de las velocidades de corrosión en función de los días de inmersión de las muestras en la solución de NaCl al 3%.

Tabla 13. Valores de Rp para los diferentes días de inmersión de las probetas en solución NaCl 3%

DÍAS	Rp ($\Omega.cm^2$)				
	Sin implantar	Nitrógeno 60 min	Nitrógeno 90 min	Titanio 6 min	Titanio 9 min
0	732,4	1387	989,6	1714	2349
7	593,3	497,5	1570	921,4	1127
15	491,8	521,8	1167	764,8	717,8
21	462,6	466,1	959,3	1182	671,3
28	446,2	508,5	458,9	473,5	584,8

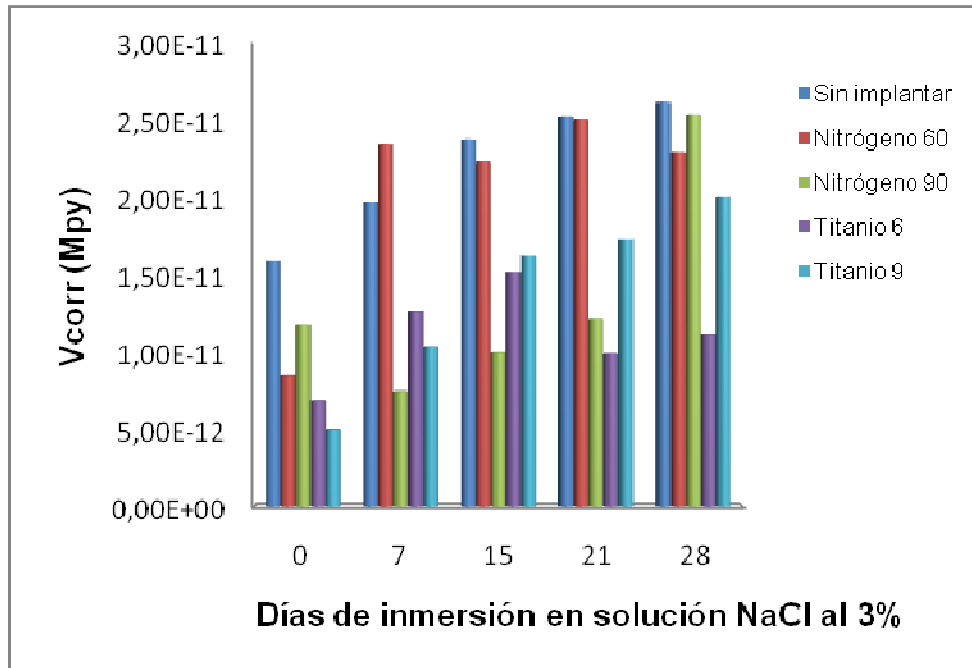
Fuente: Los autores

Figura 3. Representación gráfica de los valores de Rp para los diferentes días de inmersión de las probetas



Fuente: Los autores

Figura 4. Representación gráfica de los valores de velocidad de corrosión para los diferentes días de inmersión de las probetas



Fuente: Los autores

En la figura 3 se observa que la resistencia a la polarización es relativamente mayor en el acero AISI SAE 1045 implantado con titanio a cero días de inmersión en la solución de NaCl al 3%, con respecto a las muestras no implantadas e implantadas con nitrógeno.

En la figura 4 se puede ver que para un tiempo de 15 días de inmersión en solución NaCl al 3% la velocidad de corrosión aumenta en las muestras implantadas con titanio, por ende la resistencia a la polarización disminuye pero aun así estos valores son mayores comparados con las muestras implantadas con nitrógeno y las que se encuentran sin implantar; además para 28 días el comportamiento de la velocidad de corrosión es similar.

Comparando las muestras implantadas con nitrógeno y titanio, las que presentan una mayor resistencia a la corrosión son las implantadas con titanio,

por lo tanto como es de esperarse la velocidad de corrosión disminuye significativamente.

Con las pruebas de Rp también se obtuvieron los valores de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), [9], los cuales son reportados en la tabla 14.

Tabla 14. Densidades de corriente de corrosión para diferentes días de inmersión de las probetas en solución NaCl 3%

DÍAS	Densidad de Corriente ($\mu A/cm^2$)				
	Sin implantar	Nitrógeno 60 min	Nitrógeno 90 min	Titanio 6 min	Titanio 9 min
0	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-5}$
7	$4,38 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$
15	$5,29 \cdot 10^{-5}$	$4,98 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-5}$	$3,40 \cdot 10^{-5}$	$3,62 \cdot 10^{-5}$
21	$5,62 \cdot 10^{-5}$	$5,58 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-5}$
28	$5,83 \cdot 10^{-5}$	$5,11 \cdot 10^{-5}$	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$

Fuente: Los autores

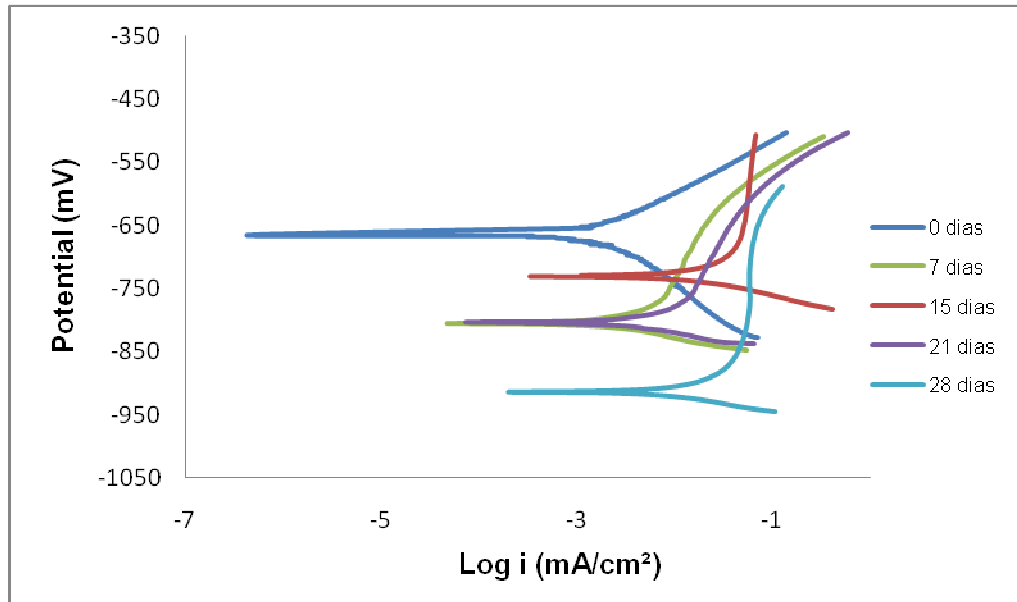
De acuerdo a los valores obtenidos en la tabla 14 la que presenta una menor densidad de corriente de corrosión es la muestra implanta a 9 min con titanio a cero días de inmersión en la solución NaCl al 3%; la probeta sin implantar a 28 días de inmersión en NaCl al 3%, presenta una densidad de corriente de corrosión mayor siendo más susceptible a la degradación.

4.2.3 Ensayos Tafel

En la figura 5 se muestran las curvas Tafel obtenidas para las probetas sin implantar (blancos) inmersas en solución NaCl 3%, donde se observa de manera general, que al aumentar el tiempo de inmersión de las probetas en la

solución, los potenciales disminuyen hacia valores negativos, indicando que termodinámicamente el acero es más susceptible a la corrosión.

Figura 5. Curvas Tafel en probetas sin implantar



Fuente: Los autores

Una vez trazadas las curvas de polarización, las pendientes de Tafel se determinaron por extrapolación.

Prolongando dichas zonas y calculando las pendientes de esas rectas se obtuvieron las pendientes de Tafel⁸ anódicas y catódicas.

A partir de ellas se puede obtener el valor B de la constante de Stern-Geary mediante la ecuación 1:

$$B = (\beta_a \times \beta_c) / [2,3 \times (\beta_a + \beta_c)] \text{ (mV)} \quad (1)$$

Donde:

β_a : pendiente anódica (mV)

β_c : pendiente catódica (mV)

Las densidades de corriente de corrosión i_{corr} fueron determinadas, por el método de intersección de las pendientes de tafel, a partir de los valores de i_{corr} , se determinó la velocidad de corrosión (v_{corr}) de acuerdo a la norma ASTM G 102, utilizando la ecuación 2:

$$v_{corr} = K_1(i_{corr} / \rho) P_{eq} \text{ (mpy)} \quad (2)$$

Donde:

v_{corr} : Velocidad de corrosión (mili pulgadas por año)

K_1 = Constante 0.1288 (mpy * g / $\mu\text{A}\cdot\text{cm}$)

P_{eq} : Peso equivalente

i_{corr} : Densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

ρ : Densidad (g/cm³)

Los datos obtenidos de las velocidades de corrosión para las probetas implantadas y no implantadas se muestran en las tablas 15 y 16 respectivamente.

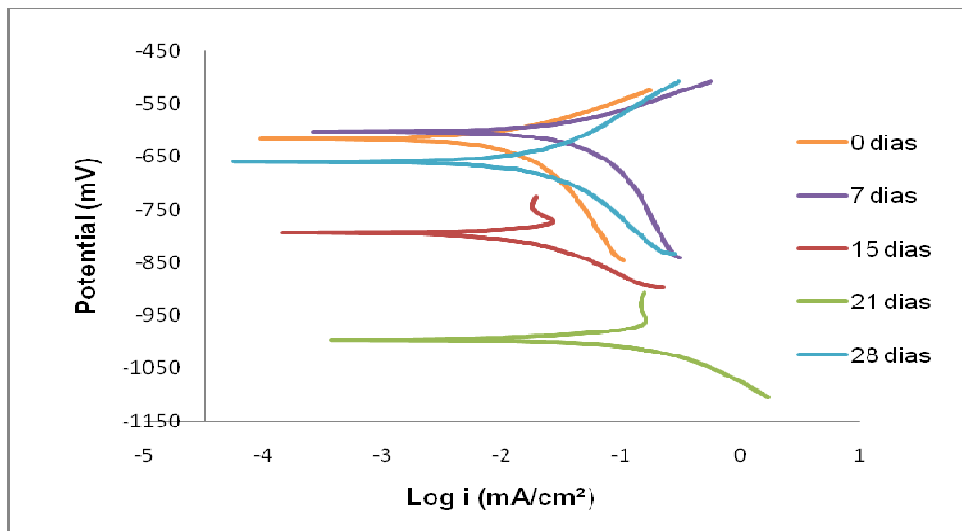
Tabla 15. Valores obtenidos de los ensayos Tafel

Probeta	Tiempo en solución NaCl 3 % (días)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Bc	Ba	V_{corr} (Mpy)
Sin implantar	0 días	2,67	-126.88	84.01	1,20E-06
Sin implantar	7 días	1,798	-37.87	101.47	8,12E-07
Sin implantar	15 días	2,51	-32.42	128.2	1,13E-06
Sin implantar	21 días	1,89	-28.46	79.65	8,53E-07
Sin implantar	28 días	2,06	-26.22	39.52	9,30E-07

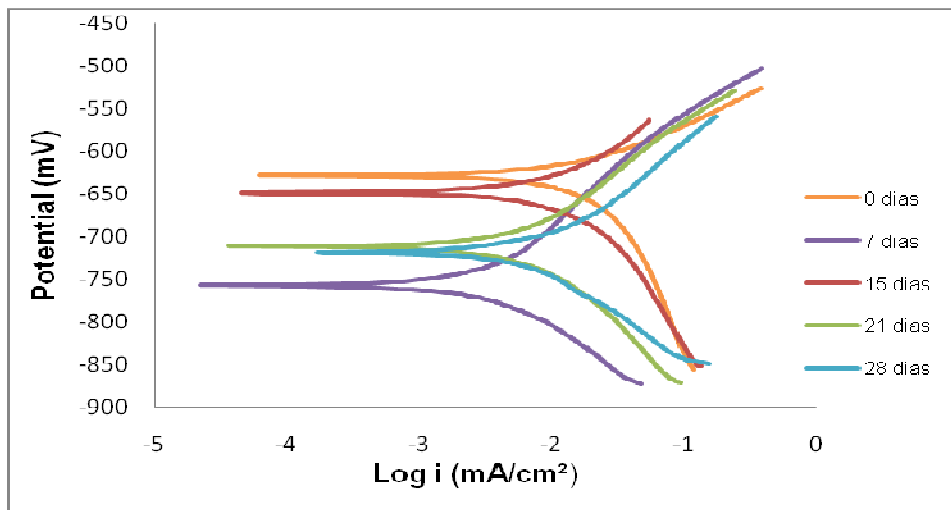
Fuente: Los autores

En las curvas de polarización para probetas implantadas con nitrógeno y titanio (figuras 6 y 7) se puede observar de manera general, que el potencial de corrosión se hace más negativo al aumentar el tiempo de exposición, disminuyendo hacia la región de potenciales activos, por lo que aumenta su tendencia termodinámica a la corrosión.

Figura 6. Curvas Tafel en probetas implantadas a (a) 60 y (b) 90 minutos con Nitrógeno



(a)



(b)

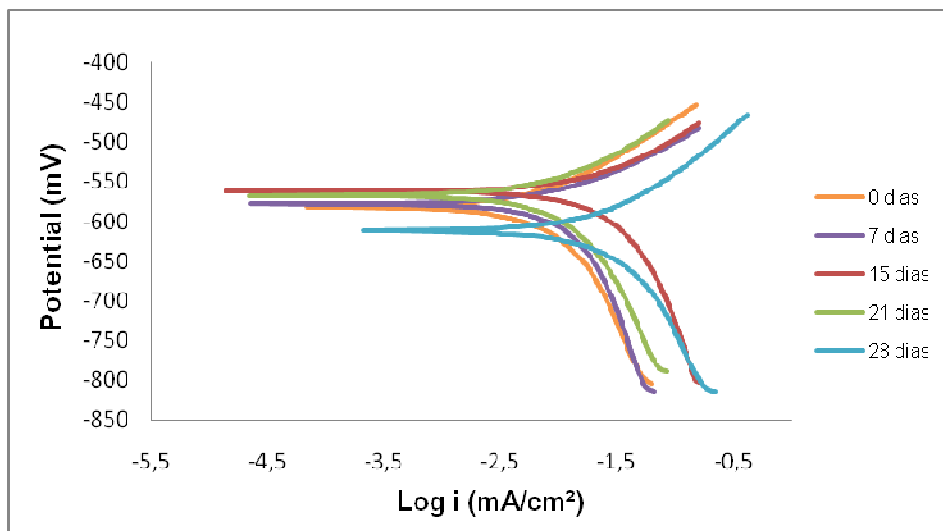
Fuente: Los autores

Para las curvas Tafel de las probetas implantadas a 60 y 90 minutos con nitrógeno a cero días de inmersión (figuras 6a y 6b), presentan un potencial

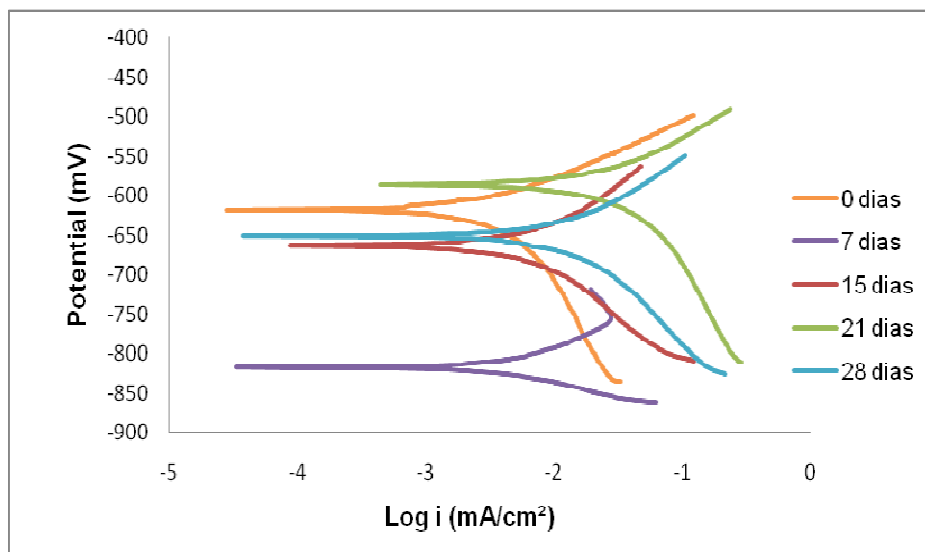
termodinámicamente más estable dado que no se encuentran expuesta a un medio altamente agresivo.

En las curvas Tafel de las probetas implantadas a 60 minutos con Nitrógeno (figuras 6a), se puede observar que el potencial de corrosión se hace más negativo al aumentar el tiempo de inmersión, disminuyendo hacia la región de potenciales activos, por lo que aumenta su tendencia termodinámica a la corrosión, aun así, para los días 15 y 21 la solución salina afectó el material pero no en su totalidad, permitiendo la generación de una película de productos de corrosión pasiva de mayor compactación, la cual evitó que el material se degradara de forma acelerada, exhibiéndose entonces en el día 28, el aumento en el potencial de corrosión dando lugar a la recuperación del sistema. En las curvas de Tafel para las probetas implantadas a 90 minutos con nitrógeno (figuras 6b), se puede observar una tendencia a la disminución de la densidad de corriente (desplazamiento de la curva hacia la izquierda), lo cual indica que la velocidad de corrosión es menor al aumentar el tiempo de inmersión.

Figura 7. Curvas Tafel en probetas implantadas a (a) 6 y (b) 9 minutos Titanio



(a)



(b)

Fuente: Los autores

Para las probetas implantadas a 6 minutos con Titanio (figura 7a), existe en general, una tendencia marcada en la resistencia a la corrosión permaneciendo en el mismo rango, sin embargo para el día 28 la densidad de corriente aumenta y el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más negativos, indicando que la capa pasiva es termodinámicamente inestable y más factible a la corrosión. En las curvas Tafel de las probetas implantadas a 9 minutos con titanio (figura 7b), se exhibe a los 7 días de inmersión la generación de una capa pasiva, la cual disminuye la velocidad de disolución, viéndose reflejado en los días de inmersión posteriores en un aumento de potenciales, indicando que termodinámicamente la corrosión disminuye.

Tabla 16. Valores obtenidos de los ensayos Tafel

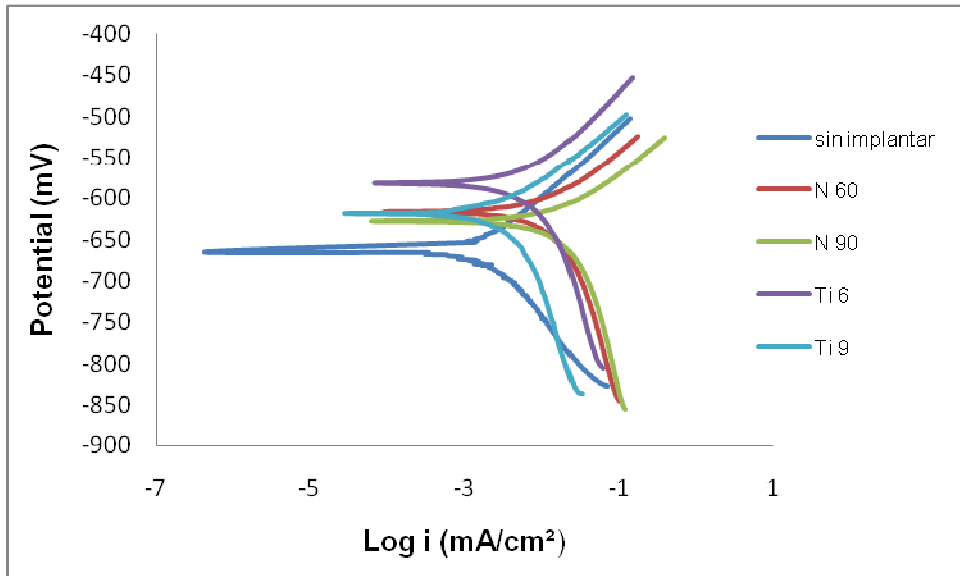
Probetas Implantadas	Tiempo en solución NaCl 3 % (días)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	Bc	Ba	V_{corr} (mpy)
Nitrógeno 60 min	0 días	1,93	-238.15	39.79	8,71E-07
Nitrógeno 60 min	7 días	1,73	-75.62	60.38	7,81E-07
Nitrógeno 60 min	15 días	1,99	-84.76	17.9	8,98E-07
Nitrógeno 60 min	21 días	1,12	-79.21	31.07	5,05E-07
Nitrógeno 60 min	28 días	1,96	-44.57	97.46	8,85E-07
Nitrógeno 90 min	0 días	1,74	-277.15	57.53	7,85E-07
Nitrógeno 90 min	7 días	2,47	-103.26	143.44	1,12E-06
Nitrógeno 90 min	15 días	1,85	-239.36	83.39	8,35E-07
Nitrógeno 90 min	21 días	2,16	-150.92	120.56	9,75E-07
Nitrógeno 90 min	28 días	2,1	-109.54	120.73	9,48E-07
Titanio 6 min	0 días	2,06	-156.38	68.49	9,30E-07
Titanio 6 min	7 días	1,89	-396.17	59.57	8,53E-07
Titanio 6 min	15 días	1,5	-397.98	73.45	6,77E-07
Titanio 6 min	21 días	1,92	-311.41	81.86	8,67E-07
Titanio 6 min	28 días	1,53	-283.79	96.78	6,90E-07
Titanio 9 min	0 días	2,34	-245.37	68.51	1,05E-06
Titanio 9 min	7 días	2,45	-38.49	61.13	1,10E-06
Titanio 9 min	15 días	2,28	-106.51	112.33	1,03E-06
Titanio 9 min	21 días	1,4	-304.48	91.478	6,32E-07
Titanio 9 min	28 días	1,96	-143.74	89.558	8,89E-07

Fuente: Los autores

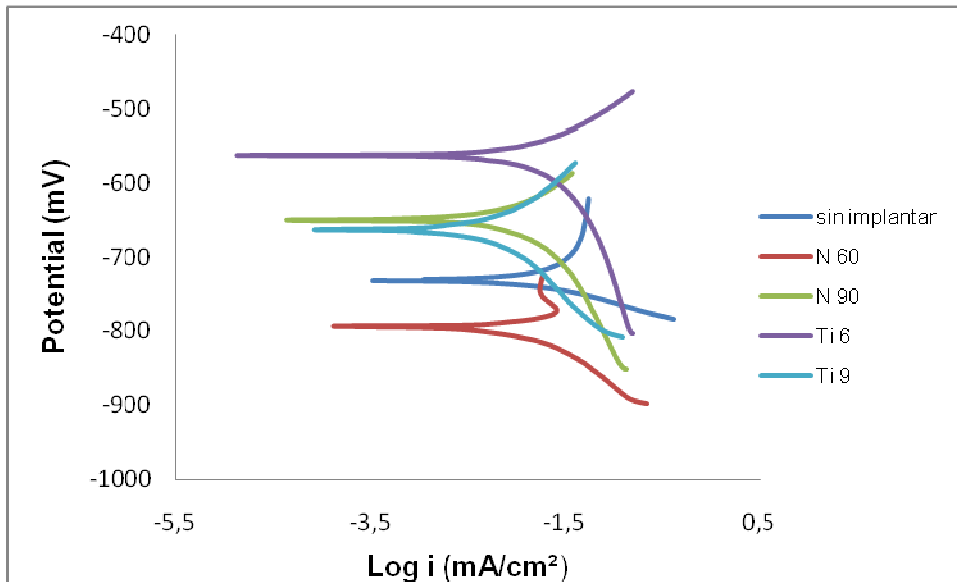
En la figura 8a, 8b y 8c se observan las curvas Tafel para las probetas implantadas y no implantadas, indicando desde el punto de vista termodinámico, que las probetas modificadas con titanio a 6 y 9 minutos

muestran un potencial más noble (menos negativo), presentando un comportamiento de mayor estabilidad en la interfase metal-solución.

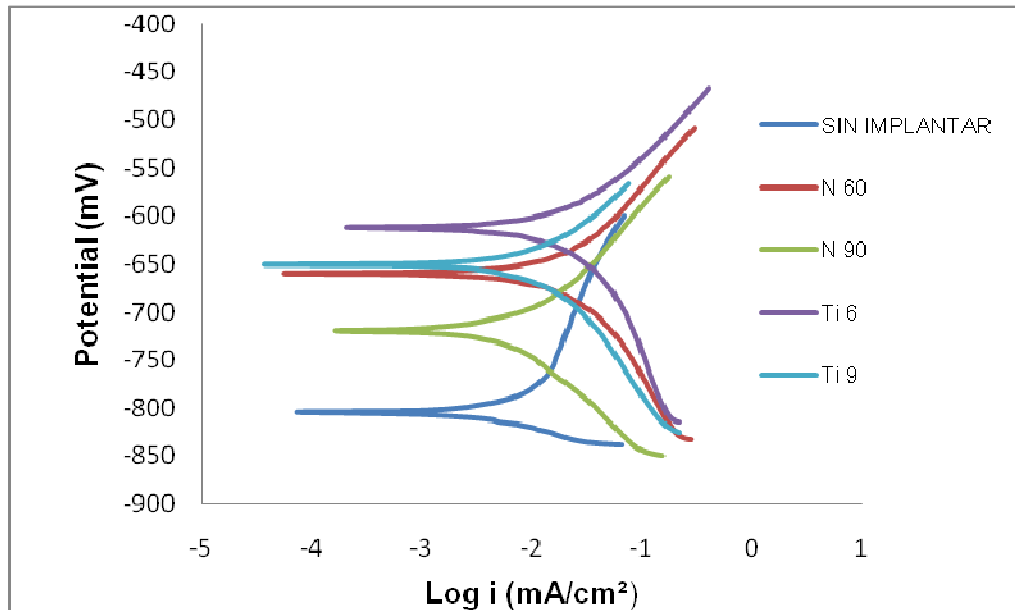
Figura 8. Curvas Tafel en probetas implantadas y no implantadas con nitrógeno y titanio inmersas en solución NaCl al 3%, (a) 0, (b) 15 y (c) 28 días



(a)



(b)



(c)

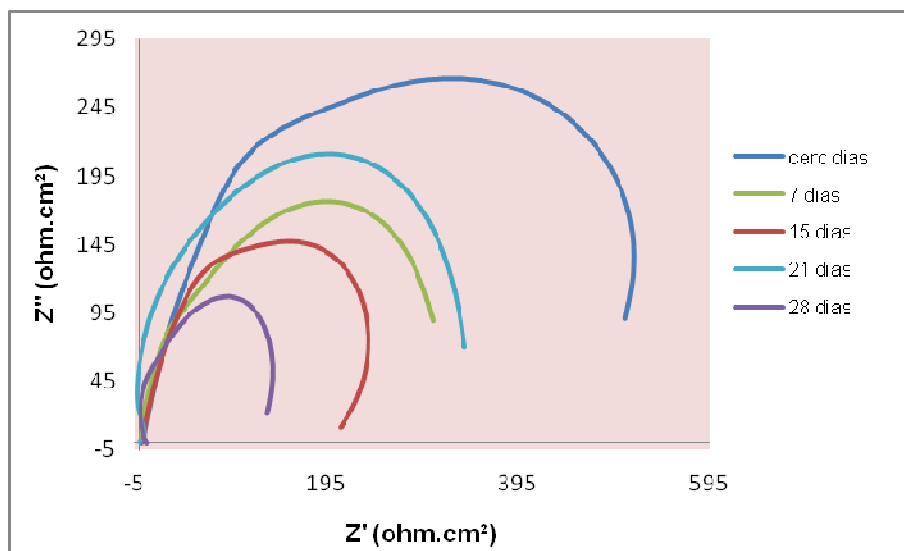
Fuente: Los autores

4.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los diagramas de Nyquist para las probetas sin implantar corresponden a los semicírculos (círculos no ideales), indicando que el sistema electroquímico está bajo control de activación (Ver figura 9).

Para un tiempo de 15 y 28 días se observa que los diámetros de los semicírculos sobre el eje real, son menores en comparación con los demás tiempos de exposición, indicando un aumento en la velocidad de corrosión.

Figura 9. Diagramas de Nyquist en probetas sin implantar inmersas en solución NaCl al 3%



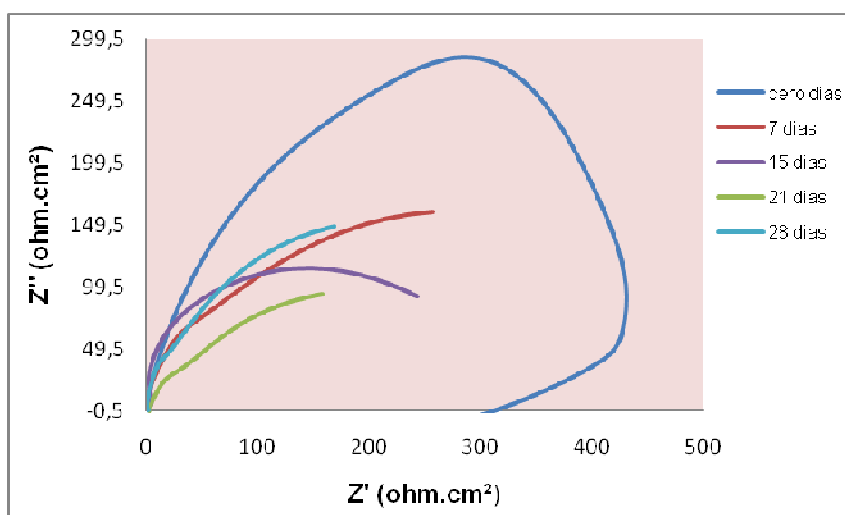
Fuente: Los autores

Las figuras 10a y 10b muestran la impedancia electroquímica para las probetas implantadas con nitrógeno a 60 minutos y 90 minutos; se puede observar que a cero días los diagramas de Nyquist están constituidos por dos arcos, el primero, a altas frecuencias, está relacionado con la carga de la doble capa eléctrica en paralelo con la resistencia de transferencia de carga (R_{tc}). El segundo es un arco inductivo a frecuencias intermedias que puede ser asociado con procesos de disolución de especies que reaccionan sobre la superficie del metal.

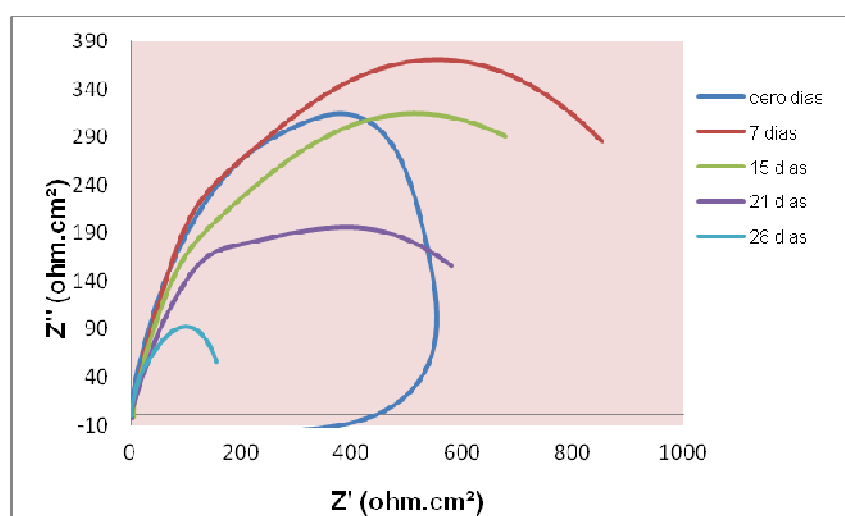
Para las probetas implantadas a 60 minutos con Nitrógeno (figura 10a) los diagramas de Nyquist muestran un semicírculo parcial que no alcanza el límite a bajas frecuencias, cuando se encuentran inmersas a 7, 15, 21 y 28 días, indicando una relación reactancia-capacitancia grande; comportamiento que puede presentarse debido a la formación de una película conductora, de superficie grande y capacitancia alta.

En la figura 10b, se observa la evolución con el tiempo de los espectros de impedancia, observándose como decrece la resistencia de transferencia de carga para los días de inmersión mayor (21 y 28 días), en consecuencia aumentando la corrosión de la probeta de trabajo, debido a la contaminación por cloruros, este hecho se corrobora con los cambios aparentes observados en la superficie de la probeta.

Figura 10. Diagramas de Nyquist en probetas implantadas con iones de nitrógeno, (a) 60 y (b) 90 minutos



(a)

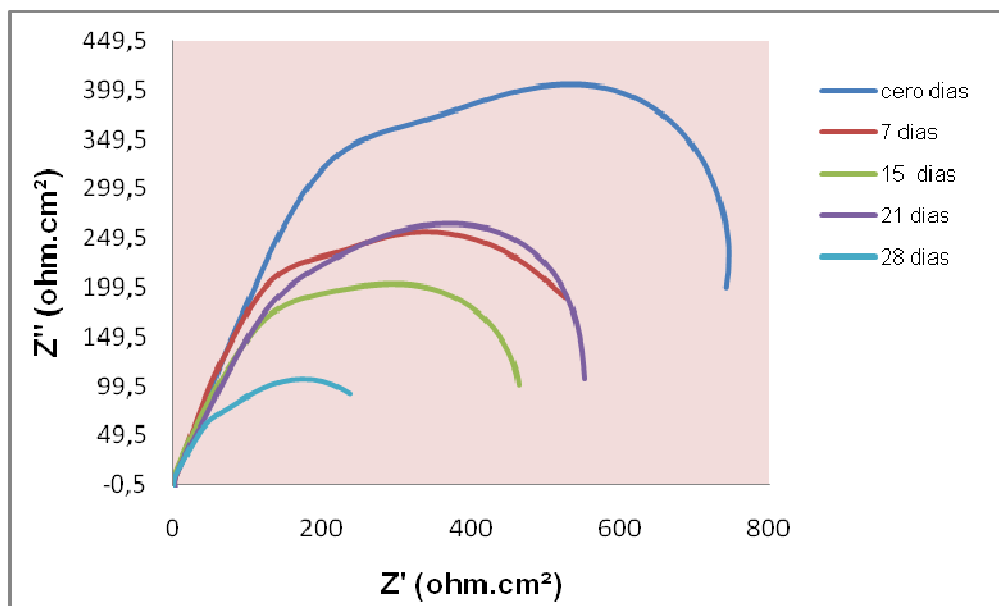


(b)

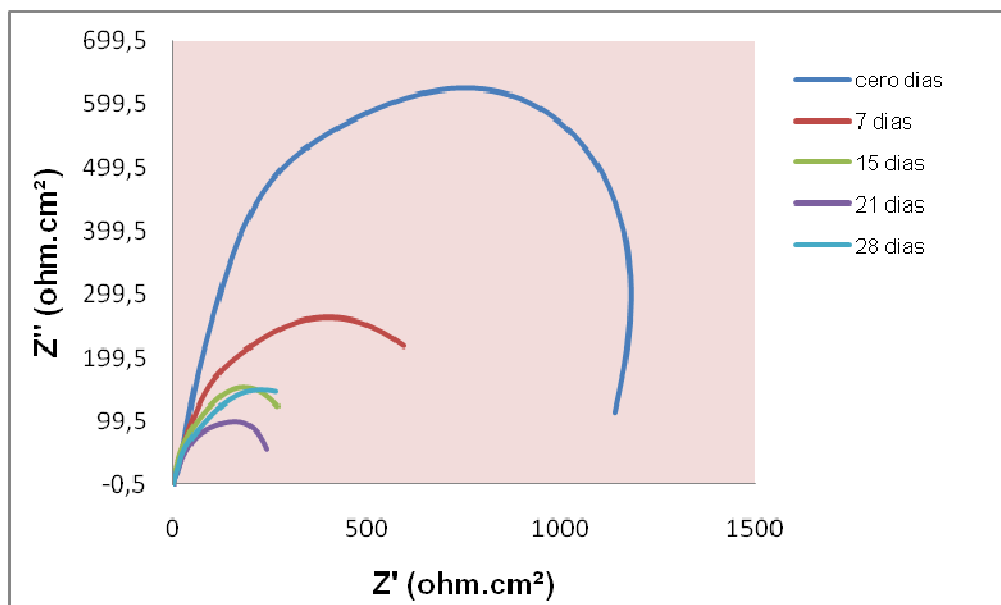
Fuente: Los autores

En los diagramas de Nyquist para las probetas implantadas con titanio a 6 y 9 minutos (figura 11a y 11b) se observa que a cero días la resistencia a la polarización es mayor, en comparación con los demás días de inmersión, esto es debido a la presencia de una capa de óxido que hace que el material se encuentre en un estado de pasivación. Sin embargo la capa de óxido formada es delgada e inestable, lo cual permitió que a medida que los días de inmersión aumentaban el proceso de corrosión se acelerara, a excepción de la probeta implantada con titanio a 6 minutos e inmersa a 21 días (figura 11a) para la cual existe la posible presencia de una capa de óxido en la superficie, protegiendo al material del ataque por cloruros.

Figura 11. Diagramas de Nyquist de probetas implantadas con iones de titanio a, (a) 6 y (b) 9 minutos



(a)

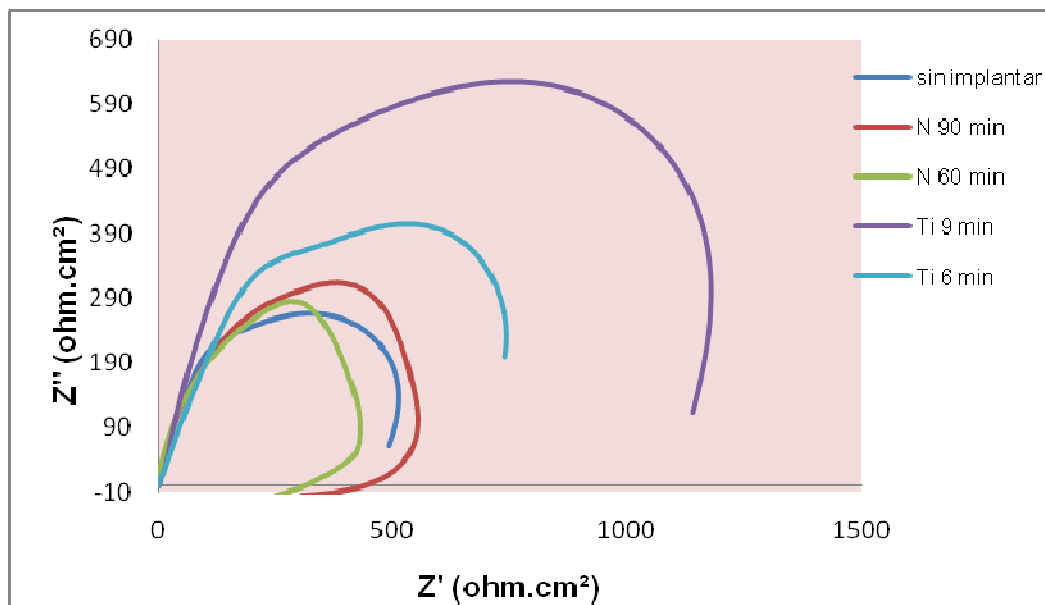


(b)

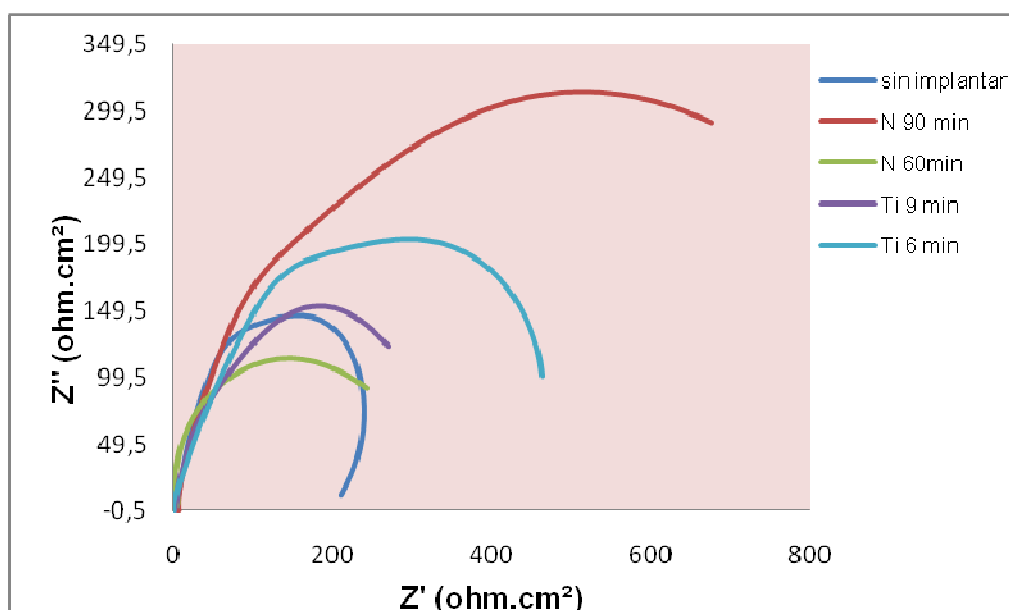
Fuente: Los autores

En la figura 12a, 12b y 12c se observa en forma general que las probetas implantadas presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión en solución de NaCl 3%. Los diagramas de Nyquist muestran un aumento en el diámetro del semicírculo para las probetas implantadas con titanio, alcanzando longitudes de impedancia mayores. Las probetas implantadas con nitrógeno a 60 y 90 minutos, presentaron una curva capacitiva muy grande para 15 y 28 días de inmersión, lo que indica que el acero se corroe más lentamente, protegiéndose de la acción del agente corrosivo.

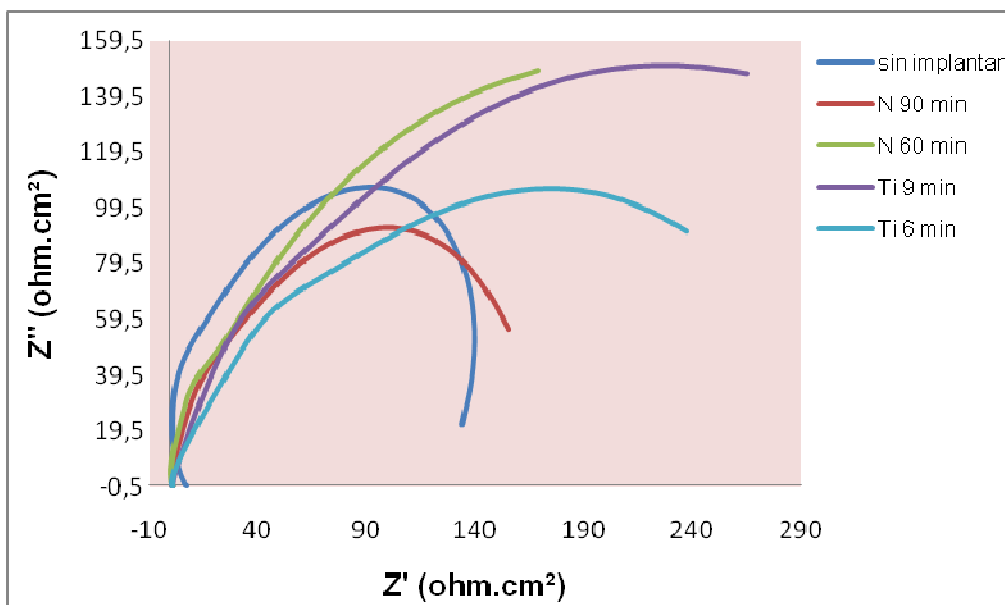
Figura 12. Diagramas de Nyquist en probetas no implantadas e implantadas con nitrógeno y titanio a, (a) 0, (b) 15 y (c) 28 días de inmersión



(a)



(b)



(c)

Fuente: Los autores

La presencia de una película conductora porosa en la superficie del acero es condicionante para que exista un mecanismo de corrosión por picadura, y de acuerdo a los espectros de impedancia, evidentemente este tipo de material es muy susceptible a presentar un mecanismo de transferencia de carga, cuando se encuentra en contacto con la solución salina.

4.2.3.1 Circuito equivalente

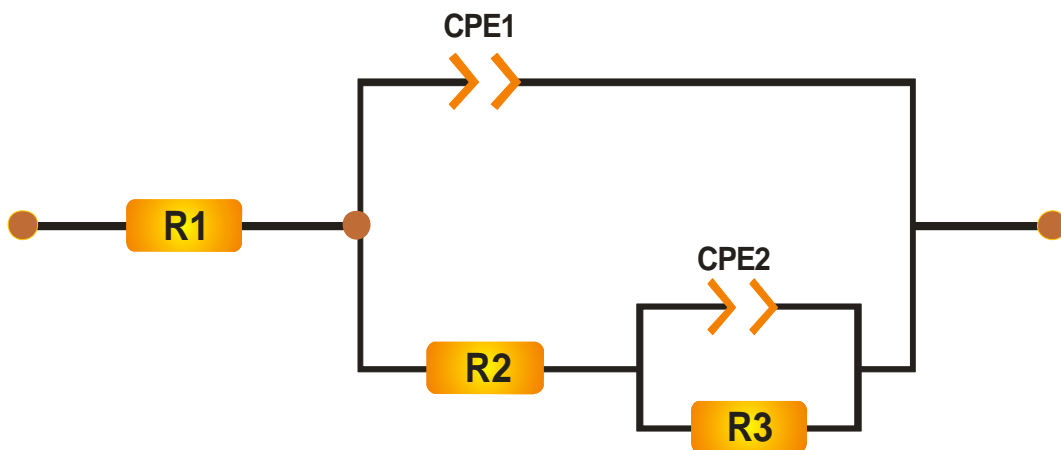
Tomando como base el análisis anterior se propuso un modelo de circuito equivalente para tratar de interpretar el significado del sistema electroquímico el cual fue válido para todos los diagramas de impedancia.

Se realizaron simulaciones para diferentes tipos de interfases electrodo – electrolito utilizando el software Zview (Scribner Associates, Inc), además del ajuste de datos experimentales. Los datos experimentales se analizaron a través de un circuito equivalente compuesto por elementos simples como

resistencias y elementos complejos (elementos de fase constante - CPE). Zview se utilizó como una herramienta para la generación de los espectros de los circuitos equivalentes en diagramas de Nyquist y Bode (Ver anexo C), y para una rápida variación de las propiedades de cada elemento en el circuito eléctrico.

Para hacer el ajuste se propuso el modelo de la Figura 13, pero como la distribución real de las cargas no es totalmente de tipo condensador, se cambió por un elemento CPE (Ver anexo D).

Figura 13. Circuito equivalente en paralelo tipo Randles de orden II empleado para modelar la respuesta del sistema electroquímico acero/implantación



Fuente: Los autores

La figura 13, muestra la resistencia R_1 de la solución (NaCl al 3%), un elemento de fase constante (CPE1) que es la capa externa de la capacitancia incluyendo la capa pasiva de los productos de corrosión y que está en paralelo con R_2 que es la resistencia de la capa pasiva.

En el modelo, a bajas frecuencias en paralelo se observan los elementos correspondientes a la doble capa electroquímica, su capacitancia (CPE2) y su resistencia a la polarización Rp (R3).

Los espectros obtenidos son caracterizados por la presencia de dos domos, estos semicírculos son achatados (es decir su centro no está sobre el eje real de la impedancia), esto se debe probablemente a las heterogeneidades en la superficie o a productos de corrosión sólidos presentes.

En las Tablas 17 al 21, se muestran los valores de los elementos del circuito obtenidos mediante el ajuste con el software Zview. Como se puede observar para los diferentes sistemas, el comportamiento capacitivo aumenta con el tiempo de inmersión, mientras que el comportamiento resistivo disminuye. Esto significa que se está permitiendo el paso de agentes agresivos (O₂, Cl⁻, y H₂O), desde la solución hacia la superficie del material.

Tabla 17. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas sin implantación iónica

PROBETAS BLANCO(SIN IMPLANTACIÓN IONICA)				
TIEMPO (DIAS)	CPE1 (F/cm²)	R2 (Ohm.cm²)	CPE2 (F/cm²)	R3 (Ohm.cm²)
0	0,0022943	3,582	0,0025851	684,2
7	0,0036529	2,933	0,0042576	362,4
15	0,0112511	16,4	0,0047785	365,4
21	0,0053613	8,192	0,0097318	330
28	0,0166841	1,568	0,0275281	258,3

Fuente: Los autores

Tabla 18. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 60 minutos con Nitrógeno

PROBETAS IMPLANTADAS A 60 MINUTOS CON NITRÓGENO				
TIEMPO (DIAS)	CPE1 (F/cm²)	R2 (Ohm.cm²)	CPE2 (F/cm²)	R3 (Ohm.cm²)
0	0,0011004	119,7	0,0010235	360,5
7	0,0098347	23,75	0,014038	393,3
15	0,0068257	6,176	0,015288	228,4
21	0,0063034	2,435	0,038361	206,6
28	0,0243311	27,87	0,026939	301,7

Fuente: Los autores

Tabla 19. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 90 minutos con Nitrógeno

PROBETAS IMPLANTADAS A 90 MINUTOS CON NITRÓGENO				
TIEMPO (DIAS)	CPE1 (F/cm²)	R2 (Ohm.cm²)	CPE2 (F/cm²)	R3 (Ohm.cm²)
0	5,081E-06	3,281	0,0011929	646,6
7	0,0013417	15,83	0,0037613	1000
15	0,00033137	0,03888	0,0059317	865,1
21	0,0011761	13,66	0,0040712	633,3
28	0,020807	31,9	0,019706	166,2

Fuente: Los autores

Tabla 20. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS para las probetas implantadas a 6 minutos con Titanio

PROBETAS IMPLANTADA A 6 MINUTOS CON TITANIO				
TIEMPO (DIAS)	CPE1 (F/cm²)	R2 (Ohm.cm²)	CPE2 (F/cm²)	R3 (Ohm.cm²)
0	6,055E-05	6,054	0,0028165	1134
7	0,00030694	4,8	0,0045126	732
15	0,00015089	3,733	0,0046069	580,2
21	0,0010089	26,44	0,0038775	700,6
28	0,003159	9,664	0,012847	309,3

Fuente: Los autores

Tabla 21. Resultados de ajuste de circuito equivalente a la respuesta obtenida por el método de EIS en las probetas implantadas a 9 minutos con Titanio

PROBETAS IMPLANTADAS A 9 MINUTOS CON TITANIO				
TIEMPO (DIAS)	CPE1 (F/cm²)	R2 (Ohm.cm²)	CPE2 (F/cm²)	R3 (Ohm.cm²)
0	7,630E-05	11,09	0,0021946	1612
7	1,764E-06	1,049	0,0059282	724,1
15	0,01051	2,893	0,0062906	381,4
21	0,0074133	39,77	0,0043345	247,7
28	0,0023247	2,876	0,014727	447,2

Fuente: Los autores

En las tablas anteriores (17 a 21) se observa que tanto R2 como R3 decaen con el tiempo de inmersión, como consecuencia de la adsorción por parte de la película, de agua y contaminantes.

El oxígeno y el agua reaccionan con el hierro para formar óxidos, en los espectros de impedancia se observa la aparición de una constante de tiempo

adicional (máximo de theta) a bajas frecuencias (0,01Hz a 100 Hz), la cual es indicio de reacciones en la doble capa electroquímica.

En la tabla 22, se observa las densidades de corriente de corrosión obtenidas por EIS. Para el tiempo inicial la probeta implantada con titanio a 9 minutos presentó la menor i_{corr} con un valor aproximado de $1,6129E-05$ A/cm², mientras que para este tiempo la probeta implantada con nitrógeno a 60 minutos registro la mayor i_{corr} con un valor de $7,21221E-05$ A/cm².

A los 28 días de exposición la probeta implantada con titanio a 9 minutos siguió presentando la menor densidad de corriente de corrosión con un valor de $5,81395E-05$ A/cm², resaltando su mejor resistencia a la corrosión ante el medio agresivo de cloruros.

En la tabla 22 se muestra una tendencia con el tiempo para todas las probetas (implantadas y no implantadas) al aumento de la densidad de corriente de corrosión.

Tabla 22. Densidades de corriente de corrosión obtenidas por EIE, utilizando B teórico de 0,026 Voltios para aceros al carbono

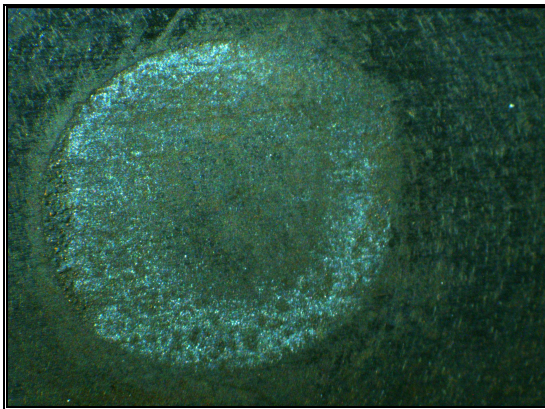
DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORROSIÓN (A/cm ²)					
TIEMPO (DIAS)	BLANCO	Nitrógeno 60 min	Nitrógeno 90 min	Titanio 6 min	Titanio 9 min
0	3,80006E-05	7,21221E-05	4,02103E-05	2,29277E-05	1,6129E-05
7	7,17439E-05	6,61073E-05	0,000026	3,55191E-05	3,59066E-05
15	7,11549E-05	0,000113835	3,00543E-05	4,48121E-05	6,81699E-05
21	7,87879E-05	0,000125847	4,10548E-05	3,7111E-05	0,000104966
28	0,000100658	8,61783E-05	0,000156438	8,40608E-05	5,81395E-05

Fuente: Los autores.

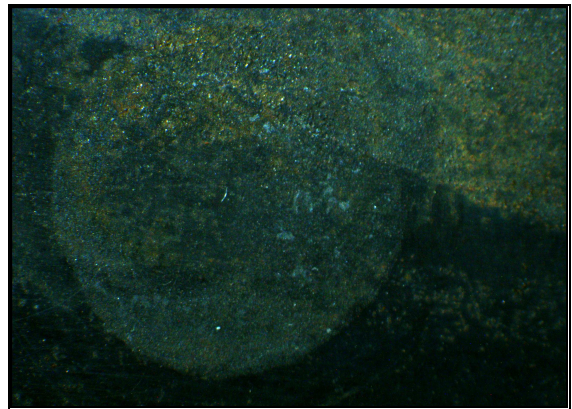
4.3 INSPECCIÓN VISUAL

La inspección en las probetas implantadas y no implantadas se realizó de manera general donde se identificó la presencia de corrosión uniforme y corrosión por rendijas. En la fotografía 9 se observa la región ensayada con las pruebas electroquímicas donde se corrobora la corrosión por rendijas la cual fue causada por el contacto entre la probeta y el empaque de la celda plana; además de ello, en las probetas implantadas con nitrógeno a 90 minutos y con titanio a 6 minutos, se identificó corrosión localizada, encontrándose la posible presencia de óxidos como hematita (amarillo), hidróxidos (rojo-pardo) y cloruro férrico (azul-verdoso) (Ver anexo E).

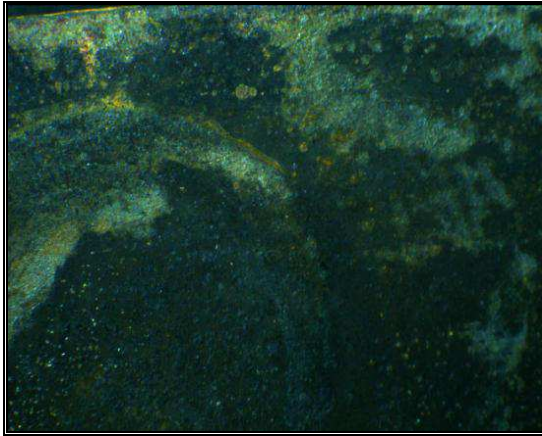
Fotografía 9. Registro final de las probetas (a) sin implantación a cero y (b) 28 días, (c) implantadas con nitrógeno a 60 y (d) 90 minutos a 28 días, (e) implantadas con titanio a 6 y (f) 9 minutos a 28 días



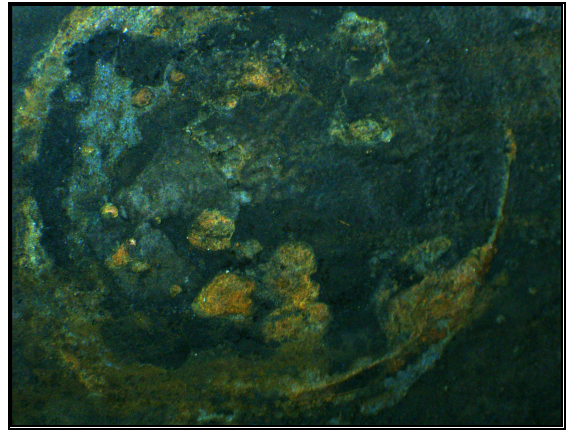
a)



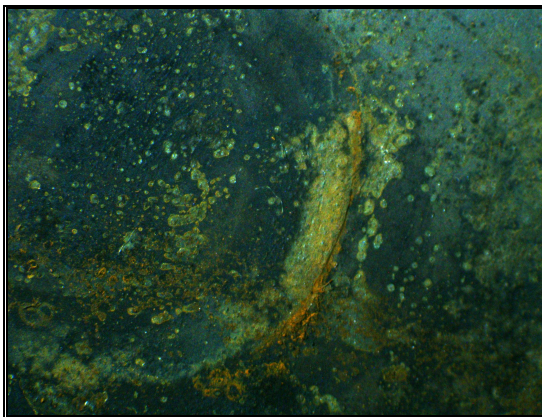
b)



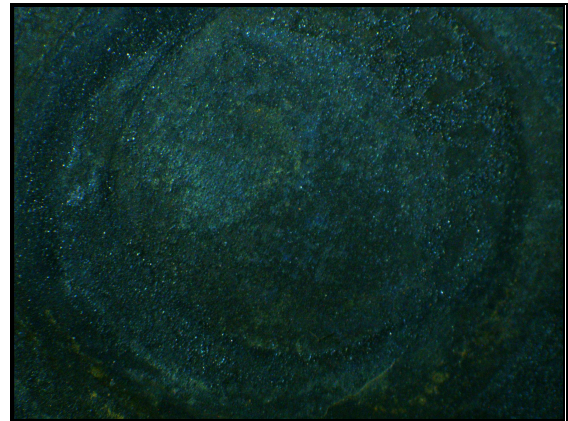
c)



d)



e)



f)

Fuente: Los autores

4.4 ESPECTROSCOPIA DE PLASMAS INDUCIDOS POR LÁSER (LIBS)

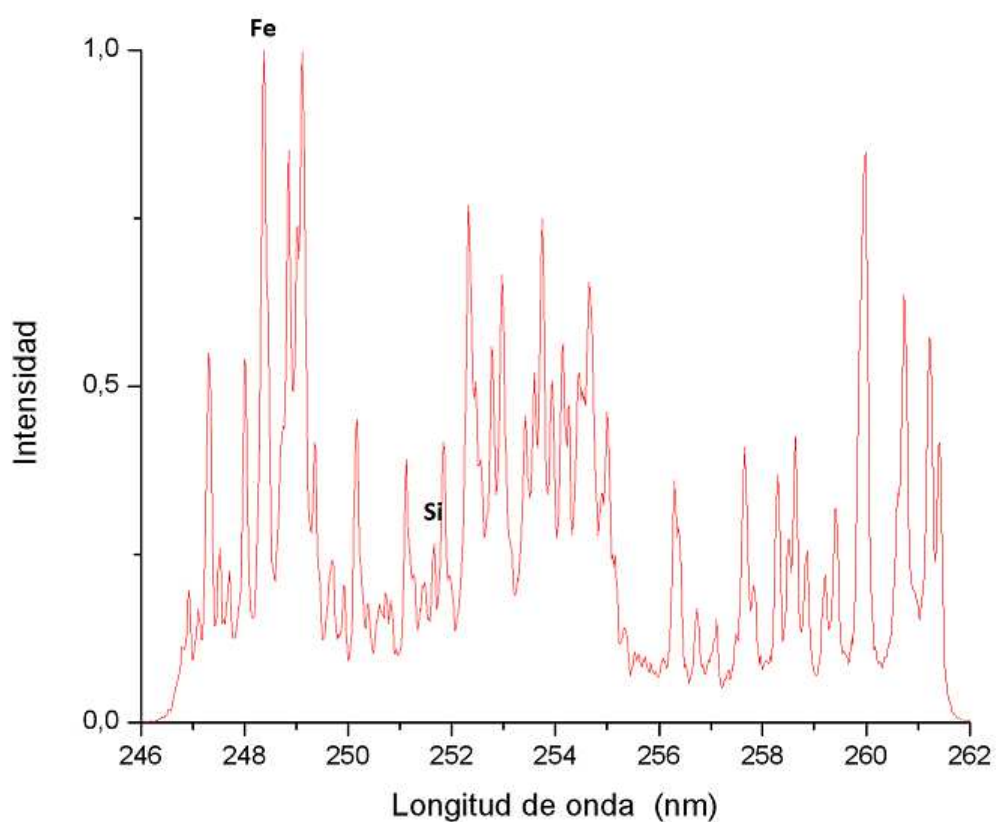
El análisis multielemental de los productos de corrosión se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM), de la Escuela de Física de la UIS, utilizando un sistema instrumental con un espectrómetro Jarrell-Ash tipo Ebert (3.4m de distancia focal) de alta resolución.

Mediante la técnica LIBS, se identificaron los elementos presentes en los productos de corrosión obtenidos de las probetas de acero AISI SAE 1045

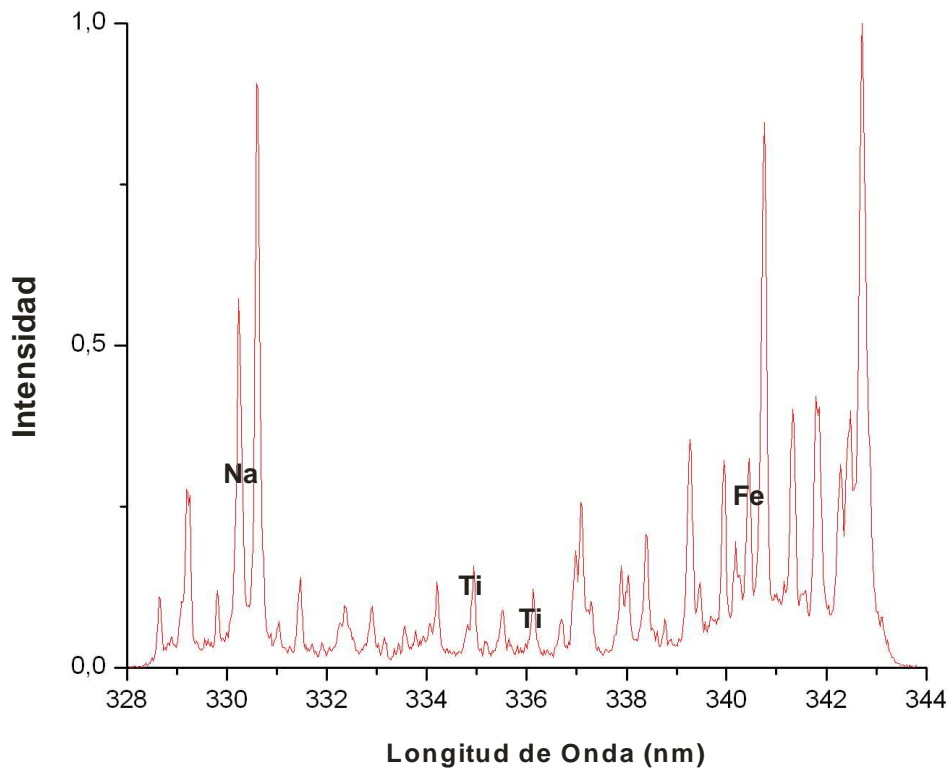
implantadas con titanio y nitrógeno, después de estar inmersas en una solución de NaCl al 3%.

En las figuras 14a y 14b se muestran los espectros de intensidad respecto a la longitud de onda de los elementos presentes en los productos de corrosión de las probetas implantadas con titanio, tales como Fe, Si, Ti, Na, entre otros.

Figura 14. Espectro LIBS de los productos de corrosión en probetas implantadas con titanio (a) Fe y Si y (b) Na, Ti y Fe



(a)



(b)

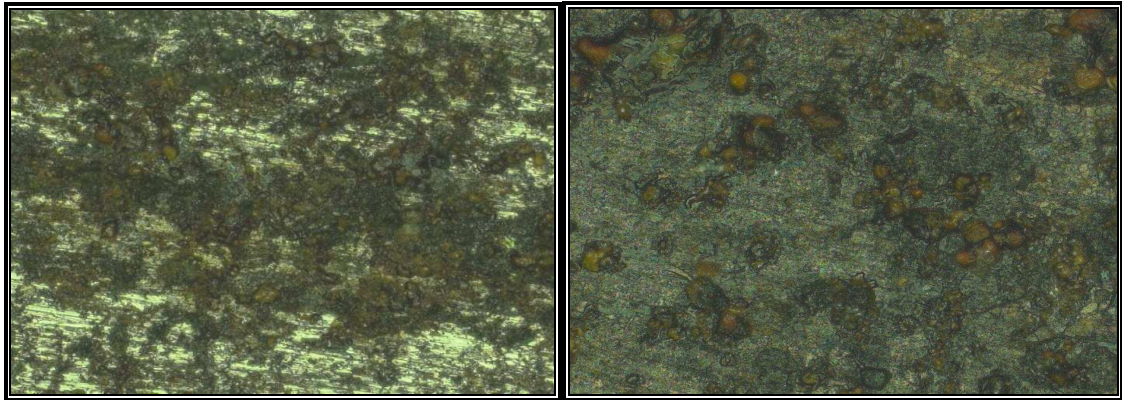
Fuente: Laboratorio LEAM - UIS

4.5 MICROSCOPIA ÓPTICA

Los registros adquiridos para la textura y la topografía de la superficie en las muestras implantadas y no implantadas corresponden aproximadamente a la zona más afectada, donde se visualiza el mayor deterioro por picadura.

En las fotografías 10 (a y b) se observó el mayor deterioro y formación de picaduras en la superficie de las muestras. En la fotografía 11 (a y b) se representa la topografía de la superficie observándose una rugosidad muy irregular.

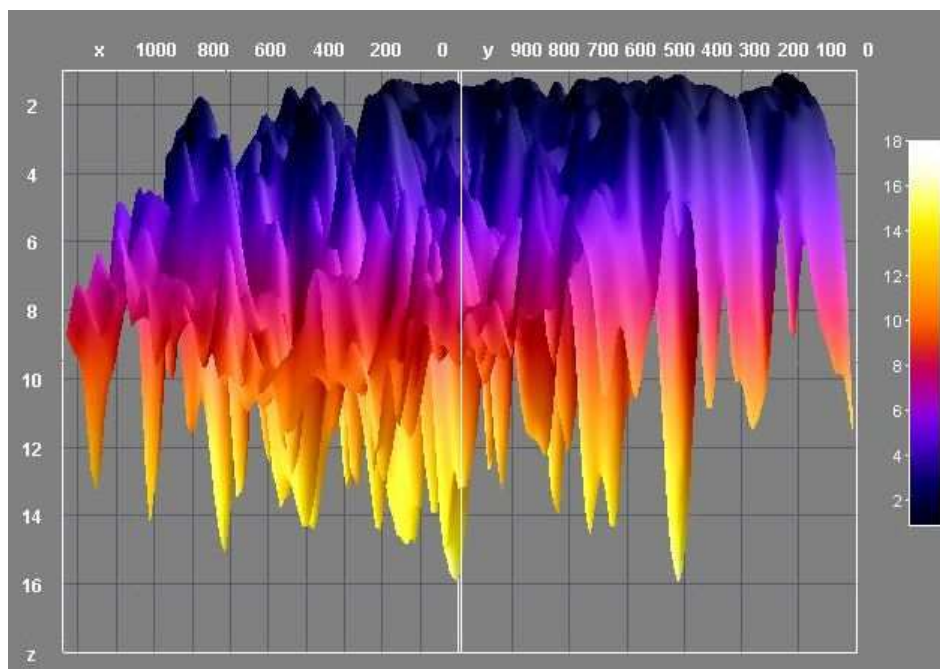
Fotografía 10. Textura de la probeta sin implantar (a) 0 y (b) 28 días de inmersión



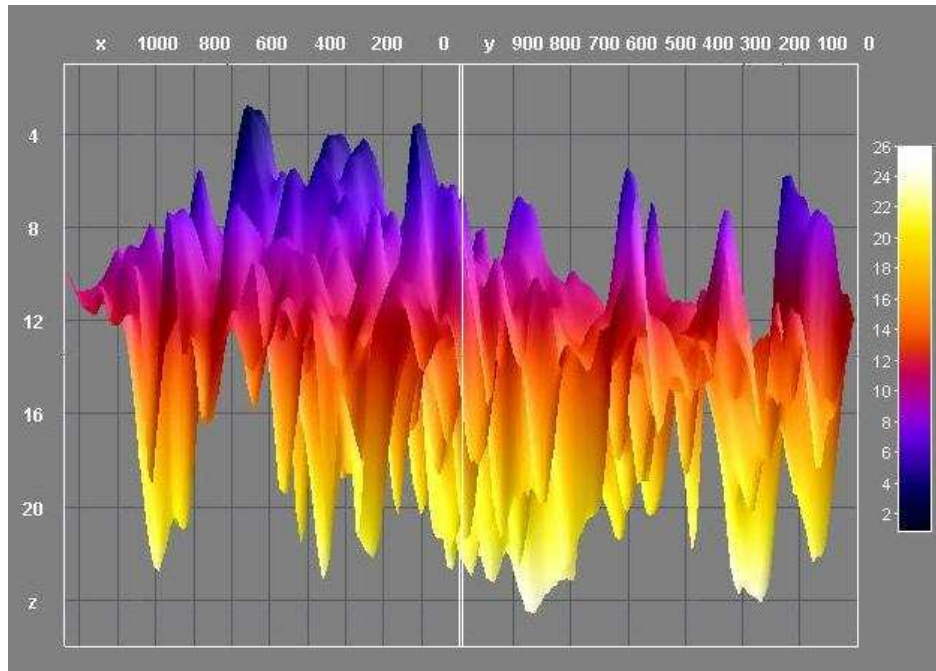
a)

b)

Fotografía 11. Topografía de la probeta sin implantar (a) 0 y (b) 28 días de inmersión



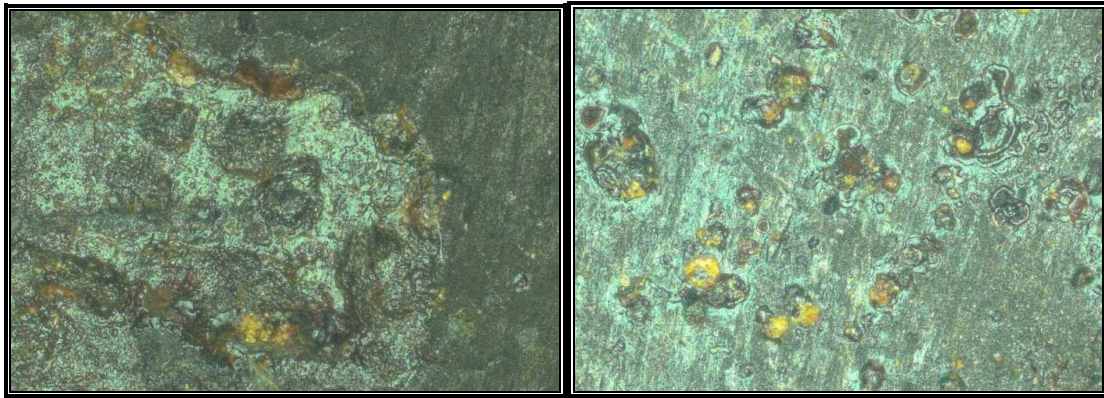
a)



b)

En las fotografías 12a y 12b se verifica la efectividad de la implantación de nitrógeno a un tiempo de 90 minutos, donde el deterioro de la superficie es relativamente menor comparada con la implantada con nitrógeno a un tiempo de 60 minutos. En la fotografía 13a y 13b la superficie de las probetas presentan un leve decaído que pudo ser causado por el bombardeo iónico durante la modificación superficial. De igual forma, apreciamos un comportamiento más uniforme en la topografía de la probeta implantada con nitrógeno a 90 minutos que la implantada a 60 minutos.

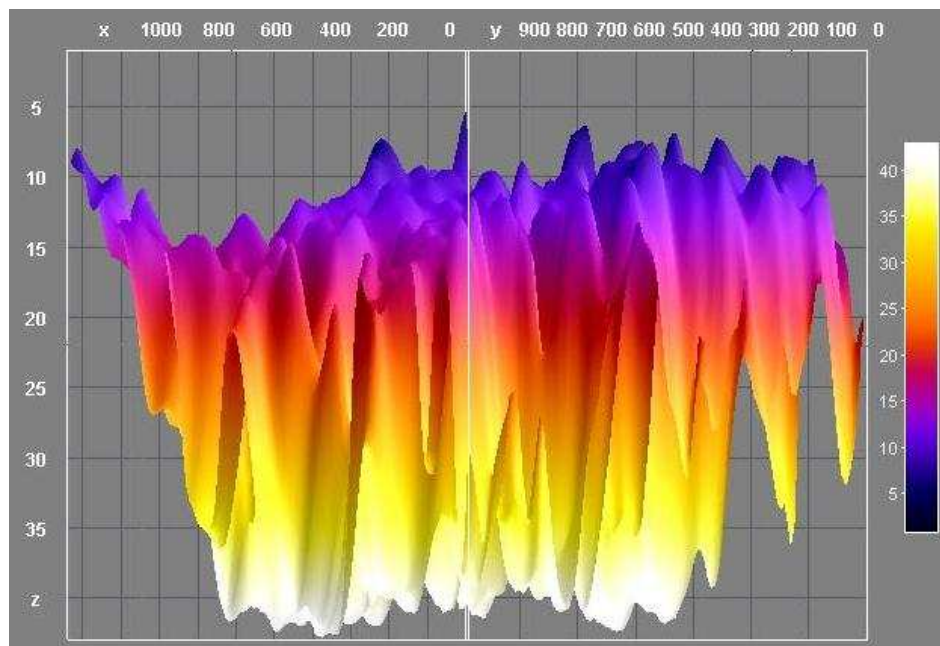
Fotografía 12. Textura de la probeta implantada con nitrógeno (a) 60 y (b) 90 minutos



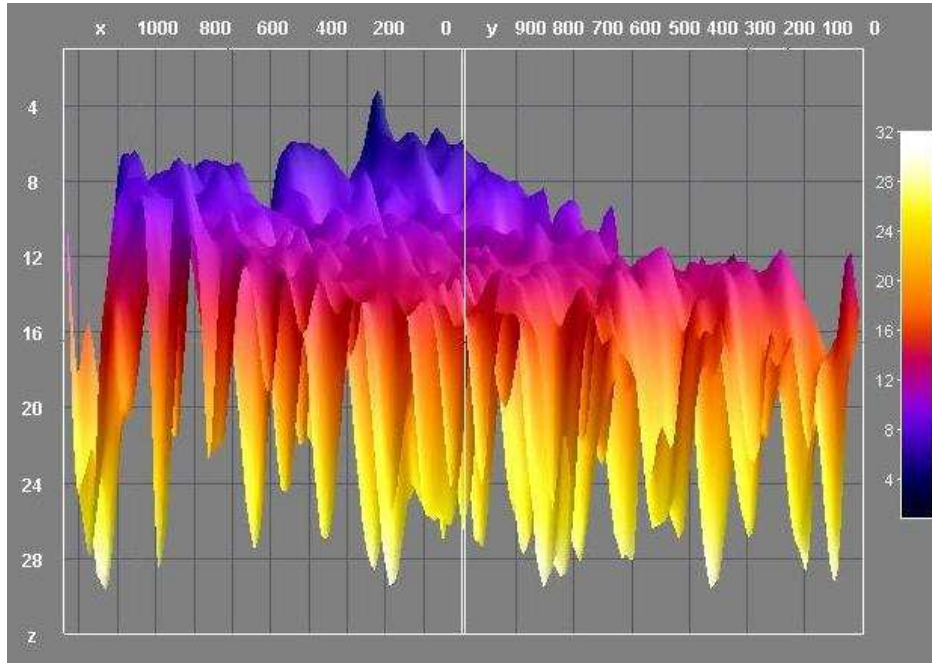
a)

b)

Fotografía 13. Topografía de la probeta implantada con nitrógeno (a) 60 y (b) 90 minutos



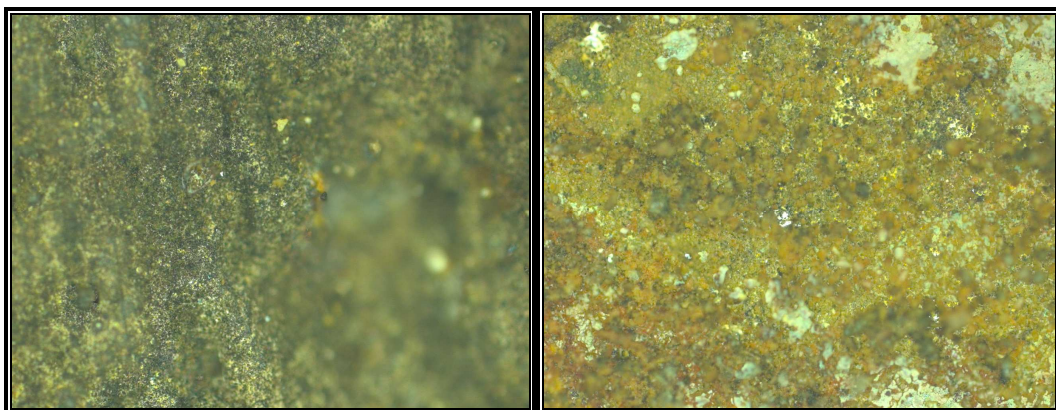
a)



b)

La fotografía 14a y 14b muestra la textura de las probetas implantadas con titanio a 6 y 9 minutos, donde se observa una disminución del deterioro superficial con respecto a las probetas no modificadas y modificadas con nitrógeno. En la fotografía 14a se aprecia una región afectada (inferior derecha) por la corrosión por rendijas, donde se ve con mayor claridad en la fotografía 15a (Zona de mayor protuberancia).

Fotografía 14. Textura de la probeta implantada con titanio (a) 6 y (b) 9 minutos

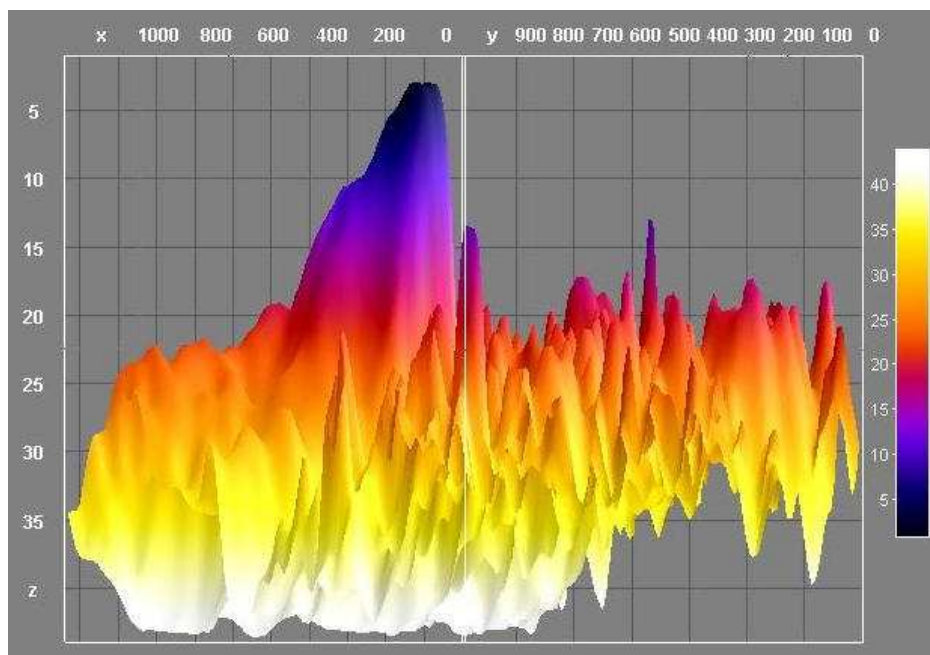


a)

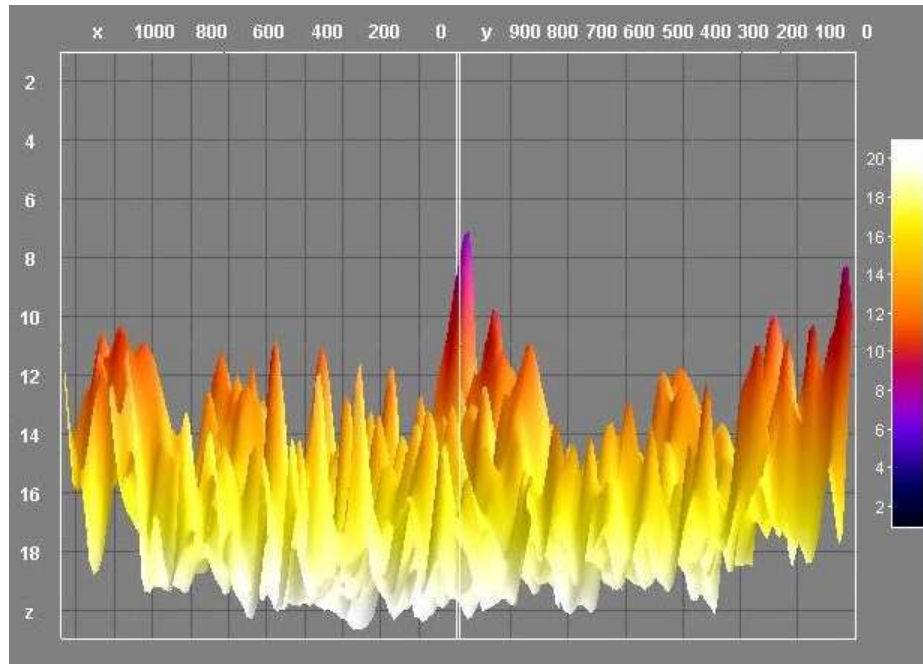
b)

La topografía de las probetas implantadas con titanio a 6 y 9 minutos se muestran en la fotografía 15 (a y b). Comparando las topografías de todas las muestras se observa que las probetas implantadas con titanio presenta una disminución muy significativa de la rugosidad, especialmente la tratada a 9 minutos de exposición. En la fotografía 15a se observa

Fotografía 15. Topografía de la probeta implantada con titanio (a) 6 y (b) 9 minutos



a)



b)

De acuerdo con lo anterior se aprecia con facilidad que las superficies de las probetas implantadas e inmersas en la solución NaCl al 3 % durante 28 días, presentaron una disminución de la rugosidad y menor degradación del material (formación de productos de corrosión, desgaste por picadura y rendija). Sin embargo, cabe resaltar el buen comportamiento encontrado en las probetas implantadas con titanio especialmente la modificada a 9 minutos.

CONCLUSIONES

La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión y alto voltaje modifica superficialmente el acero AISI SAE 1045, y como consecuencia mejora el comportamiento electroquímico de la superficie.

Las técnicas electroquímicas de EIS, LPR y Tafel, utilizadas para evaluar la resistencia a la corrosión del material sin y con implantación, indican que las muestras de acero AISI SAE 1045 implantadas a 60 minutos con Nitrógeno y 9 minutos con Titanio, al cabo de 28 días de inmersión, presentan una menor velocidad de corrosión en comparación con las demás muestras implantadas y sin implantar.

La dosis implantada a 9 minutos con titanio tuvo un mejor comportamiento en los ensayos de corrosión en solución NaCl al 3%, estableciendo la implantación con iones de titanio, como un posible mecanismo efectivo para la protección contra el deterioro del acero AISI SAE 1045 expuesto a medios agresivos.

Teniendo en cuenta la influencia del tiempo de inmersión de las probetas de acero AISI SAE 1045 implantadas con Nitrógeno y Titanio, en ambientes agresivos (solución salina), y los resultados obtenidos por las diferentes técnicas electroquímicas, se observó la importancia de la Implantación Iónica como tratamiento superficial, la cual mejora el desempeño de los materiales frente a procesos de corrosión, siendo entonces una posible solución para los diferentes sectores industriales.

Los productos de corrosión formados en la superficie de las muestras tratadas y no tratadas con iones de nitrógeno y titanio expuestas a una solución de salmuera, se lograron identificar por medio de inspección visual, reconstrucción de topografía de superficies (microscopio de alta resolución) y por espectroscopia de plasmas inducidos por láser (LIBS).

RECOMENDACIONES

Realizar un estudio de modificación superficial con iones de nitrógeno y titanio, con los mismos parámetros empleados tales como el tiempo de exposición, energía, frecuencia y duración del pulso, en otros tipos de acero tales como los aleados y los inoxidables.

Analizar las superficies modificadas con descargas pulsadas de alto voltaje y de arco eléctrico a bajas presiones empleando técnicas de caracterización en ambientes hidrogenados tales como permeación de hidrogeno, Agrietamiento bajo tensión debida a la corrosión (SCC), corrosión por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC) y agrietamiento inducido por hidrógeno (HIC).

BIBLIOGRAFÍA

1. SILVA PLATA, Miguel Ángel, “Estudio de la Implantación Iónica Tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de Hidrógeno” [Tesis de Magíster]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2004.
2. DULCE M., Héctor J. “Implantación Iónica Tridimensional mediante Descargas de Alto Voltaje a Bajas Presiones del Dispositivo JUPITER” [Tesis doctoral]. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2002.
3. ASTM E3-01 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens
4. PICAS BARRACHINA JOSEP A.”Caracterización y optimización de la aleación Ti -0,2 Pd para aplicaciones clínicas”. [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Catalunya. Mayo 2000.
5. www.worldlingo.com/ma/enwiki/es/Laser.../1
6. YÁÑEZ CASAL, Armando J, “Limpieza por láser como alternativa a los procesos de biorremediación en rocas”. Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Láser Centro de Investigación Tecnológica Universidad de Coruña., pp 4.
7. JONES, Denny A. Principles and Preventions of Corrosion. Prentice Hall: USA, 1996.
8. VILA C., Gustavo. Electroquímica- Mecanismos y Métodos de Control. Universidad Nacional.
9. M. ANDRADE, M. C. ALONSO AND J. A. GONZALEZ, Corrosion Rates of Steel in Concrete, ASTN STP 1065, N. S. Berke, V. Chaker, and W. D Whiting Eds., American Society of Testing and Materials, Philadelphia, 29, 1990.
10. MIGUEL ÁNGEL BERMÚDEZ ODRIOSOLA, “Corrosión de las armaduras del hormigón armado en ambiente marino: zona de carrera de mareas y zona sumergida. Tesis Doctoral, Universidad, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, octubre del 2007”.

11. Fontalvo, Paola et al. Evaluación experimental de la resistencia a la corrosión de un Acero AISI-SAE 4140 Implantado con iones de Nitrógeno. En: Dyna. Colombia Vol. 76, No. 159, Septiembre 2009. p. 43-52.
12. MUÑOZ, Castro Arturo. Tratamiento superficial de aceros Inoxidables por implantación iónica. Revista Contacto Nuclear. Departamento de Física. 4 pag.
13. PEÑA, Darío et al. Evaluación Experimental de la Resistencia a la Corrosión de un Acero AISI-SAE 4140 Implantado con Iones de Nitrógeno. En: Dyna. Medellín Vol.76, No.159, Sept. /Dic. 2009.
14. MELLO, C.B. Surface modification of SAE 1070 by chromium using plasma immersion ion implantation and deposition. Surface & coatings technology 204, 2010, pp. 2971-2975.
15. MOHAN, R. Plasma immersion ion implantation of nitrogen on austenitic stainless steel at variable energy for enhanced corrosion resistance. Surface & coatings technology 201, 2007, pp. 4919-4921.
16. MUTHUKUMARAN, V. Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel. Materials & design technology. 2010.
17. RUEDA, A. comportamiento de la corrosión de un acero de bajo Carbono implantado con nitrógeno. En: Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 2, 2006.
18. FONTANA M. GREENEN Corrosion Engineering. Mc Graw Hill Book Company.
19. Alejandro Rueda V. et al. En: Revista colombiana de física, Vol. 38, No. 2, 2006.
20. ASTM G1-90 (1999) Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens
21. ASTM G3-89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical measurements in Corrosion Testing.
22. ASTM G5-94 (Reapproved 2004) Standard Reference Test Method for Making potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

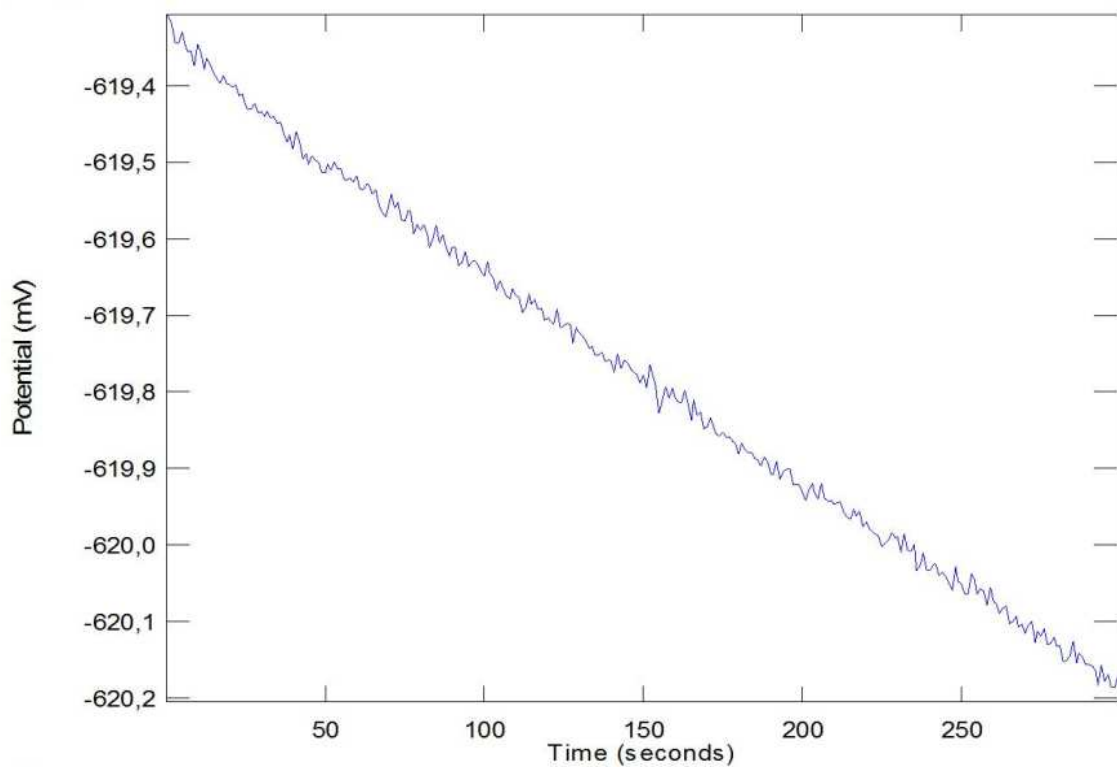
23. ASTM G59-97 (Reapproved 2009) Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.
24. ASTM G102-89 (Reapproved 2004). Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
25. ASTM G106-89 (Reapproved 2004) Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements.
26. Lasia, a. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
27. J. Genescá. Dpto. Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM. Ciudad Universitaria. 04510 México D.F. genesca@servidor.unam.mx
28. RODRIGUEZ, t. al (1998) "Presente y futuro de la implantación iónica": se describe la naturaleza, características, ventajas y desventajas de los tratamientos de superficie por implantación iónica; además el actual estado de desarrollo de esta tecnología, sus aplicaciones y las previsiones de su evolución en los próximos años.
29. HUTCHINGS. r, (1994) A review of recent developments in ion implantation for metallurgical application: La implantación iónica surge como herramienta para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de los metales y aleaciones (materiales de ingeniería). Se realiza este trabajo o proyecto con el objetivo de identificar oportunidades para la aplicación industrial de la implantación iónica.

ANEXOS

ANEXO A. Potencial de Circuito Abierto

En la figura 15 se presenta las medidas de potencial de circuito abierto de una de las probetas de acero AISI SAE 1045, a los días 7 de inmersión en solución NaCl al 3%.

Figura 15. Representación de las medidas de OPC

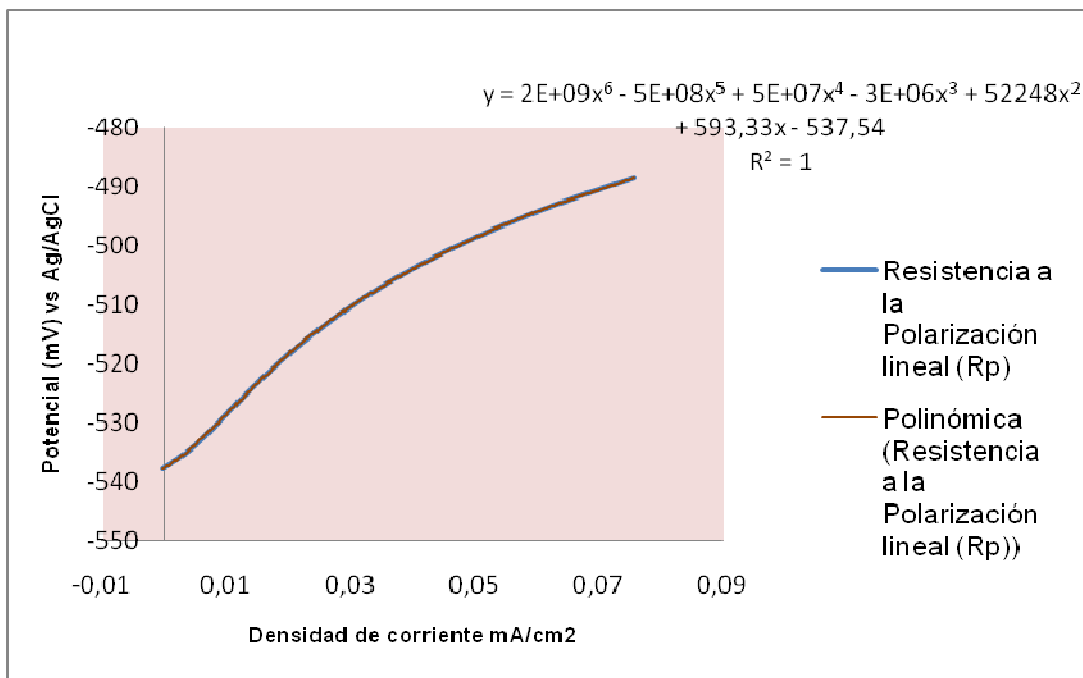


Fuente: Los autores

ANEXO B. Resistencia a la Polarización Lineal

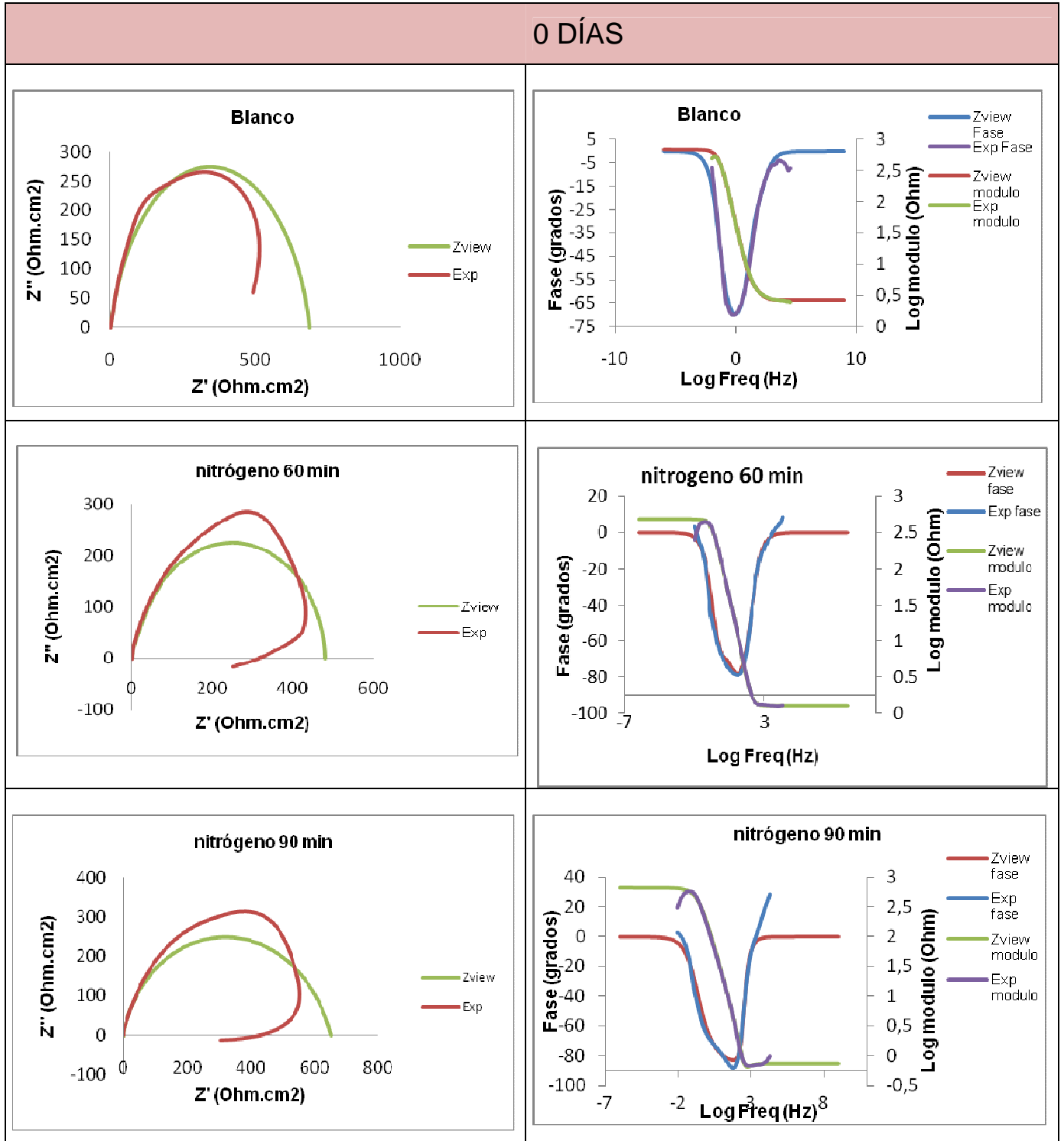
Para el potencial de corrosión, la derivada de la curva $E = f(i)$ es igual a R_p y el valor de la corriente externa i es igual a cero. El valor de la resistencia de polarización se obtiene del polinomio con coeficiente de grado 1. En la figura 16, se representan las medidas de Resistencia a la Polarización lineal para una de las probetas de acero AISI SAE 1045 a los 7 días de inmersión en la solución NaCl al 3%.

Figura 16. Cálculo de la R_p



ANEXO C. Diagramas Nyquist y Bode

Figura 17. Diagrama de Nyquist y Bode a 0 días de inmersión



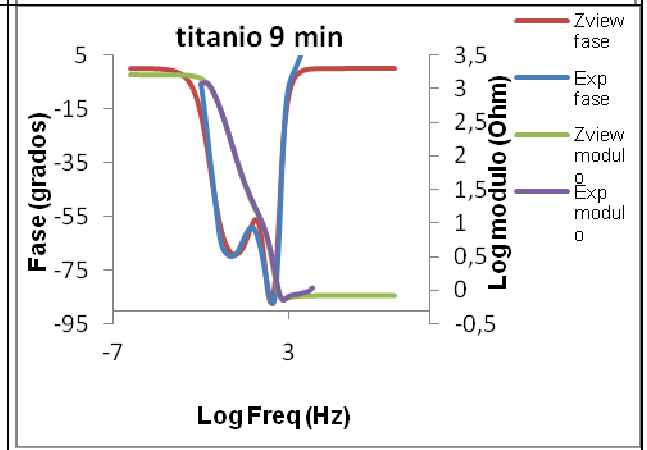
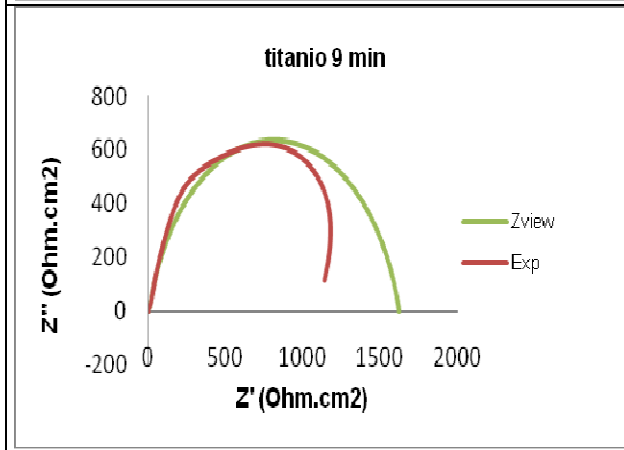
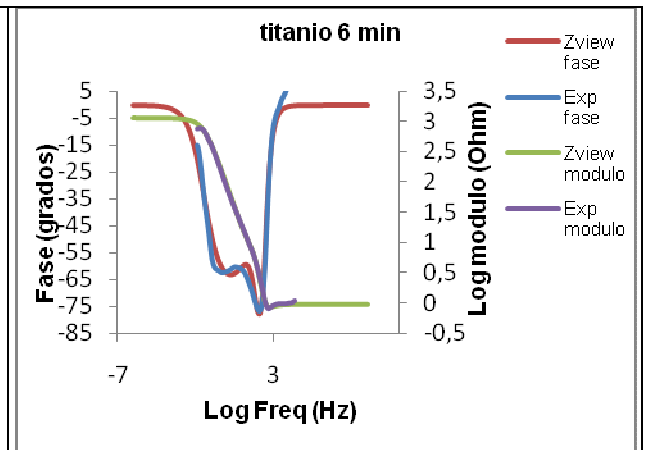
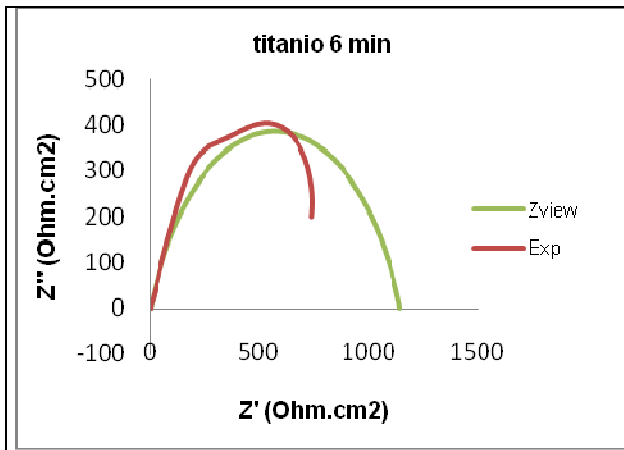
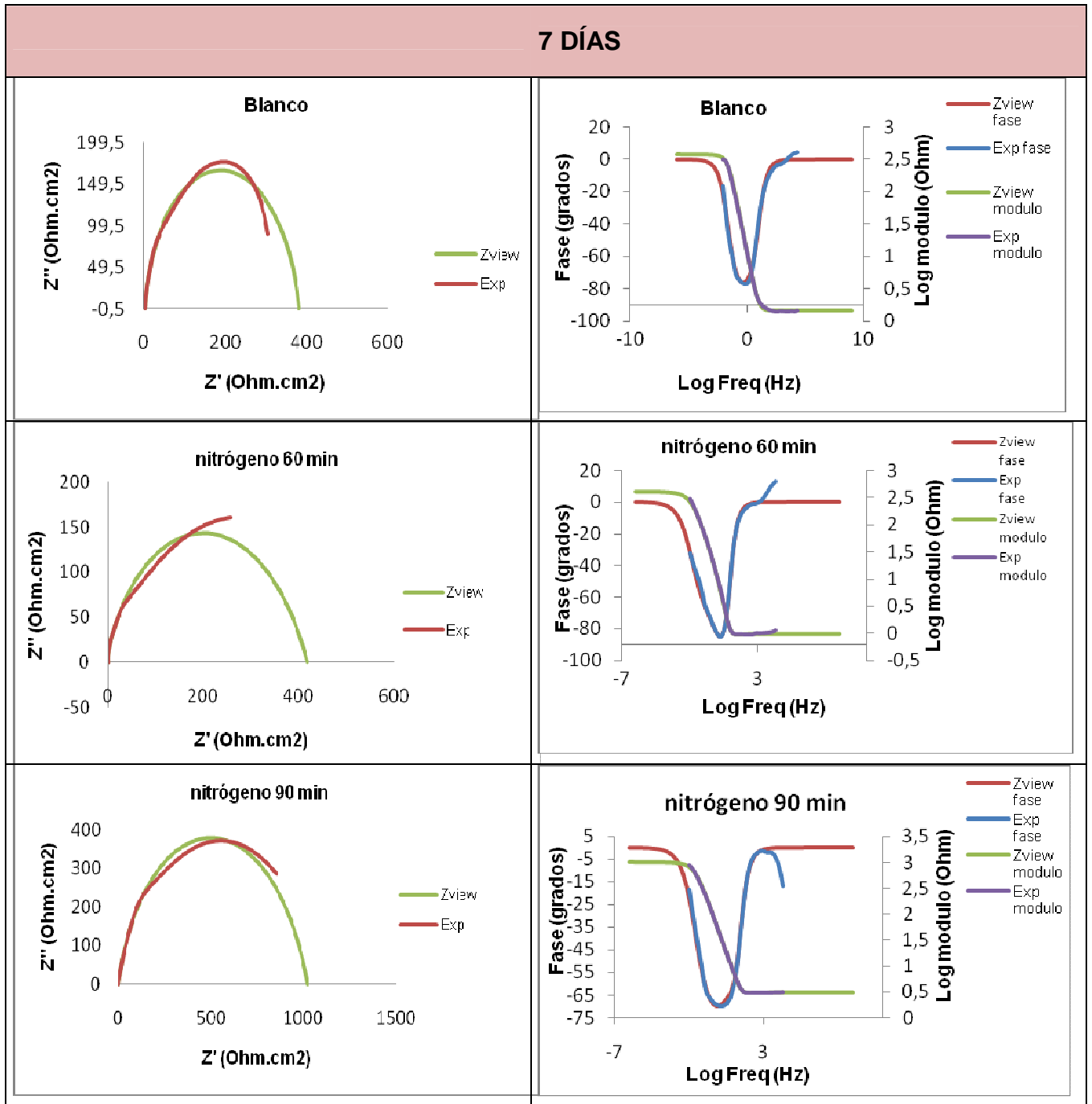


Figura 18. Diagrama de Nyquist y Bode a 7 días de inmersión



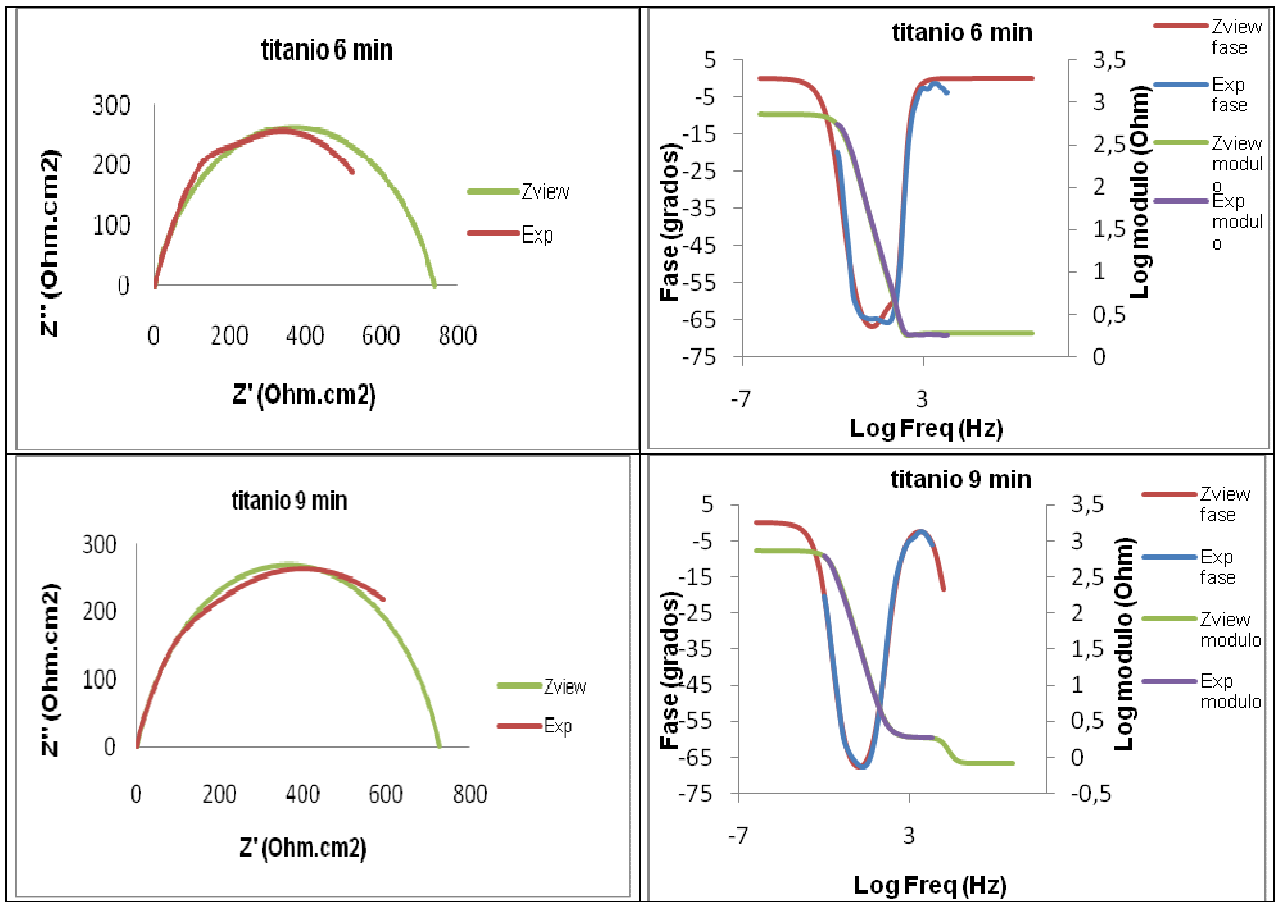
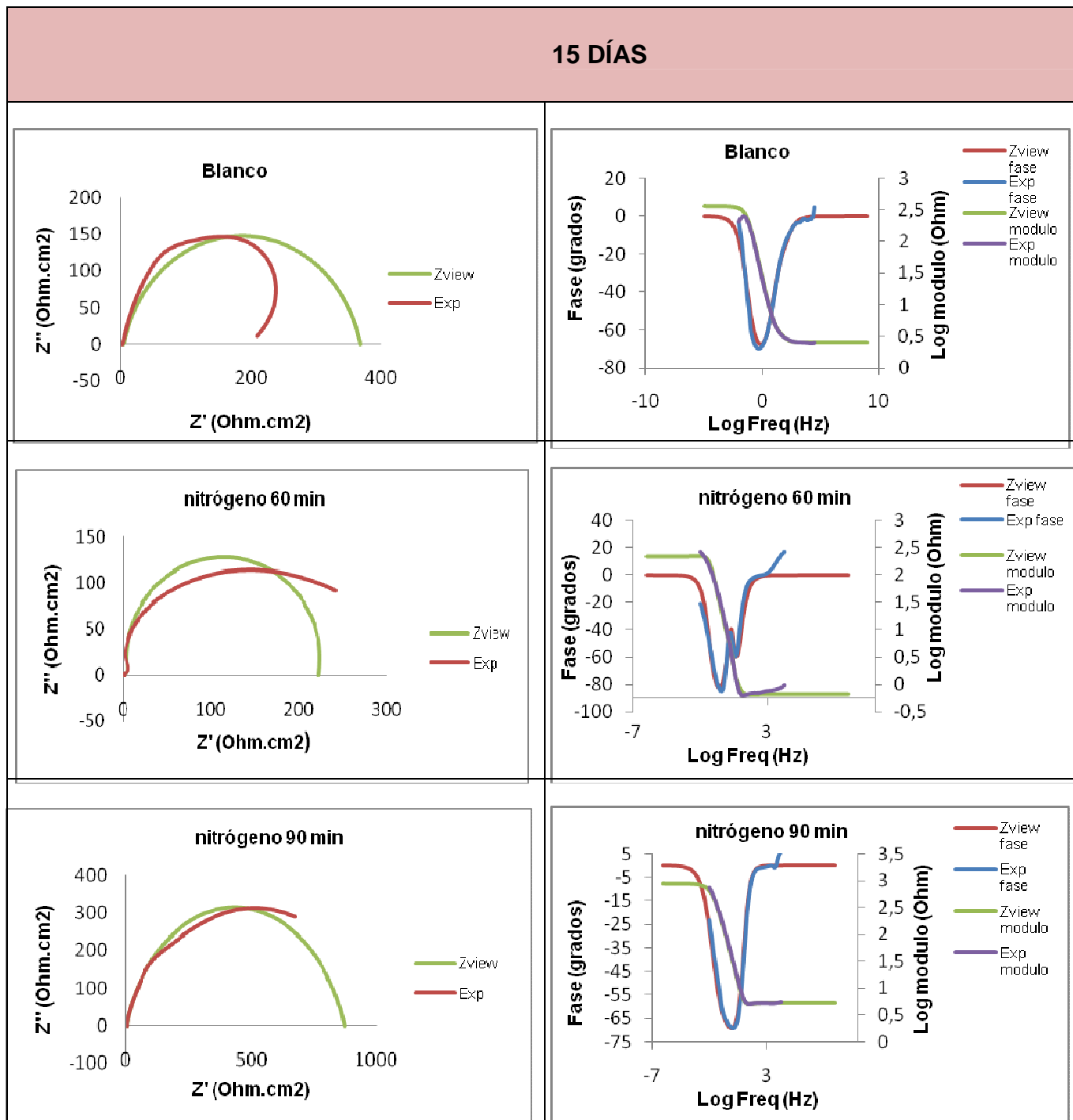


Figura 19. Diagrama de Nyquist y Bode a 15 días de inmersión



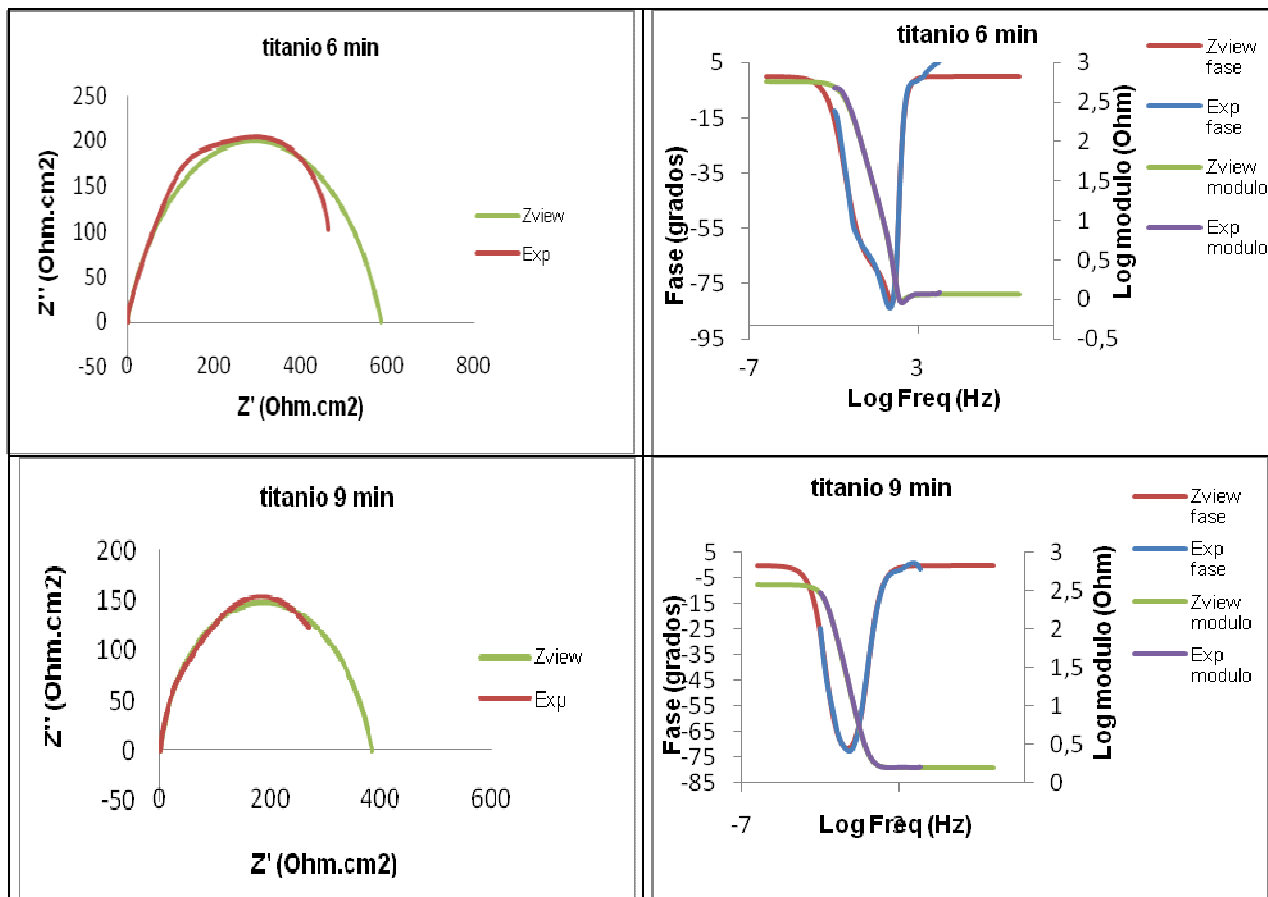
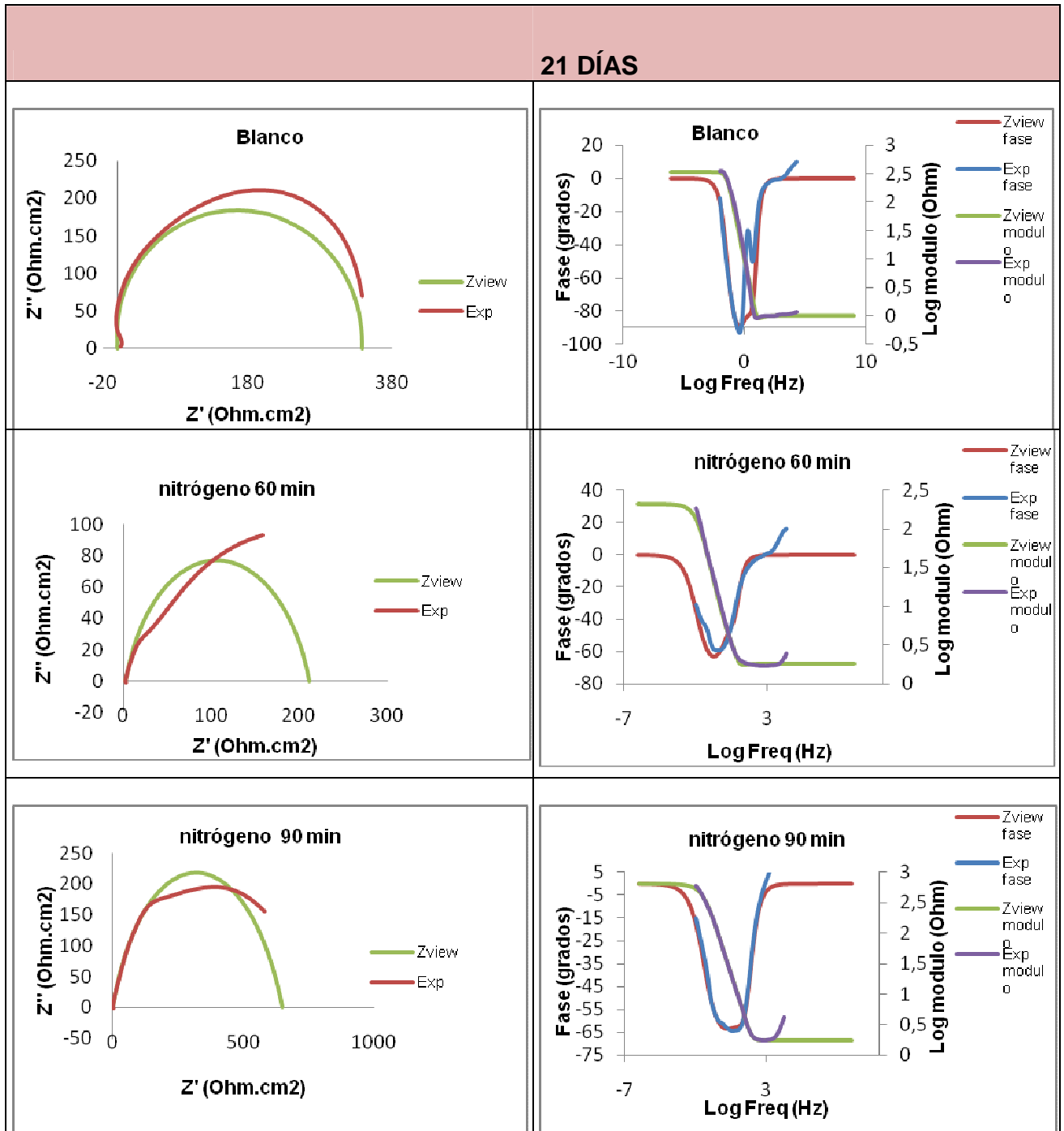


Figura 20. Diagrama de Nyquist y Bode a 21 días de inmersión



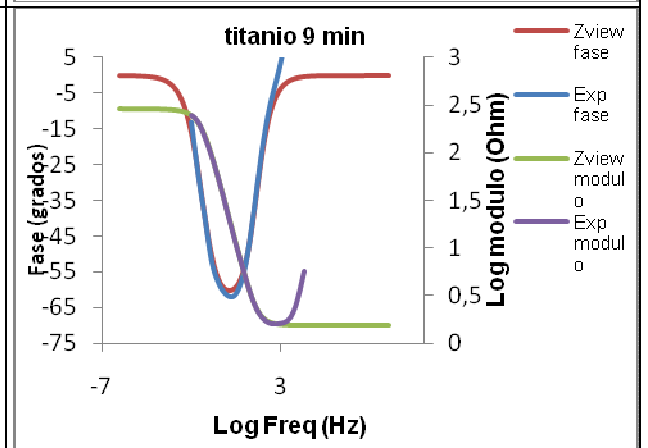
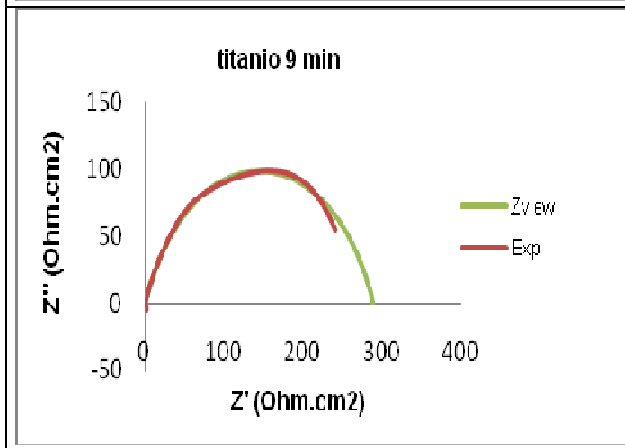
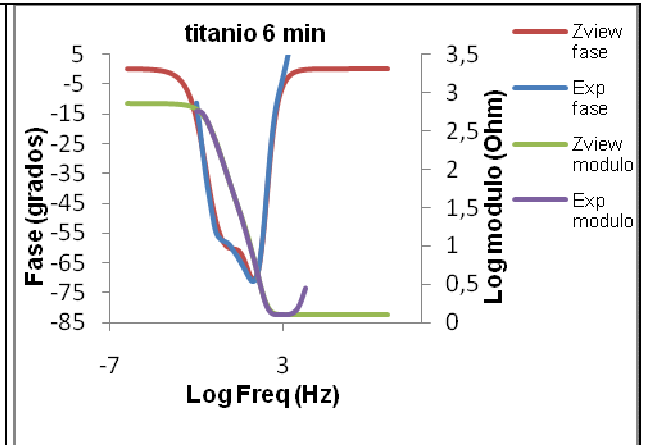
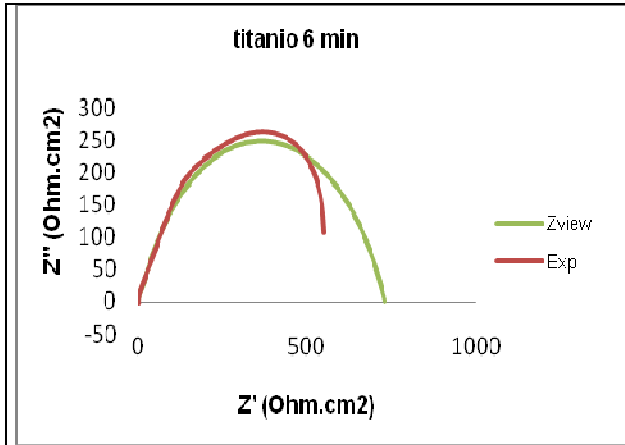
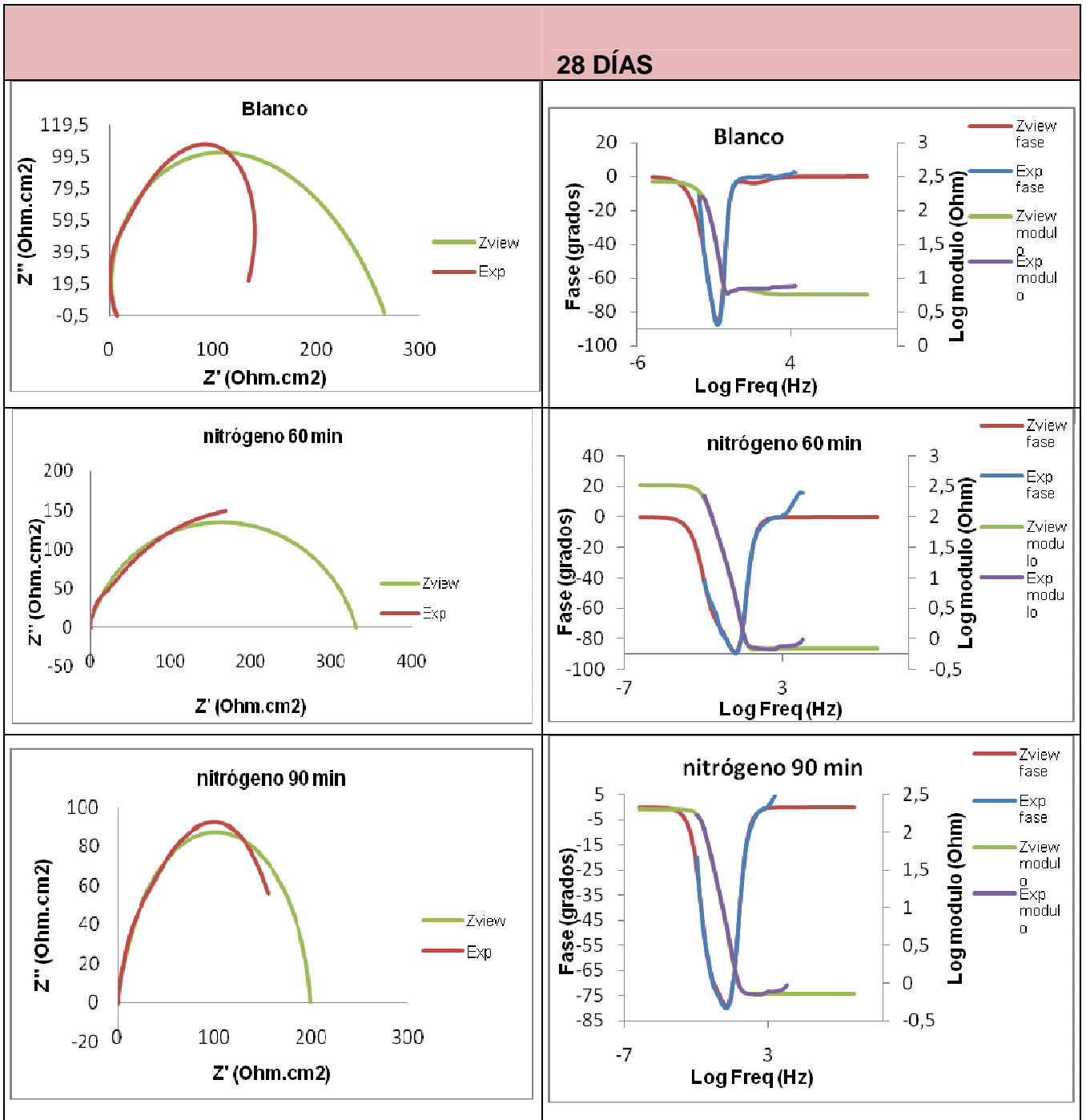
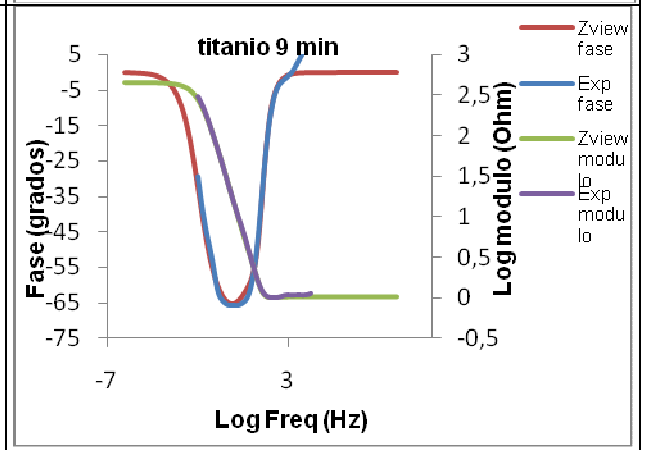
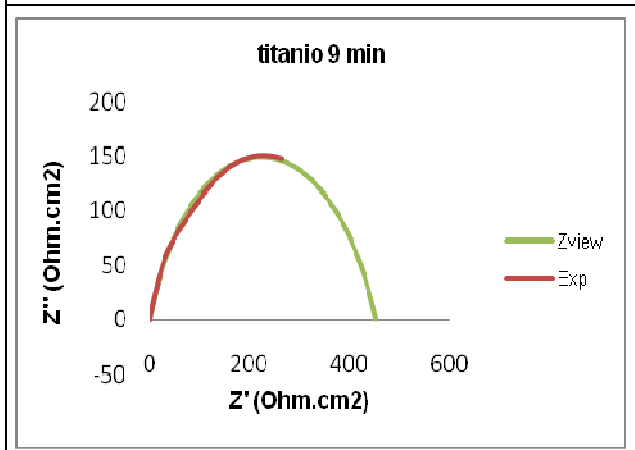
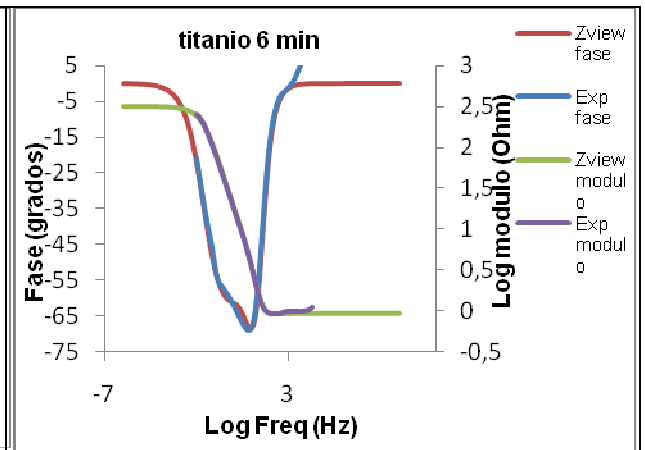
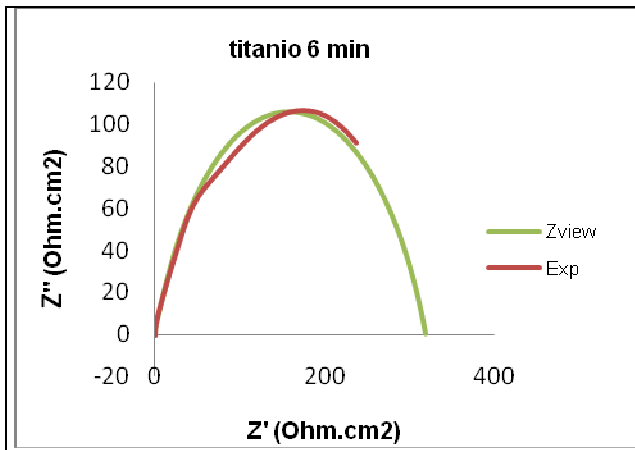


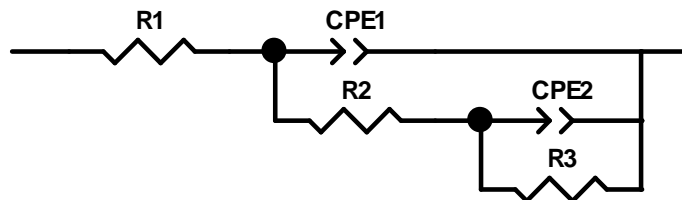
Figura 21. Diagrama de Nyquist y Bode a 28 días de inmersión



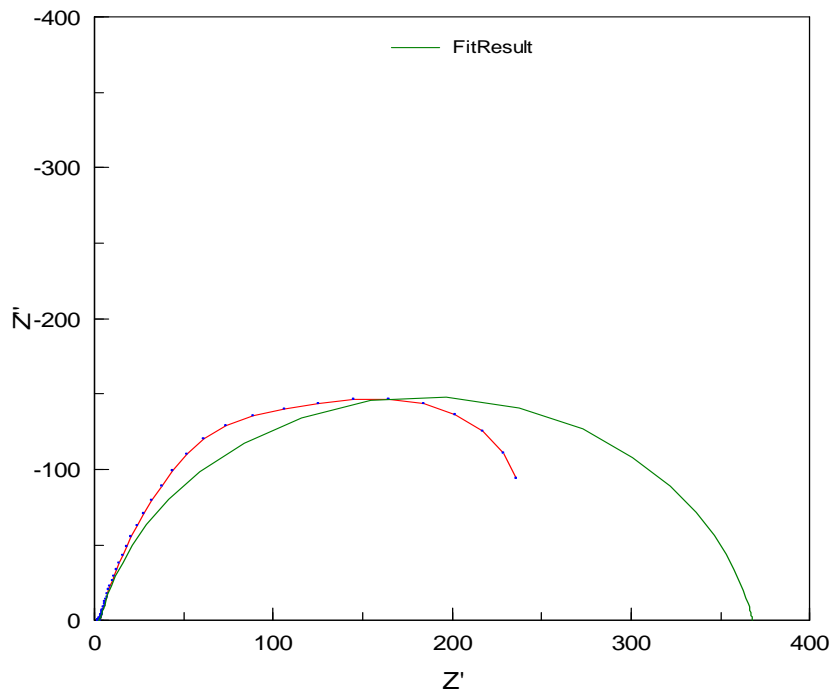


ANEXO D. Circuitos Equivalentes

Figura 22. Probetas sin implantar



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>
R1	Free(+)	2,518
CPE1-T	Free(+)	0,0036529
CPE1-P	Fixed(X)	0,88191
R2	Fixed(X)	2,933
CPE2-T	Free(+)	0,0042576
CPE2-P	Free(+)	0,85903
R3	Free(+)	362,4



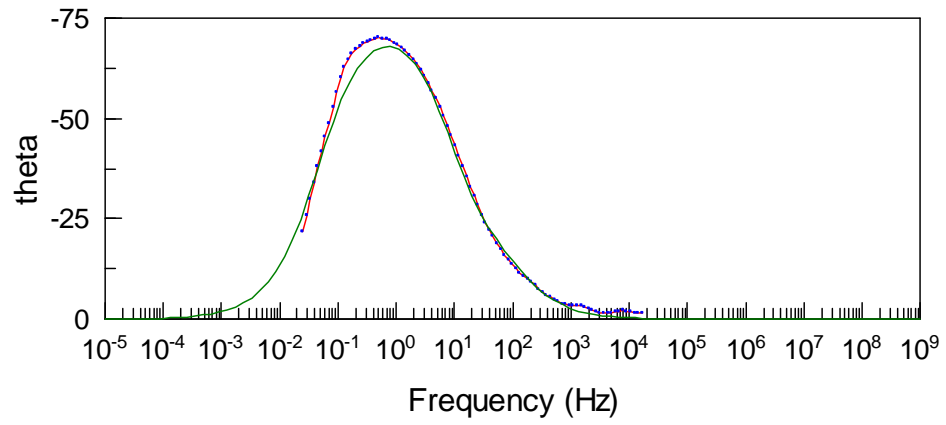
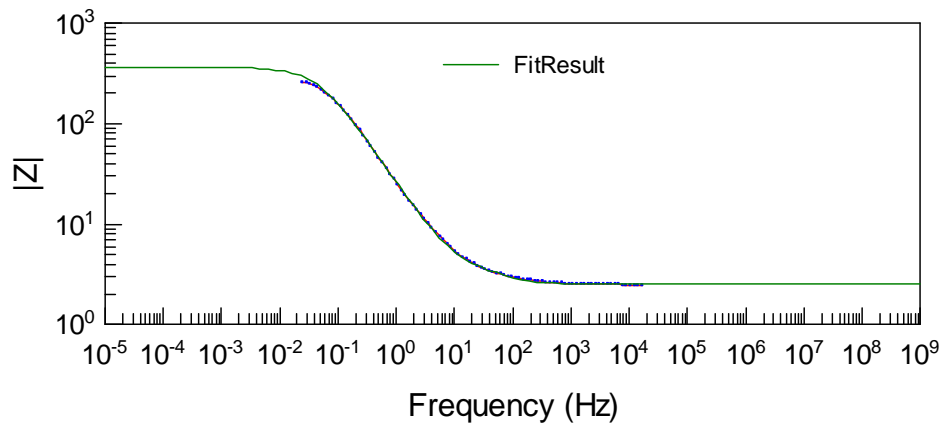
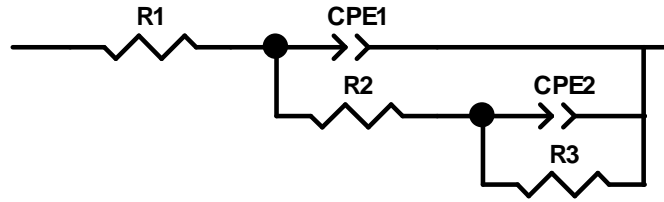
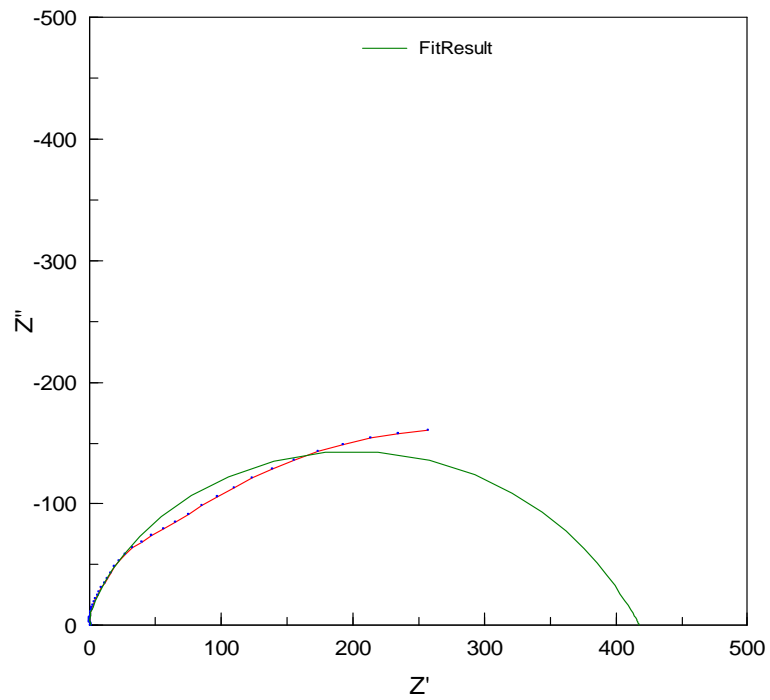


Figura 23. Probetas implantadas con nitrógeno



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>
R1	Free(+)	0,96577
CPE1-T	Free(+)	0,0098347
CPE1-P	Free(+)	1,161
R2	Free(+)	23,75
CPE2-T	Free(+)	0,014038
CPE2-P	Free(+)	0,7022
R3	Free(+)	393,3



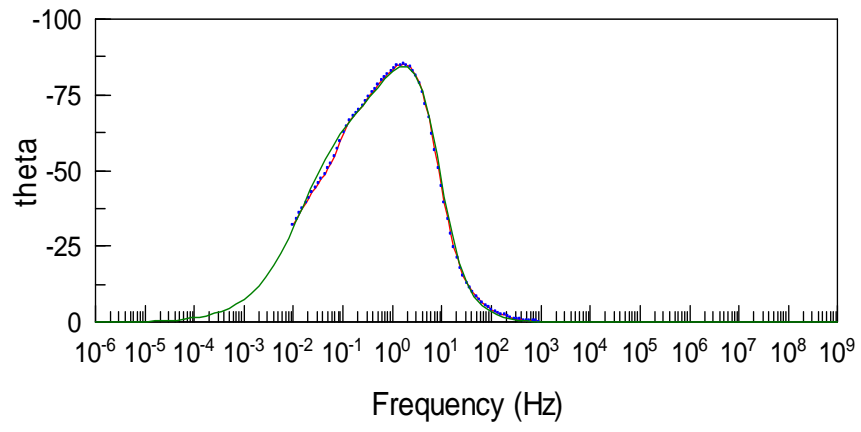
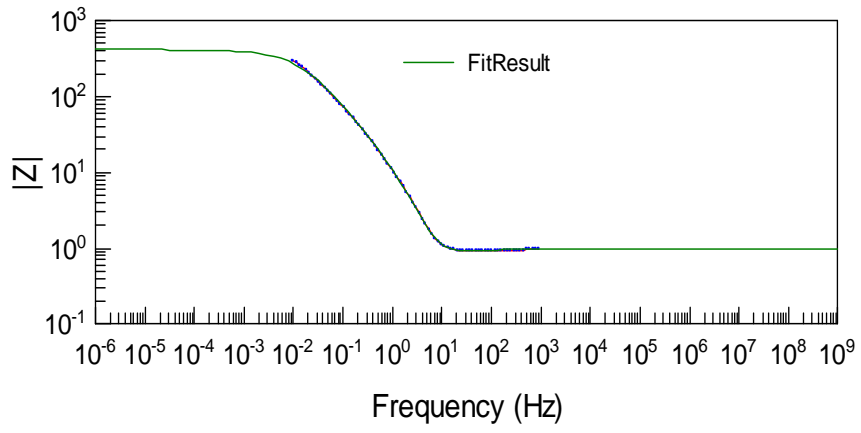
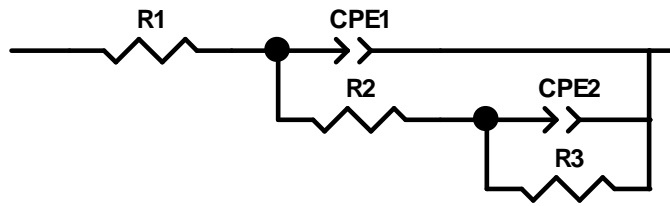
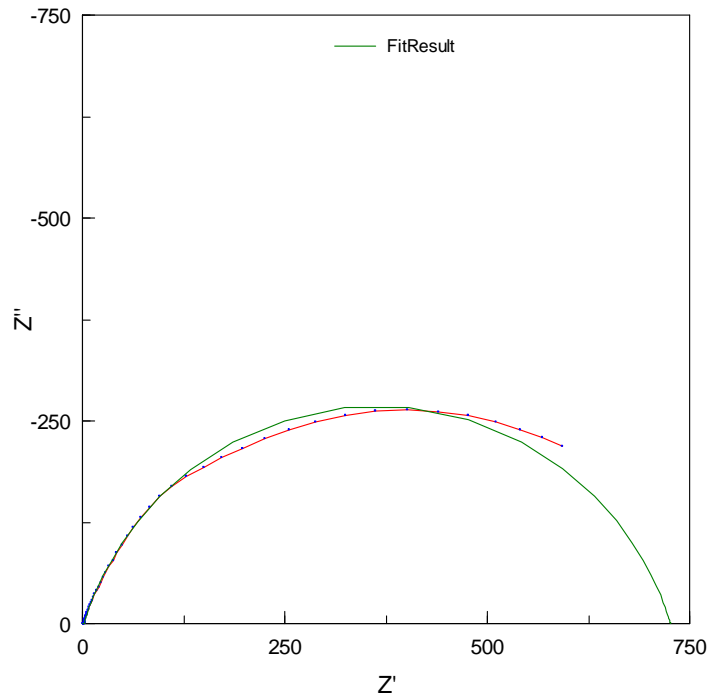
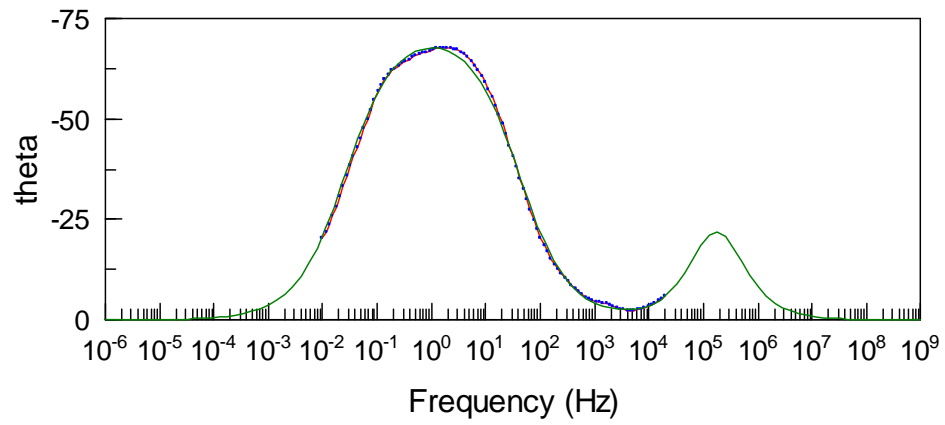
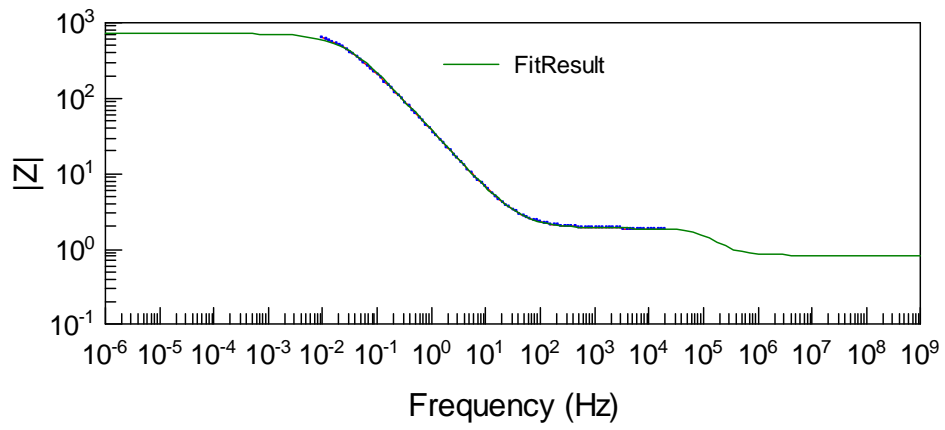


Figura 24. Probetas implantadas con titanio



<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>
R1	Fixed(X)	0,8341
CPE1-T	Free(+)	1,7639E-06
CPE1-P	Fixed(X)	0,9789
R2	Free(+)	1,049
CPE2-T	Free(+)	0,0059282
CPE2-P	Free(+)	0,81281
R3	Free(+)	724,1



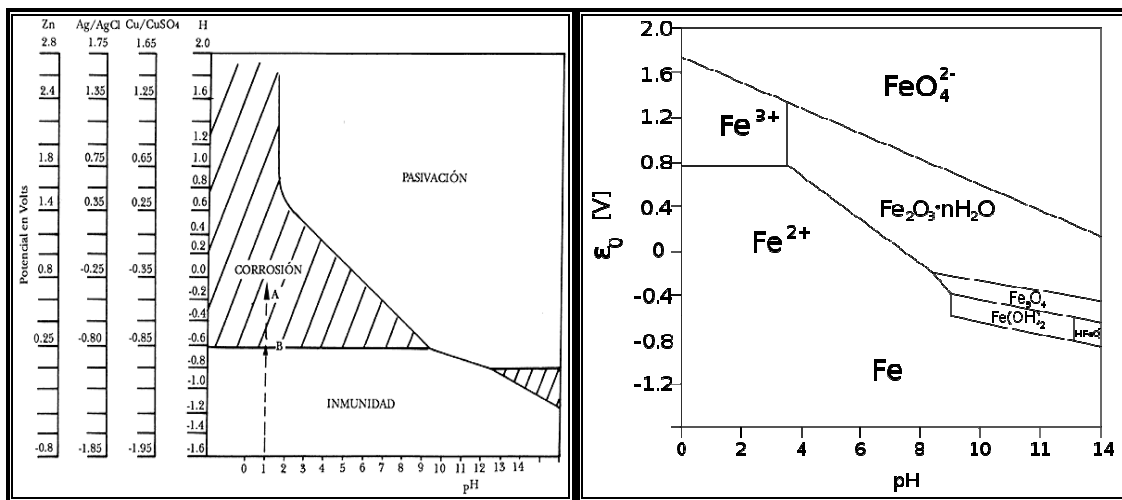


ANEXO E. Diagrama de Pourbaix

Según el diagrama de Pourbaix de la Figura 25, para el sistema Fe/H₂O, se puede observar que para los potenciales más positivos que -0,6 voltios y pH menor que 9, los iones ferrosos son la sustancia estable, por lo que el hierro deberá corroerse en estas condiciones suministrando iones Fe⁺² [7].

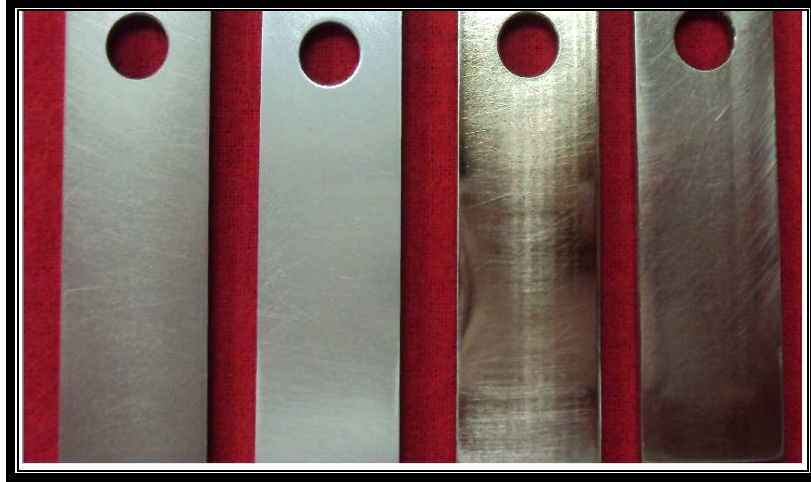
En otras regiones del diagrama se puede ver que la corrosión del hierro produce iones férricos, hidróxido ferroso y en condiciones muy alcalinas iones complejos de hierro.

Figura 25. Diagrama de Pourbaix Fe/H₂O



Fuente: Pourbaix_Diagram_of_Iron.svg

Fotografía 16. Probetas implantadas a (a) 0 y (b) 28 días de inmersión



(a)



(b)