

**COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316L PARA USO  
BIOMÉDICO**

**LUIS FERNANDO PADILLA JIMENEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA  
2011**

**COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316L PARA USO  
BIOMÉDICO**

**LUIS FERNANDO PADILLA JIMENEZ**

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

**Directores**

**Dra. ANA EMILSE COY ECHEVERRIA**

**Dr. FERNANDO VIEJO ABRANTE**

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

**2011**

## DEDICATORIA

Con todo mi cariño y amor, dedico este trabajo, primeramente a Dios, quien me ha concebido el tiempo, la gracia y la vida para realizar este proyecto, a mi madrecita, quien ha sido pilar fundamental en la consecución de el sueño de ser profesional, también a mi padre y a mis hermanos por demostrarme su apoyo incondicional.

A mis exjefes Ingenieros Orlando, Luis, Wilber, Alfredo, y Daniel por aportar la profesionalidad a mi carrera adquirida durante mi práctica. También comparto esta alegría con personas que en la distancia me tendieron la mano anímicamente: John Jairo, Oscar, Nicolás, Paola, Lucesita, Araly y en general al apoyo de la gente de Manizales...

A mi familia, Oscar, Luz Edith, Luz Dary, Martha, Esperanza y demás integrantes por brindarme su colaboración cuando la necesité...

A mis amigos Diego, Edgar, Javier, Edwin, Javier Gustavo, y demás por sus consejos y ayuda durante la elaboración del proyecto.

A los profesores, Luz Amparo, Elcy, Fernando, Ana Emilse, Jader y Arturo, por prestarme su apoyo para cumplir este sueño...

Y a todas las personas que de manera incondicional contribuyeron de una u otra manera para la consecución de este logro.... Dios los colme de bendiciones!

## **AGRADECIMIENTOS**

El autor agradece la elaboración de este trabajo a:

Primeramente a Dios por darme el tiempo, la paciencia, la salud y la vida para poder llevar todo a cabo.

A los Profesores Fernando Viejo Abrante y Ana Emilse Coy, por su compromiso y su acompañamiento que han tenido conmigo como directora y codirector durante la realización de este proyecto.

A los Profesores, Luz Amparo Quintero, Elcy María Córdoba, Darío Peña, Jáder Guerrero y en especial al GIC por su colaboración manifestada en préstamo de equipos necesarios y asesoría para desarrollar las pruebas necesarias para la consecución de resultados y análisis de los mismos en el proyecto.

A los señores Javier, Mario, Ambrosio, Fermín y Domingo, técnicos que me permitieron trabajar con parte de los equipos y herramientas de laboratorio necesarios para lograr los resultados de interés en mi proyecto.

A los estudiantes de maestría Diego y Edgar por facilitarme su colaboración y acompañamiento en la manipulación de algunos equipos laboratorio así como en algunas pruebas.

A mis padres y hermanos por su apoyo y paciencia.

Y en general a todas las personas tanto familiares y amigos por su positivismo y buenos deseos!!!

## TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>18</b>
<b>1. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
1.1 OBJETIVO GENERAL .....	<b>20</b>
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	<b>20</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
2.1. BIOMATERIALES .....	<b>21</b>
2.2. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS .....	<b>22</b>
2.3. MÉTODOS DE COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS .....	<b>24</b>
2.3.1. Tratamiento de coloración térmica .....	<b>24</b>
2.3.2. Tratamiento de coloración química .....	<b>24</b>
2.3.3. Tratamiento de coloración electroquímica .....	<b>25</b>
<b>3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>30</b>
3.1. ESPECIFICACIÓN DEL MATERIAL .....	<b>30</b>
3.2. ASPECTOS PRELIMINARES .....	<b>31</b>
3.2.1. Parámetros de estudio evaluados para la determinación de variables .....	<b>31</b>
3.2.2. Calibración de equipos .....	<b>31</b>
3.3. ETAPAS DEL PROYECTO .....	<b>33</b>
3.3.1. Desbaste y limpieza superficial .....	<b>33</b>
3.3.2. Tratamiento de coloración química .....	<b>34</b>
3.3.3. Tratamiento de endurecimiento electroquímico .....	<b>35</b>
3.3.4. Evaluación de los aceros coloreados .....	<b>36</b>
a) <i>Evaluación cromática</i> .....	<b>36</b>

<i>b) Determinación de los espesores</i> .....	38
<i>c) Evaluación de la resistencia corrosión por picadura</i> .....	40
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>42</b>
4.1. ESTUDIO PRELIMINAR .....	42
4.1.1. Tratamiento de coloración química .....	42
4.1.2. Tratamiento de endurecimiento electroquímico .....	47
4.2. CARACTERIZACIÓN CROMÁTICA .....	52
4.2.1. TRATAMIENTO DE COLORACIÓN QUÍMICA .....	52
<i>a) Acero AISI 304</i> .....	52
<i>b) Acero AISI 316L</i> .....	58
4.2.2. COLORACIÓN QUÍMICA + ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO .....	65
<i>a) Acero AISI 304</i> .....	65
<i>b) Acero AISI 316 L</i> .....	71
4.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN .....	77
4.3.1. TRATAMIENTO DE COLORACIÓN QUÍMICA .....	78
<i>a) Acero AISI 304</i> .....	78
<i>b) Acero AISI 316L</i> .....	83
4.3.2. COLORACIÓN QUÍMICA + ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO .....	87
<i>a) Acero AISI 304</i> .....	87
<i>b) Acero AISI 316L</i> .....	91
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>95</b>
<b>6. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>97</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Variación de la densidad de corriente respecto al tiempo durante la etapa de endurecimiento electrolítico de un acero inoxidable .....	27
<b>Figura 2.</b> Diagrama de flujo correspondiente a los procedimientos de coloración de los aceros AISI 304 y AISI 316 L.....	33
<b>Figura 3.</b> Montaje diseñado para la coloración mediante tratamiento químico. ....	35
<b>Figura 4.</b> Celda utilizada para la etapa de tratamiento electroquímico posterior al tratamiento químico. ....	36
<b>Figura 5.</b> Espectrofotómetro <i>USB4000 Ocean Optics</i> . ....	37
<b>Figura 6.</b> Diagrama de cromaticidad .....	38
<b>Figura 7.</b> Montaje empleado para el desarrollo de los ensayos de corrosión (a). Celda utilizada para evaluar la corrosión del acero en solución Hanks .....	41
<b>Figura 8.</b> Micrografías tomadas a 700 aumentos del acero AISI 304 tratado mediante el método de coloración química a 80°C: (a) tratamiento T1, coloración 15 minutos; (b) tratamiento T2, coloración 30 minutos; (c) tratamiento T3, coloración 70 minutos. ....	44
<b>Figura 9.</b> Micrografías a 700 aumentos del acero AISI 316L tratado mediante el método de coloración química a 80°C: (a) tratamiento T2 coloración 40 minutos; (b) tratamiento T3, coloración 60 minutos; (c) tratamiento T3, coloración 70 minutos. ....	45
<b>Figura 10.</b> Fotografías y micrografías (700X) de los aceros: a) y b) AISI 304; c y d) AISI 316L para los procesos de coloración mediante método químico con tratamiento T3 a 80°C durante 50 minutos. ....	46
<b>Figura 11.</b> Fotografías y micrografías ópticas (700X) de los aceros: (a) y (b) AISI 304 y (c) y (d) AISI 316L después de los	

	tratamientos de coloración química (tiempo 45 min) y endurecimiento electroquímico (solución S1, densidad de corriente 5 mA/cm <sup>2</sup> y tiempo 20 min). .....	48
<b>Figura 12.</b>	Fotografías y micrografías ópticas (700X) de los aceros: a) y b) AISI 304; c) y d) AISI 316L después de tratamiento de coloración química (tiempo 50 min) y posterior endurecimiento electroquímico (solución S2 y densidad de corriente de 8 mA/cm <sup>2</sup> por 10 minutos). .....	50
<b>Figura 13.</b>	Acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos: a) sin tratamiento b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min y f) 60 min. ....	53
<b>Figura 14.</b>	Diagrama de cromaticidad para el acero AISI 304 sin recubrimiento. ....	54
<b>Figura 15.</b>	Diagrama de cromaticidad para el acero AISI 304 coloreado químicamente a distintos tiempos de inmersió .....	55
<b>Figura 16.</b>	Espectros de reflectancia para el acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C.a) Probeta sin tratamiento, b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min, f) 60 min. ....	57
<b>Figura 17.</b>	Acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos: a) sin tratamiento b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min y f) 60 mi .....	59
<b>Figura 18.</b>	Diagrama de cromaticidad para la probeta de acero 316 L sin recubrimiento. ....	60
<b>Figura 19.</b>	Diagrama de cromaticidad de las probetas de acero 316L coloreadas corresponde respectivamente 40 hasta 60 minutos. ....	61
<b>Figura 20.</b>	Espectros de reflectancia para el acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C. a) Probeta sin tratamiento, b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min, f) 60 min .....	63
<b>Figura 21.</b>	Crecimiento de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química para los aceros inoxidables estudiados. ....	64

<b>Figura 22.</b>	Fotografías del acero AISI 304 después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. <u>40 min de CQ:</u> a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>50 min de CQ:</u> d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>60 min de CQ</u> g) 5,0, h) 5,5 e i) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> .....	<b>66</b>
<b>Figura 23.</b>	Diagrama de cromaticidad del acero AISI 304 coloreado químicamente entre 40 y 60 minutos, y endurecido electroquímicamente durante 10 minutos y densidades de corriente de: a)5,0, b) 5,5, c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>67</b>
<b>Figura 24.</b>	Espectros de reflectancia del acero AISI 304 después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. <u>40 min de CQ:</u> a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>50 min de CQ:</u> d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>60 min de CQ</u> g) 5,0, h) 5,5 e i) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>69</b>
<b>Figura 25.</b>	Espesor de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento electroquímico para el acero inoxidable AISI 304. ....	<b>71</b>
<b>Figura 26.</b>	Fotografías del acero AISI 316 L después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. <u>40 min de CQ:</u> a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>50 min de CQ:</u> d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>60 min de CQ</u> g) 5,0, h) 5,5 e i) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>72</b>
<b>Figura 27.</b>	Diagrama de cromaticidad del acero AISI 316L coloreado químicamente entre 40 y 60 minutos, y endurecido electroquímicamente durante 10 minutos a densidades de corriente de a)5,0, b) 5,5, c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> .....	<b>73</b>
<b>Figura 28.</b>	Espectros de reflectancia del acero AISI 316 L después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico: <u>40 min de CQ:</u> a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>50 min de CQ:</u> d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; <u>60 min de CQ</u> g) 5,0, h) 5,5 e i) 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>75</b>
<b>Figura 29.</b>	Espesor de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante el	

	endurecimiento electroquímico para el acero inoxidable AISI 316 L. ....	77
<b>Figura 30.</b>	Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora .....	78
<b>Figura 31.</b>	Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 tratadas mediante coloración química después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ....	79
<b>Figura 32.</b>	Microfotografías ópticas del acero AISI 304 después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora: a) sin tratamiento; tratamiento de coloración química, b) 40 min, c) 50 min y d) 60 min. ....	82
<b>Figura 33.</b>	Microfotografías ópticas del acero AISI 304 tratado por coloración química después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora: a) 40 min y b) 60 min. ....	82
<b>Figura 34.</b>	Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ....	83
<b>Figura 35.</b>	Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L tratadas mediante coloración química después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ...	84
<b>Figura 36.</b>	Microfotografías ópticas del acero AISI 316L después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora: a) sin tratamiento; tratamiento de coloración química, b) 40 min, c) 50 min y d) 60 min. ....	86
<b>Figura 37.</b>	Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de 5,0 mA/cm <sup>2</sup> . ....	87

<b>Figura 38.</b>	Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>88</b>
<b>Figura 39.</b>	Microfotografías ópticas de los aceros AISI 304 coloreados químicamente (CQ) y endurecidos electroquímicamente (EE), después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora: a) CQ 40 min-EE 5,0 mA/cm <sup>2</sup> ; b) CQ 40 min-EE 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; (c) CQ 60 min-EE 5,0 mA/cm <sup>2</sup> ; d) CQ 60 min-EE 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>90</b>
<b>Figura 40.</b>	Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de 5,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>91</b>
<b>Figura 41.</b>	Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>92</b>
<b>Figura 42.</b>	Microfotografías ópticas de los aceros AISI 316L coloreados químicamente (CQ) y endurecidos electroquímicamente (EE), después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora: a) CQ 40 min-EE 5,0 mA/cm <sup>2</sup> ; b) CQ 40 min-EE 6,0 mA/cm <sup>2</sup> ; c) CQ 60 min-EE 5,0 mA/cm <sup>2</sup> ; d) CQ 60 min-EE 6,0 mA/cm <sup>2</sup> . .....	<b>94</b>

## LISTA DE TABLAS

		Pág.
<b>Tabla 1.</b>	Variación de la coloración del acero inoxidable 304 en función de la diferencia de potencial aplicada durante la etapa de endurecimiento electrolítico. ....	28
<b>Tabla 2.</b>	Composición nominal de los aceros inoxidables objeto de estudio. ....	30
<b>Tabla 3.</b>	Parámetros evaluados para establecer las variables en los diferentes procesos de coloración. ....	32
<b>Tabla 4.</b>	Composición de la solución de Hanks empleada para las pruebas de polarización cíclica. ....	40
<b>Tabla 5.</b>	Parámetros evaluados para la determinación de las variables del tratamiento de coloración química. ....	43
<b>Tabla 6.</b>	Parámetros evaluados para la determinación de variables a estudiar del tratamiento de endurecimiento electroquímico. ....	47
<b>Tabla 7.</b>	Variables establecidas para tratamiento de coloración química. ....	51
<b>Tabla 8.</b>	Variables establecidas para tratamiento de endurecimiento electroquímico. ....	51
<b>Tabla 9.</b>	Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos de inmersión. ....	56
<b>Tabla 10.</b>	Datos de cálculo de espesores de las capas de óxido de cromo del acero AISI 304 coloreado químicamente a distintos tiempos. ....	58
<b>Tabla 11.</b>	Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos de inmersión. ....	62

<b>Tabla 12.</b>	Datos del cálculo de espesores de las capas de óxido de cromo del acero AISI 316 L coloreado químicamente a distintos tiempos. ....	<b>62</b>
<b>Tabla 13.</b>	Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 304 después de tratamiento de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico. ....	<b>68</b>
<b>Tabla 14.</b>	Datos del cálculo de espesores de las películas de óxido de cromo del acero AISI 304 coloreado químicamente y endurecido electroquímicamente bajo distintas condiciones. ...	<b>70</b>
<b>Tabla 15.</b>	Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 316L después de tratamiento de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico. ....	<b>74</b>
<b>Tabla 16.</b>	Datos del cálculo de espesores de las películas de óxido de cromo del acero AISI 316L coloreado químicamente y endurecido electroquímicamente bajo distintas condiciones. ...	<b>76</b>
<b>Tabla 17.</b>	Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para del acero AISI 304 en distintas condiciones sumergido en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ....	<b>81</b>
<b>Tabla 18.</b>	Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para del acero AISI 316L en distintas condiciones sumergido en solución de Hanks a 37°C durante 1 h. ....	<b>85</b>
<b>Tabla 19.</b>	Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para los aceros AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente, sumergidos en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ....	<b>89</b>
<b>Tabla 20.</b>	Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para los aceros AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente, sumergidos en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora. ....	<b>93</b>

## RESUMEN

### TITULO: *COLORACION DE ACEROS INOXIDABLES AISI 304 Y AISI 316L PARA USO BIOMEDICO*

**AUTOR:** PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando.\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Coloración de aceros, recubrimientos, pasivación, caracterización cromática, espesores de película de óxido, espectros de reflectancia, corrosión.

**DESCRIPCION:** En el presente trabajo de grado se desarrollaron películas de óxido de cromo, sobre la superficie de los aceros inoxidable AISI 304 y 316L para uso biomédico, mediante tratamiento químico y tratamiento de endurecimiento electroquímico. Se evaluó la influencia de las distintas variables de ambos tratamientos. Para el tratamiento químico se estudió la influencia del tiempo (40 a 60 min) sobre la coloración y el estado superficial de las muestras. Para el tratamiento de endurecimiento electroquímico, se evaluó la influencia de la densidad de corriente aplicada (5,0 a 6,0 mA/cm<sup>2</sup>) para tiempo constante.

Las coloraciones obtenidas se caracterizaron cromáticamente mediante un espectrómetro, identificándose cada color mediante diagramas cromáticos, calculándose el espesor de las películas de óxido de cromo obtenidas, mediante técnicas de reflectancia. Además, de forma complementaria, se evaluó la estabilidad química (resistencia a la corrosión) de las películas obtenidas en un medio fisiológico artificial, solución de Hanks, a 37°C mediante la técnica de curvas potenciodinámicas de polarización anódica. Tanto el aspecto superficial de los aceros, antes y después del tratamiento de coloración y endurecimiento, como la morfología de corrosión fueron valuados mediante microscopía óptica.

Los resultados obtenidos mostraron que se puede obtener una amplia gama de colores bajo las condiciones estudiadas y que un incremento del tiempo de coloración química, así como de la densidad de corriente electroquímica, es posible generar un aumento en el espesor de las películas de óxido obtenidas. Sin embargo, para tiempos prolongados de coloración química (60 min), los aceros revelaron indicios de corrosión intergranular. Por otro lado, los resultados de corrosión mostraron que las películas desarrolladas generaron un cambio en el mecanismo de ataque del acero, pasando de la típica corrosión localizada por picadura a una corrosión de tipo generalizado que se presentó a elevados potenciales.

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de Ingenierías fisicoquímicas, Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Director: COY E. Ana Emilse  
Coodirector: VIEJO A. Fernando.

## ABSTRACT

### **TITLE: COLORATION OF STAINLESS STEEL AISI 304 AND AISI 316L FOR BIOMEDICAL APPLICATION**

**AUTHOR: PADILLA JIMENEZ, Luis Fernando.\*\***

**KEY WORDS:** Coloration of stainless steels, coatings, passivation, color characterization, oxide film thickness, reflectance spectra, corrosion.

**DESCRIPTION:** In this work, chromium oxide films on the surface of stainless steel AISI 304 and 316L for biomedical application were developed by chemical treatment and electrochemical hardening treatment. For the chemical treatment, the influence of immersion time (40 to 60 min) on the coloration and surface condition of the samples was evaluated. Regarding the electrochemical hardening, the influence of current density ( $5.0\text{-}6.0\text{ mA/cm}^2$ ), for a constant time, was also studied. .

The characterization of the chromium films was carried out using a spectrometer. In this way, the color of the films was identified using chromaticity diagrams, while their thicknesses were calculated from the values provided for the reflectance spectra. Further, chemical stability (corrosion resistance) of the films was evaluated by potentiodynamic anodic polarization in a simulated physiological solution at  $37^\circ\text{C}$ . Finally, the surface appearance of the stainless steel in as received and colored condition, as well as the corrosion morphology, were evaluated by optical microscopy.

The results obtained showed that it was possible to obtain a wide range of colors under the studied conditions. An increase of the immersion time in the chemical treatment, as well as of the corrosion density in the electrochemical hardening treatment, generated an increase of thickness of the films. However, for long times of chemical coloration treatment (above 60 min), the stainless steels showed intergranular corrosion. On the other hand, the corrosion results showed that the films developed generated a change in the mechanism of corrosion attack, changing from the typical localized corrosion pitting to general corrosion, which was evident at high potentials (transpassivation potential of stainless steels).

<sup>1</sup> Work degree thesis.

<sup>\*\*</sup> Faculty of Physical-Chemical Engineering, Metallurgical Engineering School.

Director: COY E. Ana Emilse  
Coodirector: VIEJO A. Fernando.

## INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son sustancias sintéticas o naturales utilizadas para sustituir partes del organismo humano o para funcionar en contacto íntimo con tejidos vivos.<sup>[1]</sup> Los biomateriales metálicos han sido utilizados en implantes biomédicos ortopédicos y odontológicos, llegando a ser indispensables en aquellos casos en que las sollicitaciones mecánicas a las que éstos están sometidos durante el servicio son extremas.<sup>[2]</sup>

Las excelentes propiedades mecánicas y químicas de las aleaciones de Ti y las aleaciones de Co-Cr han hecho de ellos los biomateriales metálicos más utilizados en implantes permanentes.<sup>[3]</sup> Sin embargo, su gran desventaja es el alto coste de producción.

La necesidad de reducción de costes ha llevado al uso extendido de otros materiales, como son los aceros inoxidable austeníticos, en la cirugía ortopédica. Estas aleaciones, además de poseer un reducido coste comparado con las aleaciones de Ti, tienen buenas propiedades mecánicas y son relativamente fáciles de producir. Además, los aceros inoxidable presentan la característica especial de poseer una delgada película inerte de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sobre su superficie, que protege el metal frente a la corrosión en la mayoría de los ambientes de trabajo. Sin embargo, en ocasiones, contactos prolongados con los fluidos fisiológicos del cuerpo humano pueden dar lugar a fenómenos de corrosión y al debilitamiento del implante. La liberación de iones de Ni (II) durante el proceso de corrosión, puede causar enfermedades citotóxicas como inflamación, alergia, necrosis, tesarismosis o cáncer.<sup>[5]</sup>

Una posible solución a este problema consiste en favorecer el crecimiento de la película de óxido de cromo superficial mediante tratamientos químicos o

electroquímicos, con el fin de proteger el implante de acero y, de esta forma, evitar la liberación de iones metálicos que puedan causar daños al organismo del paciente. Ambos tipos de tratamiento permiten obtener películas de óxido y realizar un control adecuado de espesores de película del recubrimiento mediante la regulación de variables tales como la temperatura de la solución, la densidad de corriente y/o la diferencia de potencial.

De manera adicional, una característica muy particular de estos tratamientos radica en que durante el crecimiento de la película de óxido de cromo sobre la superficie del acero inoxidable se modifica su coloración, permitiendo obtener una gama amplia de colores que van desde el dorado hasta el azul o verde. Dicha característica ha encontrado una aplicación muy interesante, ya que en la actualidad muchas empresas dedicadas al diseño y producción de bioimplantes utilizan la coloración del acero como parámetro principal para poder identificar y clasificar de forma rutinaria la gran variedad de componentes que se fabrican para aplicaciones diversas (tornillos, clavos, etc.).

El presente trabajo tiene como objetivo desarrollar películas de óxido de cromo sobre la superficie de los aceros inoxidables AISI 304 y 316L, mediante tratamientos químicos y electroquímicos, que puedan presentar aplicación en la fabricación de bioimplantes. En este sentido, se evaluará la influencia de las distintas variables de ambos tratamientos, con el fin de obtener películas de coloración homogénea y mejorar la reproducibilidad del color. Además, de forma complementaria se evaluará la estabilidad química (resistencia a la corrosión) de las películas obtenidas en un medio fisiológico artificial.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Obtener recubrimientos coloreados sobre los aceros AISI 304 Y AISI 316L estableciendo los parámetros de operación apropiados del proceso.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar e implementar un procedimiento para obtener recubrimientos coloreados sobre aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L.
- Establecer la relación entre tiempo, el potencial o la densidad de corriente de trabajo y el color final obtenido.
- Caracterizar los recubrimientos realizados mediante el uso de sus coordenadas cromáticas, para garantizar repetitividad en la obtención de colores.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. BIOMATERIALES

Los biomateriales son sustancias farmacológicamente inertes, usadas en los dispositivos médicos y destinados a interactuar con sistemas biológicos. Estos se implantan con el fin de reemplazar y/o restaurar los tejidos y sus funciones, lo que implica estar expuestos de modo temporal o permanente a fluidos del cuerpo humano<sup>[1]</sup>.

Los materiales metálicos son usados frecuentemente como biomateriales para reemplazar componentes estructurales del cuerpo humano como uniones artificiales, fijaciones de columna, tornillos, placas para huesos, alambres e implantes dentales, entre otros, debido a que cuando se comparan con los materiales poliméricos o cerámicos, éstos poseen propiedades mecánicas superiores<sup>[2]</sup>. Para que un metal o aleación pueda ser aceptado como biomaterial debe cumplir además con los siguientes requisitos fundamentales:

1. Ser biocompatible. El bioimplante debe ser aceptado por el organismo receptor y evitar que éste desarrolle mecanismos de rechazo.
2. Químicamente estable y no degradarse con el tiempo. En este sentido, el bioimplante debe tener buena resistencia a la corrosión al estar en contacto con fluidos corporales y evitar la liberación de iones hacia el cuerpo, ya que estos pueden causar reacciones citotóxicas como alergias e irritaciones, así como reacciones cancerígenas en las células del cuerpo humano<sup>[3]</sup>.
3. Mantener sus propiedades específicas en función de su aplicación. Entre dichas propiedades se destaca tener una buena resistencia mecánica, ya que algunos de

estos implantes son sometidos a cargas y esfuerzos del orden de dos a tres veces mayor al peso del paciente<sup>[3]</sup>.

4. Ser relativamente económico y de fácil producción.

Dentro de los metales y aleaciones más utilizados en la fabricación de bioimplantes se encuentran el titanio comercialmente puro, las aleaciones de Ti-6Al-4V y las aleaciones de cobalto-Cr, entre otras<sup>[2]</sup>. Estos materiales tienen buenas propiedades mecánicas y cumplen casi todas las condiciones anteriormente mencionadas, sin embargo, el problema fundamental para su uso es su elevado costo.

La necesidad de reducción de costos ha hecho que se use de forma masiva otro tipo aleaciones como los aceros inoxidable austeníticos, siendo la opción más económica dentro de las aleaciones metálicas usadas en cirugía ortopédica<sup>[4]</sup>. Estos son de 10 a 15 veces más económicos que las aleaciones de Ti<sup>[2]</sup>, y además poseen buenas propiedades mecánicas, higiénicas, estéticas y de resistencia a la corrosión, así como buena maquinabilidad.

## **2.2. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

Los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316 L, con una composición base de Fe - 18%Cr-8%Ni en peso y adicionalmente del 2-3%Mo en el caso del acero AISI 316L, son los aceros más destacados dentro del grupo de los aceros inoxidable austeníticos. Como se mencionó anteriormente estos aceros poseen buena resistencia a la corrosión, propiedad atribuida a la presencia de sus principales elementos de aleación. En este sentido, la adición de cantidades superiores al 12% en peso de cromo, favorece la formación de una película pasiva de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que protege al material frente a la mayoría de los medios agresivos<sup>[5]</sup>.

Gracias a la excelente combinación de propiedades, estos aceros presentan una gran cantidad de aplicaciones en nuestra vida cotidiana. Sin embargo, con relación a la fabricación de bioimplantes, su uso está menos extendido. Desafortunadamente, su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos es relativamente baja, debido a que estos medios suelen contener agentes corrosivos severos, como sales, proteínas, gran cantidad de iones e impurezas. Estos medios agresivos favorecen entonces la corrosión y por tanto, la liberación de iones metálicos de la aleación, como el Ni (II), hacia los tejidos que rodean el bioimplante <sup>[5]</sup>. Esto causa alteración de las células originando problemas de irritación, infección, dolor y en casos más adversos lesiones en órganos vitales, o provocar efectos cancerígenos por alteración del ADN celular <sup>[3, 5]</sup>.

Esta problemática ha llevado a la comunidad científica a realizar investigaciones que contribuyan a mejorar las propiedades superficiales del material y así permitir un mejor desempeño del mismo, disminuyendo su toxicidad <sup>[3, 5]</sup>.

Una forma de mejorar las propiedades superficiales de los aceros inoxidables y hacerlos relativamente inertes en condiciones fisiológicas es mediante la modificación del espesor, la morfología o la composición de la película de óxido protectora ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) <sup>[6]</sup>. Además, al favorecer el crecimiento de la película se pueden obtener diferentes espesores, lo que permite obtener una amplia gama de coloraciones del acero gracias al fenómeno que se produce por la interferencia de la luz reflejada en las interfaces película/acero y aire/película <sup>[7]</sup>. Dicha característica ha encontrado una aplicación muy interesante, ya que en la actualidad muchas empresas dedicadas al diseño y producción de bioimplantes utilizan la coloración de los materiales metálicos como parámetro principal para poder identificar y clasificar, de forma rutinaria, la gran variedad de componentes fabricados para aplicaciones diversas (tornillos, clavos, stents, placas, etc.).

## **2.3. MÉTODOS DE COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

El método de coloración del acero inoxidable, como se mencionó anteriormente, se basa en la formación de una capa de óxido de cromo en su superficie, pudiéndose obtener diferentes colores dependiendo del espesor de la capa.

Existen diferentes métodos de coloración de aceros inoxidables dentro de los cuales se encuentran la coloración térmica en aire <sup>[7]</sup>, coloración química <sup>[5, 7, 9, 10]</sup> y coloración electroquímica <sup>[5, 7, 8, 9, 10]</sup>.

### **2.3.1. Tratamiento de coloración térmica**

Es la técnica más antigua de coloración y consiste en someter la muestra de acero inoxidable a diferentes temperaturas con el fin favorecer la oxidación de su superficie. Mediante la modificación de la temperatura se pueden obtener películas con distintos espesores, y por tanto, diferentes coloraciones del acero <sup>[5-7]</sup>. Este proceso permite lograr un coloreado de calidad aceptable si se trabaja con atmósfera controlada; de lo contrario se obtiene un coloreado no uniforme, con espesores y colores heterogéneos <sup>[5,11]</sup>. La principal desventaja de método es su elevada porosidad, lo que puede facilitar la migración de iones metálicos de la aleación hacia los tejidos del cuerpo. Industrialmente, este método puede ser utilizado para colorear aceros para decoración, pero como método de protección del acero para aplicación en implantes no es el más recomendado.

### **2.3.2. Tratamiento de coloración química**

Este tratamiento consiste en la inmersión de la muestra del acero inoxidable en una solución ácida, principalmente compuesta por óxido crómico y ácido sulfúrico. Esto conduce a la formación de películas de diferente espesor que al parecer son

el resultado de la disolución del acero y la reducción concomitante de ácido crómico [12-13].

Mediante la variación de parámetros tales como el tiempo y la temperatura del tratamiento se obtienen distintas coloraciones. Se ha determinado que la temperatura óptima del tratamiento oscila entre 70 y 80 °C<sup>[5, 7, 10]</sup>. Si la temperatura está por debajo de este rango, la reacción de formación de óxido de cromo será muy lenta o, en el caso de temperaturas muy bajas, no se llevará a cabo. Por otro lado, para temperaturas mayores no se podría hacer el control necesario para lograr un buen recubrimiento. Para que se consiga un buen recubrimiento es necesario lograr una buena adhesión de la película al sustrato de acero. Para ello es necesario que la pieza esté totalmente limpia y desengrasada antes de efectuar el tratamiento químico<sup>[5, 7, 8, 9, 10]</sup>. El principal inconveniente que presenta este tipo de recubrimiento es la presencia de un cierto grado de porosidad que limita su aplicación si no se realiza un tratamiento posterior para mejorar sus características. Dicha porosidad suele significar una pobre resistencia a la corrosión, facilitando la fuga de iones metálicos a los torrentes sanguíneos causando problemas de cito-toxicidad, perjudicando la salud del paciente<sup>[5]</sup>.

### **2.3.3 Tratamiento de coloración electroquímica**

Varios procesos de oxidación electroquímica, usando soluciones fuertemente oxidantes, (en presencia o ausencia de ácido crómico) han sido propuestos como métodos de coloración de aceros inoxidables: paso de potencial<sup>[5, 7, 10]</sup>, pulsos de corriente de onda cuadrada<sup>[7, 14]</sup> y barrido de corriente triangular<sup>[7, 9]</sup>, etc. En estos procesos, la capacidad oxidante es incrementada por la aplicación de una señal de potencial/corriente y el óxido de cromo es formado en el acero por un mecanismo similar al tratamiento químico. Estos métodos aún siguen siendo estudiados para ser aplicados en el caso de aceros inoxidables destinados a uso biomédico<sup>[3, 5]</sup>.

Otro método muy utilizado en la coloración de aceros inoxidables es el método INCO [5, 7, 10, 15], este tratamiento tiene como objetivo conseguir un endurecimiento electrofítico de la capa de óxido de cromo formada sobre la superficie del acero después del tratamiento químico, con el objetivo de aumentar la resistencia al desgaste y a la corrosión del implante.

- **Método INCO**

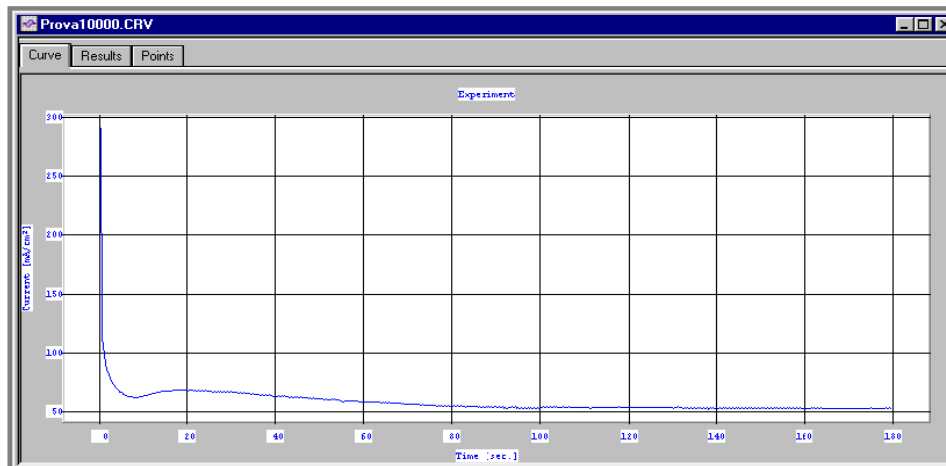
Este método de coloración y protección consta de dos etapas: un tratamiento químico y un tratamiento electroquímico. El tratamiento químico del acero, que es realizado en un baño con una composición de  $\text{CrO}_3$  2.5 M y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  5.0 M a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ . Esta etapa permite la generación de la película de óxido de cromo con una determinada coloración y espesor en función del tiempo de tratamiento. Sin embargo, la capa formada es porosa y no tiene la suficiente dureza, por lo que presenta bajas propiedades de corrosión y resistencia al desgaste.

La solución a este problema radica en la introducción de un segundo proceso denominado “*endurecimiento electrofítico*”, proceso que es llevado a cabo también en una solución compuesta por ácido crómico y ácido sulfúrico pero en distintas proporciones [5, 10, 15].

Durante este proceso, se aplica al acero una corriente eléctrica continua a temperatura ambiente durante un tiempo determinado, que favorece el crecimiento de la capa de forma continua y el sellado de poros, permitiendo el endurecimiento de la película de óxido. Esto finalmente se traduce en un aumento de su resistencia a la corrosión y al desgaste.

En esta segunda etapa existe un cambio de la polaridad en el sistema y el acero actúa como cátodo. Durante este proceso el óxido de cromo se deposita en la superficie de la muestra y sella los poros existentes [5, 15].

**Figura 1.** Variación de la densidad de corriente respecto al tiempo durante la etapa de endurecimiento electrolítico de un acero inoxidable.



**FUENTE:** DÍAZ LORENZ, Marta, Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas

En la figura 1 se muestra la respuesta en densidad de corriente que se obtiene al aplicar una corriente al sustrato de acero inoxidable por un determinado periodo de tiempo. Se pueden observar dos etapas bien diferenciadas y que son típicas de los tratamientos de generación de películas de óxido a partir de la oxidación del metal base:

- Una primera etapa donde se puede observar una caída súbita de la densidad de corriente hasta que se estabiliza e incluso se incrementa levemente. En esta fase del procedimiento no hay coloración del acero inoxidable. La coloración comienza en el momento en que la intensidad de corriente entre el ánodo y el cátodo empieza a disminuir, ya que los óxidos depositados en la superficie actúan como aislante y dificultan el paso de la corriente.

- Etapa de crecimiento, donde la densidad de corriente se estabiliza y se encuentra relacionada con el crecimiento de la película de óxido de cromo. Debido al crecimiento de dicha película se empiezan a generar una serie de colores en función del grosor de la misma. Mediante el control de la densidad de corriente o la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia y el sustrato se puede controlar y obtener la coloración deseada <sup>[5, 15]</sup>.

Un ejemplo de la relación existente entre la diferencia de potencial aplicada, la densidad de corriente en la etapa de crecimiento y los colores obtenidos durante la etapa de endurecimiento electrolítico se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Variación de la coloración del acero inoxidable 304 en función de la diferencia de potencial aplicada durante la etapa de endurecimiento electrolítico.

Color	Diferencia de potencial (mV)	Tiempo (min)	Intensidad después de 1 minuto (A/dm <sup>2</sup> )
Marrón claro	1150	3	0.04
Marrón oscuro	1155	3	0.11
Azul	1160	3	0.18
Amarillo-Dorado	1170	3	0.42
Rosa	1178	6	0.53
Verde	1182	7	0.55

**FUENTE:** DÍAZ LORENZ, Marta, Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas

Con objeto de mejorar ciertas propiedades de los recubrimientos obtenidos mediante este método, en la actualidad se están incluyendo aditivos específicos al medio de tratamiento. De este modo, sustancias como  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7.0 g/L) son añadidas con el fin de mejorar la resistencia al desgaste de la película,  $\text{ZnSO}_4$  (5.0 g/L) con el fin de estabilizar el potencial de coloreado y  $\text{MnSO}_4$  (4.0 g/L) para acelerar el coloreado <sup>[10]</sup>.

Por otro lado, el mayor problema de este proceso es la poca reproducibilidad del color. Para solucionar este problema, varios estudios han sido desarrollados controlando algunos parámetros del proceso de coloración, tales como el tiempo [5, 7, 15], el potencial [5, 7, 15], así como la aplicación de un potencial invertido para evitar que siga creciendo la película y por tanto, que se genere variación del color [5, 7, 10, 15]. Pero, aunque el color puede ser controlado en la etapa química, el posterior tratamiento de endurecimiento electrolítico hace que inevitablemente se obtenga variación en la coloración del acero, siendo difícil obtener reproducibilidad en el proceso de coloración de aceros inoxidable por métodos de corriente.

El presente trabajo tiene como objetivo, desarrollar películas de óxido de cromo de diferente coloración sobre la superficie de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y 316L, mediante tratamientos químicos, y electroquímico (Método INCO). En este sentido, se evaluará la influencia de las distintas variables de ambos tratamientos, con el fin de obtener películas de coloración homogénea y mejorar la reproducibilidad del color. Además se evaluará la estabilidad química (resistencia a la corrosión) de las películas obtenidas en un medio biológico artificial.

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente proyecto consistió en la obtención de diferentes coloraciones de los aceros inoxidable austeníticos AISI 304 y AISI 316L. Las coloraciones se llevaron a cabo mediante tratamiento químico y tratamiento de endurecimiento electroquímico. Para cada método se realizó una optimización de variables previo, a partir de la cual se fijaron varios parámetros. Se evaluaron las características de las películas obtenidas en relación con sus coordenadas cromáticas y se determinaron los valores de espesor mediante los espectros de reflectancia. Como valor adicional se evaluó la resistencia a la corrosión de los aceros coloreados en un medio fisiológico artificial.

#### 3.1. ESPECIFICACIÓN DEL MATERIAL

Los materiales utilizados en el desarrollo de este trabajo fueron los aceros inoxidable AISI 304 y AISI 316L suministrados por la empresa IMPORINOX S.A., de la ciudad de Cali. Las dimensiones de la muestras fueron 3 x 3 x 0.3 cm. En la Tabla 2 se muestran las composiciones de los dos tipos de aceros utilizados.

**Tabla 2** Composición nominal de los aceros inoxidables objeto de estudio.

<b>ACEROS</b>	<b>Elementos (% en masa)</b>								
	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
<b>AISI 304</b>	0,07	2,00	1,00	18,00	9,00	-	0,045	0,015	69.87
<b>AISI 316L</b>	0,03	2,00	1,00	18,00	12,00	2,0	0,045	0,015	64.91

**Fuente:** Imporinox S. A.

## **3.2. ASPECTOS PRELIMINARES**

### **3.2.1. Parámetros de estudio evaluados para la determinación de variables**

Para establecer las variables de estudio se hizo necesario el análisis previo de algunos parámetros de operación en cada uno de los tratamientos de coloración.

En el tratamiento de coloración química se evaluó el efecto de la composición del acero, la temperatura y el tiempo de inmersión en la solución de coloración, bajo condiciones de volumen y concentración constante, además del tratamiento de limpieza previa del acero.

El tratamiento de endurecimiento electroquímico se llevó a cabo sobre muestras tratadas previamente mediante tratamiento químico. Para poder analizar el efecto de las variables propias del endurecimiento se fijaron algunas condiciones del tratamiento de coloración química previa.

En el proceso de endurecimiento electroquímico se evaluó la influencia del tiempo de duración del proceso, la concentración de la solución, y la corriente aplicada, a temperatura constante, 25°C. Los parámetros evaluados con el fin de establecer las variables de estudio se encuentran resumidas en la en la Tabla 3.

### **3.2.2. Calibración de equipos**

Debido a que la coloración del acero es susceptible de sufrir variaciones con pequeñas modificaciones durante el proceso, los equipos utilizados durante éste, tanto para la coloración química como para la electroquímica, fueron previamente calibrados. Los equipos utilizados en la medición de las características y/o propiedades finales de los aceros coloreados fueron también calibrados con el fin de evitar medidas erróneas.

Los equipos utilizados para el desarrollo del presente trabajo de grado fueron facilitados por diferentes grupos de investigación de la universidad, a saber: Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales (GIMAT); Grupo de Investigación en Óptica y Tratamiento de Señales (GOTS) y Grupo de Investigación de Corrosión (GIC).

**Tabla 3.** Parámetros evaluados para establecer las variables en los diferentes procesos de coloración.

Tratamiento	Acero	Tiempo (min)	Solución de coloración	Corriente mA/cm <sup>2</sup>	Limpieza Previa	T <sup>a</sup> (°C)
C. Químico	AISI 304 AISI 316 L	15 a 80	S1	-----	T1 T2 T3	70 80
E. Electroquímico	AISI 304 AISI 316 L	5 y 10	S1 S2		-----	25

**S1:** Solución de coloración: 2.5 M de CrO<sub>3</sub> y 5.0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**S2:** Solución de coloración: 2.5 M de CrO<sub>3</sub> y 0.026 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**T1:** Tratamiento de limpieza en una solución de HCl al 35% (41.3 g/L) durante 13 minutos y lavado posterior con agua destilada durante 10 minutos.

**T2:** Tratamiento de limpieza en una solución de HNO<sub>3</sub> al 65% (97.5 g/L) a 60 °C durante 10 minutos, lavado posterior con agua destilada durante 10 minutos y finalmente limpieza con etanol durante 10 min.

**T3:** Tratamiento de limpieza con acetona durante 10 minutos, posterior limpieza en solución de HNO<sub>3</sub> al 9% (13.5 g/L) a 60 °C durante 20 minutos, y finalmente lavado con agua destilada durante 10 minutos.

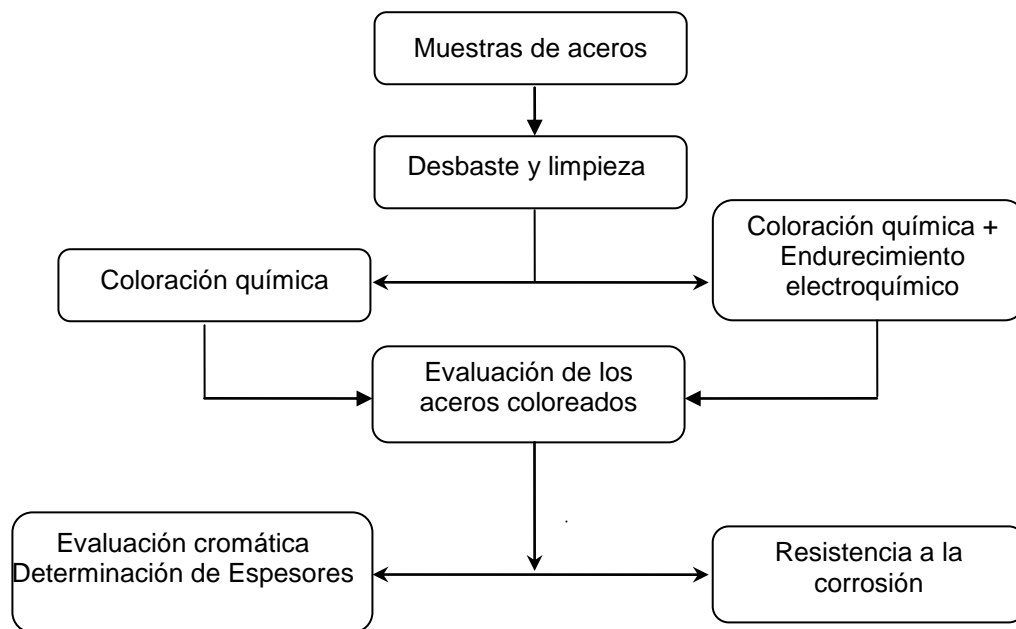
Todas las limpiezas mencionadas anteriormente fueron realizadas en baño ultrasónico.

**Fuente:** Autor

### 3.3. ETAPAS DEL PROYECTO

Una vez establecidas las variables a estudiar en la coloración de los aceros inoxidables se procedió con el desarrollo del proyecto. La Figura 2 muestra un esquema general de las etapas llevadas a cabo en el desarrollo del mismo.

**Figura 2.** Diagrama de flujo correspondiente a los procedimientos de coloración de los aceros AISI 304 y AISI 316 L.



**Fuente:** Autor

#### 3.3.1. Desbaste y limpieza superficial

Todas las muestras de acero fueron sucesivamente desbastadas con papeles abrasivos de granulometría 120, 240, 320, 400, 600 y 1200 con objeto de eliminar cualquier tipo de imperfección o impureza existente sobre la superficie metálica y favorecer la formación de recubrimiento homogéneo.

A continuación, las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico con acetona durante 10 minutos con el fin de desengrasar y remover impurezas producidas en la etapa de desbaste.

Posteriormente, las muestras fueron sometidas a una limpieza, también en baño ultrasónico, en una solución de ácido nítrico al 9% en volumen (13.5 g/L) a 60°C durante 15 minutos para remover posibles impurezas que no fueron eliminadas en la etapa anterior. Para terminar, el proceso de limpieza, las muestras se lavaron con agua destilada con agitación con el fin de remover cualquier resto de ácido nítrico que presente durante la última etapa de limpieza y que pueda influir en el proceso de coloración.

Después de este último proceso de limpieza, la superficie del acero se consideró lista para el tratamiento de coloración.

### **3.3.2. Tratamiento de coloración química.**

La coloración mediante tratamiento químico se llevó a cabo mediante la inmersión de las muestras de acero en una disolución compuesta de 5,0 M ácido sulfúrico y 2,5 M ácido crómico, en distintos tiempos comprendidos entre 15 y 80 minutos.

El volumen de disolución utilizado fue 80 ml. El proceso se llevó a cabo a una temperatura de 80°C con agitación constante, utilizándose para ello una placa de calentamiento con control de temperatura y agitación magnética (Figura 3).

Con el fin de minimizar los riesgos de la manipulación de la disolución ácida, el proceso fue llevado a cabo dentro de una campana extractora. Una vez finalizado el tratamiento de coloración las muestras se extrajeron de la disolución, se lavaron

con agua destilada y se secaron colocándolas de forma vertical sobre una hoja de papel absorbente para agilizar su secado.

**Figura 3** Montaje diseñado para la coloración del acero inoxidable mediante tratamiento químico



**Fuente:** Autor/ GIMAT

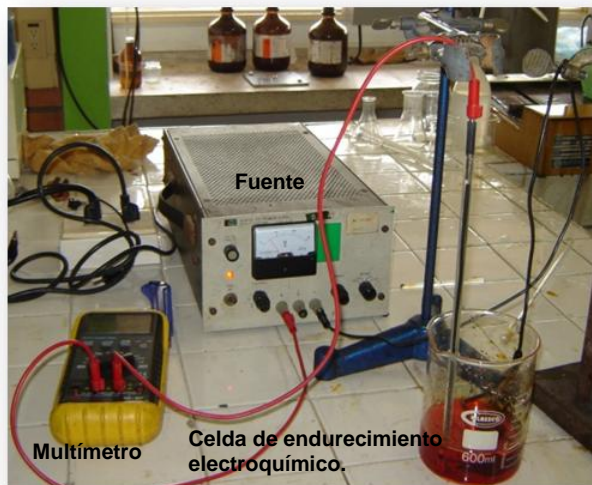
### 3.3.3. Tratamiento de endurecimiento electroquímico

El tratamiento de endurecimiento electroquímico se llevó a cabo con el fin de mejorar la tonalidad, la uniformidad y las propiedades de la película de óxido de cromo formada sobre la superficie de la probeta mediante la imposición de una corriente externa.

De este modo, el proceso se dividió en dos etapas: una primera etapa previa en la cual se les hizo un tratamiento químico a las muestras de acero, como se describió en el apartado anterior. En la segunda etapa, tratamiento de endurecimiento electroquímico, las muestras fueron tratadas por 10 minutos en una celda electroquímica con una solución 0,026 M de ácido sulfúrico y 2,5 M de ácido crómico (Figura 4). La celda consistió en un ánodo (la muestra), un electrodo

inerte de platino (cátodo), aplicando densidades de corriente que variaron entre 5,0 y 6,0 mA/cm<sup>2</sup>. El control de la corriente suministrada a la celda se reguló mediante un multímetro. Al final de la etapa, las probetas se lavaron con agua destilada por inmersión y se secaron sobre un papel absorbente.

**Figura 4.** Celda utilizada para la etapa de tratamiento electroquímico posterior al tratamiento químico del acero inoxidable.



**Fuente:** Autor/ GIMAT

### 3.3.4. Evaluación de los aceros coloreados

#### **a) Evaluación cromática.**

Con la evaluación cromática se pretende evaluar el efecto de las distintas variables de tratamiento en la coloración de cada uno de los recubrimientos obtenidos (tiempo, intensidad de corriente, tipo de acero).

Para tal fin se utilizó un espectrofotómetro *USB4000 de Ocean Optics* (Figura 6), acoplado a una esfera integradora que exhibe la geometría 8°/d es decir, se

ilumina la muestra con un ángulo de ocho grados respecto a la normal y se refleja difusamente en las paredes de la esfera. Una fibra óptica captura esta radiación y la conduce al espectrofotómetro, que registra el espectro de reflectancia de la muestra de acero tratado mediante una línea de fotodiodos *CCD (Charge-Coupled Device)*.

**Figura 5.** Espectrofotómetro *USB4000 Ocean Optics*.



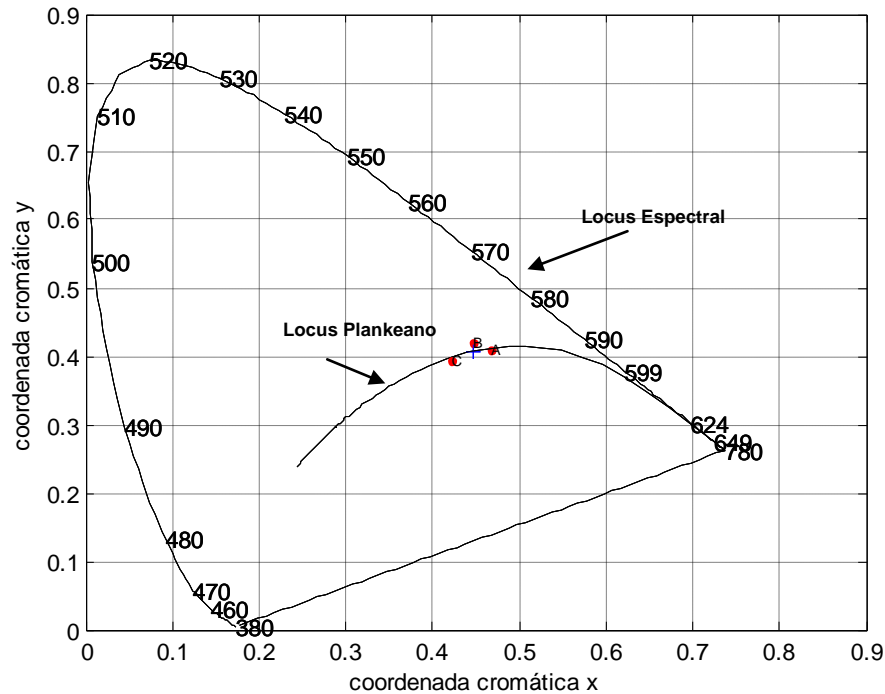
**Fuente:** Autor/ GOTS.

A partir del espectro de reflectancia de las muestras de acero, se estiman los valores tristímulos,  $x$ ,  $y$  y  $z$  las coordenadas cromáticas  $x$ ,  $y$  y las coordenadas en el espacio *CIE Lab*  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ . Se adopta como blanco de referencia el iluminante **A** y el observador estándar de  $2^\circ$ , (*CIE 1931*). Estos espacios garantizan la objetividad en la determinación del color, debido a que son normalizados por la *CIE (Commission Internationale de l'Eclairage)*. Las coordenadas  $x$ ,  $y$ , de cualquier estímulo cromático y las del iluminante utilizado se muestran en el diagrama de cromaticidad de la *CIE*. (Figura 7)

En el locus plankeano están ubicadas las coordenadas cromáticas de todas las fuentes de luz de la *CIE* denominadas iluminantes. En el locus espectral se ubican las longitudes de onda características de toda coordenada cromática representativa de un color por lo cual, mediante este sistema de caracterización

del color CIE x, y, z se puede conocer la longitud de onda dominante de cada color mediante el locus espectral.

**Figura 6.** Diagrama de cromaticidad.



**Fuente:** Autor/ GOTS.

### **b) Determinación de los espesores.**

Los espesores de las capas de óxido de cromo obtenidas fueron determinados en función de los distintos espectros de reflectancia de cada color de la siguiente forma:

Durante la caracterización cromática del color, el espectrofotómetro arroja una serie de valores muy útiles para la caracterización de las capas de óxido. Al analizarse cada espectro obtenido se detallan una serie de valores de reflectancia de la luz, entre los cuales hay un valor máximo y uno mínimo. A cada valor de

reflectancia le corresponde un valor de longitud de onda en este espectro. De acuerdo a esto, para los valores máximos y mínimos de reflectancia existen dos valores de longitudes de onda, los cuales se emplean en la siguiente ecuación con el fin de hallar el espesor de la capa. <sup>[16]</sup>

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

Donde:

**D:** es el espesor de la capa de óxido.

**n:** es el índice refractivo del óxido de cromo asumido como 2.2. <sup>[5, 16]</sup>

**$\lambda_{min}$ :** es el valor de la longitud de onda donde ocurre la mínima reflexión de la luz de la probeta tratada en la esfera integradora.

**$\lambda_{max}$ :** es el valor de la longitud de onda donde ocurre la máxima reflexión de la luz de la probeta tratada en la esfera integradora.

Esta ecuación es válida para el análisis de capas dieléctricas y al ser la capa de óxido de cromo una capa dieléctrica, los valores tomados indirectamente de los espectros de reflectancia, uno para cada color, pudieron ser utilizados en el cálculo de los espesores de las capas obtenidas en el presente trabajo de grado.

En investigaciones recientes sobre recubrimientos se ha utilizado esta forma de calcular los espesores de capas muy delgadas. Ogura y Magayama, en la universidad Japonesa de Yamaguchi, emplearon este método de determinar espesores en capas de óxidos obtenidos mediante tratamientos con corrientes triangulares. Otros investigadores se han basado en este método para caracterizar capas muy delgadas de recubrimientos como el  $\text{TiO}_2$  <sup>[18]</sup>. Ellos se basan en el principio de reflexión de la luz en una capa muy delgada de material dieléctrico y transparente para realizar un análisis cromático de los colores obtenidos en sus tratamientos, en las cuales para cada color le corresponde una caracterización

cromática en un diagrama de cromaticidad, una longitud de onda característica que lo representa en el espectro visible de colores.

Cuando la reflexión se produce en distintas capas de material en la superficie, los efectos de las reflexiones internas en el material ocasionan que la reflectancia varíe con el espesor de la superficie, creándose para cada capa distinta un espectro de reflectancia único, con el que se puede determinar su espesor con un mínimo error, asociando así cada espesor de capa con un color distinto.

### ***c) Evaluación de la resistencia corrosión por picadura***

Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros coloreados frente a la acción agresiva de un medio fisiológico artificial. Con objeto de simular las condiciones del cuerpo humano se utilizó como electrolito la solución de Hanks, cuya composición se muestra en la Tabla 4. La solución se mantuvo a pH 7,0 y a una temperatura de 37 °C.

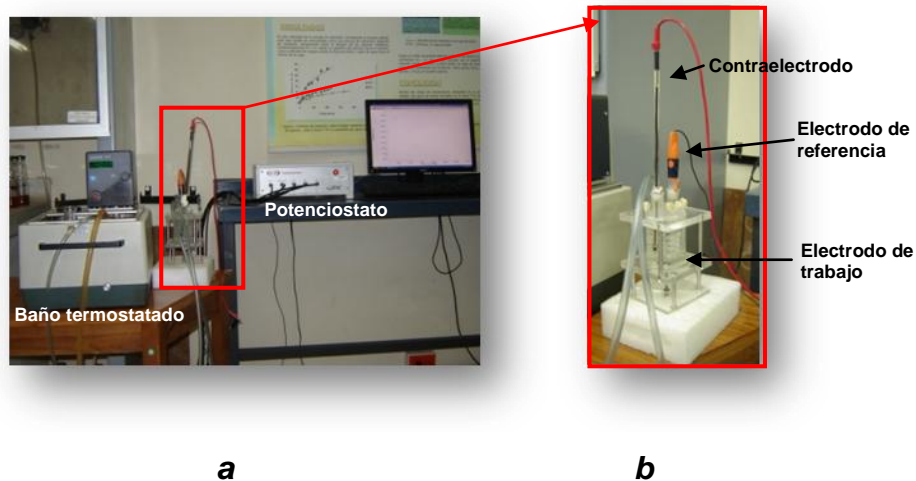
**Tabla 4.** Composición de la solución de Hanks empleada para las pruebas de polarización cíclica.

<b>COMPUESTO</b>	<b>Gramos/litro</b>
NaCl	8,00
KCl	0,40
NHCO <sub>3</sub>	0,30
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0,54
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,15
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0,25
MgCl <sub>2</sub>	0,17
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2,50
Glucosa	7,00

**Fuente:** C.D. Arrieta-González. Caracterización de la corrosión en soluciones ricas en cloruros de aleaciones intermetálicas Fe<sub>3</sub>Al modificados con Ni

El ensayo se realizó utilizando un potenciostato marca Gillac de ACM instruments, facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión. Las pruebas se efectuaron colocando la probeta en una celda electroquímica de tres electrodos que contenía un electrodo auxiliar de platino, un electrodo de referencia de calomelanos y el electrodo de trabajo (la muestra a evaluar, área = 0.78 cm<sup>2</sup>). La figura 3.7 muestra el montaje empleado para el desarrollo de los ensayos de corrosión.

**Figura 7.** Montaje empleado para el desarrollo de los ensayos de corrosión (a). Celda utilizada para evaluar la corrosión del acero en solución Hanks (b).



**Fuente:** Autor/ GIC

Previo al ensayo de polarización potenciodinámica, las muestras se dejaron estabilizar en la solución durante 1 h. Una vez estabilizado el sistema se determinó el potencial de circuito abierto (OCP) y se varió el potencial aplicado desde -100 mV hasta +2000 mV respecto al valor de OCP. La densidad de corriente registrada se limitó en 0,01 A/cm<sup>2</sup>.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1. ESTUDIO PRELIMINAR**

Como se mencionó previamente, dentro de la metodología del trabajo se llevó a cabo un estudio preliminar con objeto de reducir el número de variables de estudio a aquéllas que supusieran una influencia notoria sobre las propiedades del recubrimiento obtenido mediante ambos tratamientos, a saber, tratamiento de coloración química y tratamiento de endurecimiento electroquímico. Entre las variables que se examinaron en este primer estudio se incluyeron la temperatura, el tiempo de inmersión y el tipo de tratamiento de limpieza previo, así como el tiempo y la solución utilizados en el caso del tratamiento de endurecimiento electroquímico.

#### **4.1.1. Tratamiento de coloración química**

En la Tabla 5 se listan los parámetros evaluados para la determinación de las variables a estudiar con el tratamiento de coloración química en una solución 2,5 M  $\text{CrO}_3$ -5,0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solución S1), así como las observaciones realizadas para los aceros estudiados, AISI 304 y AISI 316L. El estudio preliminar realizado permitió fijar tanto la temperatura como el tipo de tratamiento de limpieza utilizado, previo al proceso de coloración. Los resultados demostraron que, para ambos aceros, tratamientos a temperaturas de trabajo por debajo de 80°C no modificaron el aspecto superficial de las muestras ni indujeron ningún proceso de coloración, incluso para elevados tiempos de tratamiento (70 minutos).

Por otro lado, el uso de ácido clorhídrico para el tratamiento de limpieza (tratamiento T1) también fue descartado por generar un proceso de corrosión por picadura en la superficie, probablemente asociado a la presencia de ión cloruro en su composición. Así mismo, el uso de una elevada concentración de ácido nítrico

(tratamiento T2) al parecer favoreció la pasivación de la superficie del acero, protegiendo el material del ataque químico posterior necesario para generar la coloración del acero.

**Tabla 5.** Parámetros evaluados para la determinación de las variables del tratamiento de coloración química.

Acero	Temperatura proceso (°C)	Tiempo inmersión (min)	Tratamiento limpieza previo	Observaciones
<b>AISI 304</b>	60	70	Ninguno	No afectada
	70	70		No afectada
	80	70		No afectada
	80	15	T1	Corrosión por picadura
	70	30	T2	No afectada
	80	30		No afectada
	70	60	T3	No afectada
	80	40		Coloración no homogénea
		50		Coloración homogénea
		60		Corrosión intergranular
70		Corrosión intergranular		
80	Corrosión intergranular			
<b>AISI 316 L</b>	70	40	T2	No afectada
	80	40		No afectada
	80	40	T3	Coloración no homogénea
		50		Coloración homogénea
		60		Corrosión intergranular
		70		Corrosión intergranular
		80		Corrosión intergranular

**T1:** Tratamiento con solución de HCl al 35% en ultrasonido por 10 minutos y posterior lavado con agua destilada.

**T2:** Tratamiento con solución de HNO<sub>3</sub> al 65% a 60°C en ultrasonido por 20 minutos y posterior lavado con agua destilada en ultrasonido por 10 minutos.

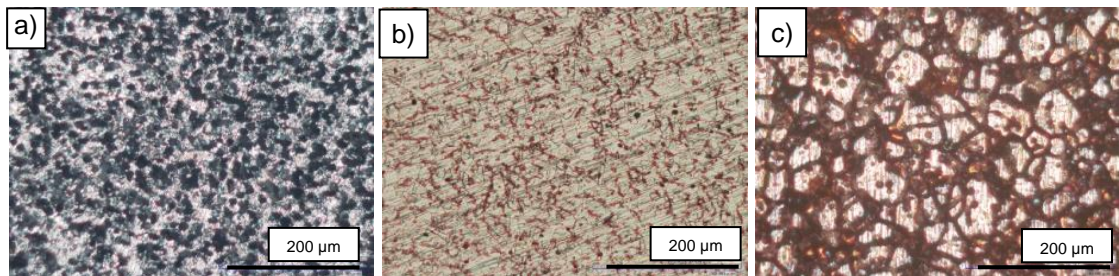
**T3:** Tratamiento con solución de HNO<sub>3</sub> al 9% a 60°C en ultrasonido por 20 minutos y posterior lavado con agua destilada en ultrasonido 10 minutos.

**Fuente:** Autor

Para tratamientos de limpieza en concentraciones menores de ácido nítrico (9%, tratamiento T3) y temperaturas de tratamiento de 80°C se observaron distintos fenómenos en función del tiempo de inmersión. En este sentido, para los tiempos más cortos de tratamiento (40 min) la superficie no pareció verse afectada, mientras que para tiempos de 50 minutos aproximadamente ya se observaron cambios en la superficie, obteniendo en muchas ocasiones una coloración de la superficie homogénea. Finalmente, para tiempos por encima de 60 minutos, la extensión de la reacción con la superficie del acero inoxidable fue muy acusada observándose un fenómeno de corrosión intergranular, mayor cuanto más prolongado fue el tiempo de inmersión.

La Figura 8 muestra algunas de las micrografías tomadas, mediante microscopía óptica, a las muestras estudiadas del acero AISI 304. La Figura 8(a) muestra el efecto negativo de usar una solución de ácido clorhídrico (tratamiento T1) puesto que provocó corrosión por picadura del acero.

**Figura 8.** Micrografías tomadas a 700 aumentos del acero AISI 304 tratado mediante el método de coloración química a 80°C: (a) tratamiento T1, coloración 15 minutos; (b) tratamiento T2, coloración 30 minutos; (c) tratamiento T3, coloración 70 minutos.



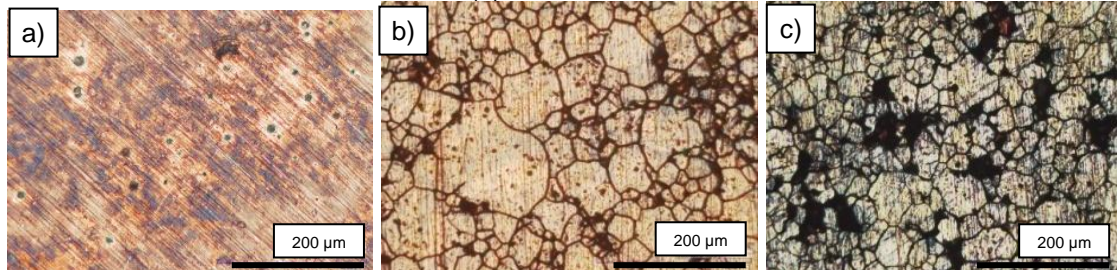
**Fuente:** Autor/GIMAT

Por otro lado, en las otras dos micrografías se muestra el efecto de la concentración de ácido nítrico durante el tratamiento de limpieza. Como se mencionó con anterioridad, el carácter oxidante del ácido nítrico a elevadas

concentraciones favoreció la pasivación y protección del acero, que dificultó el ataque químico necesario para que ocurriera la coloración superficial (Figura 8 (b)). Por último, para menores concentraciones de ácido nítrico, se favoreció la interacción superficie-electrolito que permitió el proceso de coloración. Sin embargo, para dicha concentración, tiempos de tratamientos prolongados indujeron la corrosión intergranular en la superficie del acero (Figura 8(c)).

De forma análoga la Figura 9 muestra algunas de las micrografías superficiales tomadas al acero AISI 316L después de distintos procesos de coloración química. La Figura 9(a) muestra de nuevo el efecto pasivante que tiene el uso de tratamientos de limpieza con ácido nítrico a elevadas concentraciones y que impidió la coloración del acero. Por otro lado, las micrografías mostradas en las figuras 4.2 (b) y (c) confirman que, para un tratamiento de limpieza T3 (9% HNO<sub>3</sub>), tiempos de tratamientos iguales o superiores a 60 minutos originaron una severa corrosión localizada.

**Figura 9.** Micrografías a 700 aumentos del acero AISI 316L tratado mediante el método de coloración química a 80°C: (a) tratamiento T2 coloración 40 minutos; (b) tratamiento T3, coloración 60 minutos; (c) tratamiento T3, coloración 70 minutos.

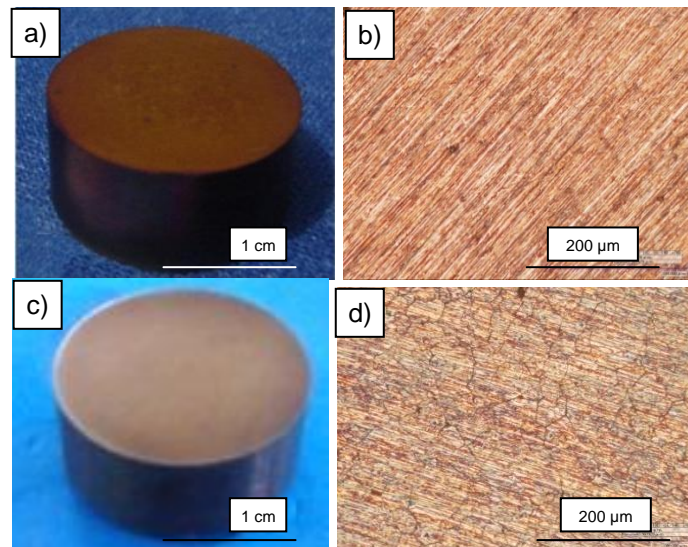


**Fuente:** Autor/GIMAT.

La Figura 10 muestra el aspecto superficial y las micrografías de los aceros AISI 304 y AISI 316L para el tratamiento de coloración mediante método químico con tratamiento de limpieza previo T3, una temperatura de trabajo de 80°C y un tiempo de inmersión de 50 minutos. Se puede observar que, para ambos aceros, la coloración bajo estas condiciones fue homogénea. El tratamiento de limpieza T3, así como el tiempo y la temperatura utilizados permitieron la coloración

homogénea de la superficie del acero por crecimiento uniforme de una película de óxido de cromo <sup>[5]</sup>, no observándose ningún fenómeno de corrosión localizada (picadura o intergranular) sobre la superficie.

**Figura 10.** Fotografías y micrografías (700X) de los aceros: a) y b) AISI 304; c y d) AISI 316L para los procesos de coloración mediante método químico con tratamiento T3 a 80°C durante 50 minutos.



**Fuente:** Autor/GIMAT.

Según estas pruebas y los resultados obtenidos de las mismas se puede deducir que:

- El método más adecuado para la limpieza previa fue el tratamiento T3, ya que el ácido nítrico es considerado un agente oxidante, no perjudica la superficie del material y permite eliminar toda impureza existente. Además la baja concentración en la que se usa (9%) no promueve la pasivación de superficie, facilitando el desarrollo de un tratamiento posterior. <sup>[5]</sup>
- La temperatura y los tiempos de tratamiento para lograr una coloración homogénea sin problemas de corrosión se establecieron en 80°C y entre 40 y 60 minutos, respectivamente.

#### 4.1.2. Tratamiento de endurecimiento electroquímico

El tratamiento de endurecimiento electroquímico se llevó a cabo sobre muestras tratadas previamente mediante tratamiento químico. Para poder analizar el efecto de las variables propias del endurecimiento se fijó, como condiciones del tratamiento de coloración química previa, el uso del tratamiento T3 de limpieza, temperatura de proceso de 80°C y tiempos de duración de 45 y 50 minutos.

Para el endurecimiento electroquímico, se estableció una temperatura fija de 25°C, una densidad de corriente de 5 mA/cm<sup>2</sup> y el uso de platino como cátodo<sup>[5-10]</sup>; y se evaluaron parámetros tales como la solución utilizada (2,5 M CrO<sub>3</sub>-5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S1) o 2,5 M CrO<sub>3</sub>-0,026 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (S2)) y el tiempo de tratamiento (10 y 20 minutos). La Tabla 6 muestra los parámetros evaluados para la determinación de variables a estudiar con el tratamiento de endurecimiento electroquímico, y las observaciones con base a los resultados obtenidos para los aceros AISI 304 y AISI 316L.

**Tabla 6.** Parámetros evaluados para la determinación de variables a estudiar del tratamiento de endurecimiento electroquímico.

Acero	Tiempo Trat. Químico (min)	Tiempo Trat. Electroquímico (min)	Solución Utilizada	Observaciones
<b>AISI 304</b>	45	20	S1	Corrosión severa
	45	10	S2	Coloración no uniforme sin corrosión
	50	10	S2	Coloración uniforme sin corrosión
<b>AISI 316 L</b>	45	20	S1	Corrosión severa
	45	10	S2	Coloración no uniforme sin corrosión
	50	10	S2	Coloración uniforme sin corrosión

**S1:** Solución de 2,5 M de CrO<sub>3</sub> y 5,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

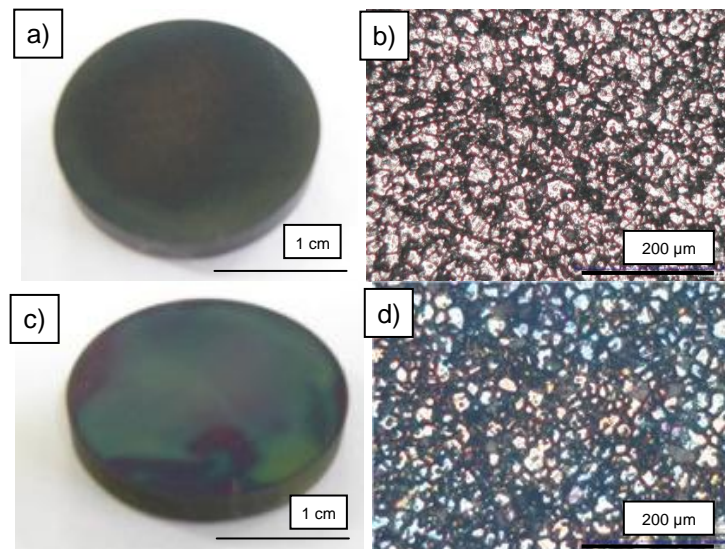
**S2:** Solución de 2,5 M de CrO<sub>3</sub> y 0,026 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Fuente:** Autor

Los resultados obtenidos mostraron que, para el acero AISI 304 y para el acero AISI 316L, los tratamientos que utilizaron la solución de concentración 2,5 M de  $\text{CrO}_3$ -5,0 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solución S1), y tiempos prolongados de 20 minutos, presentaron corrosión severa lo que impidió obtener un recubrimiento de coloración uniforme.

En este sentido, la Figura 11(a) muestra el resultado de someter la probeta de acero AISI 304 al proceso de endurecimiento electroquímico con la solución S1, por tiempos de 20 minutos y densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ .

**Figura 11.** Fotografías y micrografías ópticas (700X) de los aceros: (a) y (b) AISI 304 y (c) y (d) AISI 316L después de los tratamientos de coloración química (tiempo 45 min) y endurecimiento electroquímico (solución S1, densidad de corriente  $5 \text{ mA/cm}^2$  y tiempo 20 min).



**Fuente:** Autor/GIMAT.

Se puede observar una coloración no homogénea, además de un aspecto poco lustroso, asociado al deterioro superficial producido por el proceso de corrosión (Figura 11 (a) y (b)). Esto probablemente se asocia a la elevada concentración de ácido sulfúrico en la solución de tratamiento, unido a la aplicación de una corriente externa por tiempos prolongados. Para la probeta de acero 316L sometida a un

endurecimiento electroquímico bajo las mismas condiciones que la del 304 se observan los mismos resultados, a diferencia de que esta vez se obtuvieron unas coloraciones por zonas (Figura 11 (c) y (d)).

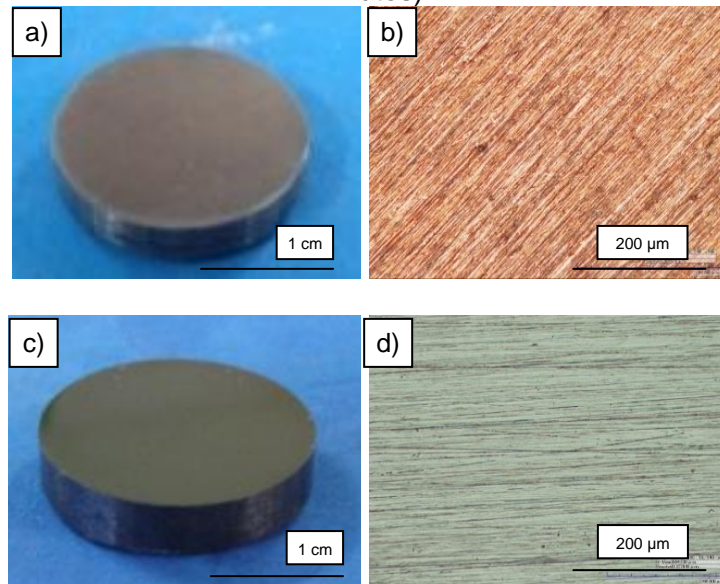
Mejores resultados se obtuvieron al utilizar una solución de 2,5 M  $\text{CrO}_3$  – 0,026 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (solución S2) y tiempos de 10 minutos. Las condiciones menos agresivas de la solución utilizada y tiempos de tratamiento más cortos permitieron obtener coloraciones uniformes en las muestras evaluadas, sin hallar indicios o evidencias de corrosión superficial. Sin embargo, hay que aclarar que los resultados obtenidos en la etapa de endurecimiento electroquímico, dependieron considerablemente de las condiciones mediante las cuales se realizó la etapa de coloración química previa. De este modo, ya dentro de este estudio preliminar, se pudo observar que al pasar de tiempos de coloración química de 45 a 50 minutos, se pasó de obtener coloración por zonas no uniforme a una coloración homogénea en toda la superficie.

En la Figura 12 se muestran las fotografías y micrografías de la superficie de los aceros AISI 304 y AISI 316L resultantes del proceso de endurecimiento electroquímico con solución S2 y densidad de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$  por 10 minutos. La coloración bajo estas condiciones fue homogénea para ambos aceros, tal como se aprecia en las fotografías a) y c). Por otro lado, las micrografías de las figuras 4.5 (b) y (d) confirman que la baja concentración de ácido sulfúrico en la solución de endurecimiento evitó la corrosión superficial. Así mismo, el tiempo de tratamiento (10 minutos) fue suficiente para permitir la obtención de estos resultados sin alteración alguna del color en la superficie de interés.

Por otro lado, este resultado confirma que una coloración química previa mediante condiciones adecuadas permitió establecer las condiciones necesarias para que el crecimiento de la película de óxido de cromo, durante la posterior etapa de

endurecimiento electroquímico, sea de manera uniforme y de lugar a la obtención de recubrimientos de un solo color en toda el área de interés.

**Figura 12.** Fotografías y micrografías ópticas (700X) de los aceros: a) y b) AISI 304; c) y d) AISI 316L después de tratamiento de coloración química (tiempo 50 min) y posterior endurecimiento electroquímico (solución S2 y densidad de corriente de 8 mA/cm<sup>2</sup> por 10 minutos).



**Fuente:** Autor/GIMAT.

Según los resultados obtenidos en esta etapa de endurecimiento electroquímico podemos concluir que la solución que debe emplearse en este proceso para evitar la corrosión y obtener resultados homogéneos es la solución 2,5 M CrO<sub>3</sub> – 0,026 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (solución S2), mientras que el tiempo de tratamiento de 10 minutos fue suficiente para favorecer el reacción superficial del acero y permitir su coloración.

Finalmente, las tablas 4.3 y 4.4 listan las condiciones prefijadas resultado del estudio preliminar realizado tanto para el tratamiento de coloración química como para el tratamiento de endurecimiento electroquímico.

**Tabla 7.** Variables establecidas para tratamiento de coloración química.

Acero	Temperatura (°C)	Tiempo de inmersión (min)	Tratamiento limpieza	Solución
AISI 304 ó AISI 316L	80	40 - 60	T3	S1

**Tabla 8.** Variables establecidas para tratamiento de endurecimiento electroquímico.

Acero	Tiempo Trat. Químico (min)	Temperatura (°C)	Tiempo Trat. Electroquímico (min)	Solución	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )
AISI 304 ó AISI 316L	40 - 60	25°C	10	S2	5

**S1:** Solución de concentración 2,5 M de CrO<sub>3</sub> y 5,0 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**S2:** Solución de concentración 2,5 M de CrO<sub>3</sub> y 0,026 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**T3:** Tratamiento con solución de HNO<sub>3</sub> al 9% a 60°C en ultrasonido por 20 minutos y posterior lavado con agua destilada en ultrasonido 10 minutos.

**Fuente:** Autor.

Una vez fijados gran parte de los parámetros adecuados para obtener una coloración uniforme en ambos tratamientos, en los apartados siguientes se estudiaron en mayor detalle el efecto de las variables de mayor influencia con relación a la cromaticidad y calidad de la película superficial obtenida y su resistencia a la corrosión. Dichas variables fueron el tiempo de inmersión para el tratamiento de coloración química, y esta variable junto con la densidad de corriente aplicada para el caso de los tratamientos de endurecimiento electroquímico.

## **4.2. CARACTERIZACIÓN CROMÁTICA**

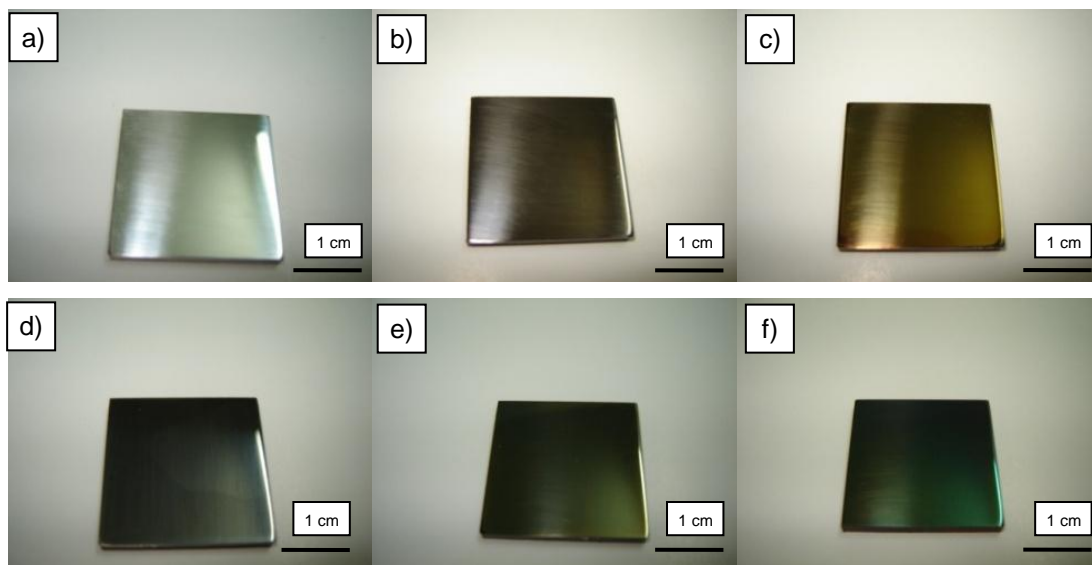
Para la caracterización cromática de los aceros tratados mediante métodos de coloración química y endurecimiento electroquímico se determinó cada color resultante mediante métodos gráficos y computacionales (Mathlab). El resultado es la obtención de las coordenadas cromáticas  $x$  e  $y$ , que ubican el color dentro del diagrama de cromaticidad; la respectiva longitud de onda dominante o característica, captada mediante el espectrofotómetro usado, y que permite conocer la ubicación del color en el espectro visible; y el grado de luminosidad (espacio SCIELAB). A partir de la obtención de estos parámetros cromáticos se puede también calcular las longitudes de onda de reflectancia mínima ( $\lambda_{\min}$ ) y máxima ( $\lambda_{\max}$ ) que permiten determinar un valor estimado del espesor de la capa de óxido formada en función de las variables estudiadas para ambos tipos de tratamiento.

### **4.2.1. TRATAMIENTO DE COLORACIÓN QUÍMICA**

#### **a) Acero AISI 304**

La Figura 13 muestra el aspecto superficial de las probetas del acero inoxidable AISI 304 después de tratamiento previo de limpieza T3, y coloreado químicamente a 80°C, en función del tiempo de inmersión en la solución de tratamiento (de 40 a 60 minutos). Se puede observar que, para las condiciones estudiadas, la coloración superficial obtenida fue uniforme y varió en función del tiempo de inmersión, obteniéndose desde un color marrón oscuro a 40 minutos hasta un color verde para 60 minutos de tratamiento. Así mismo, cabe mencionar que dichos colores fueron reproducibles para cada uno de los tiempos de inmersión.

**Figura 13.** Acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos: a) sin tratamiento b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min y f) 60 min.

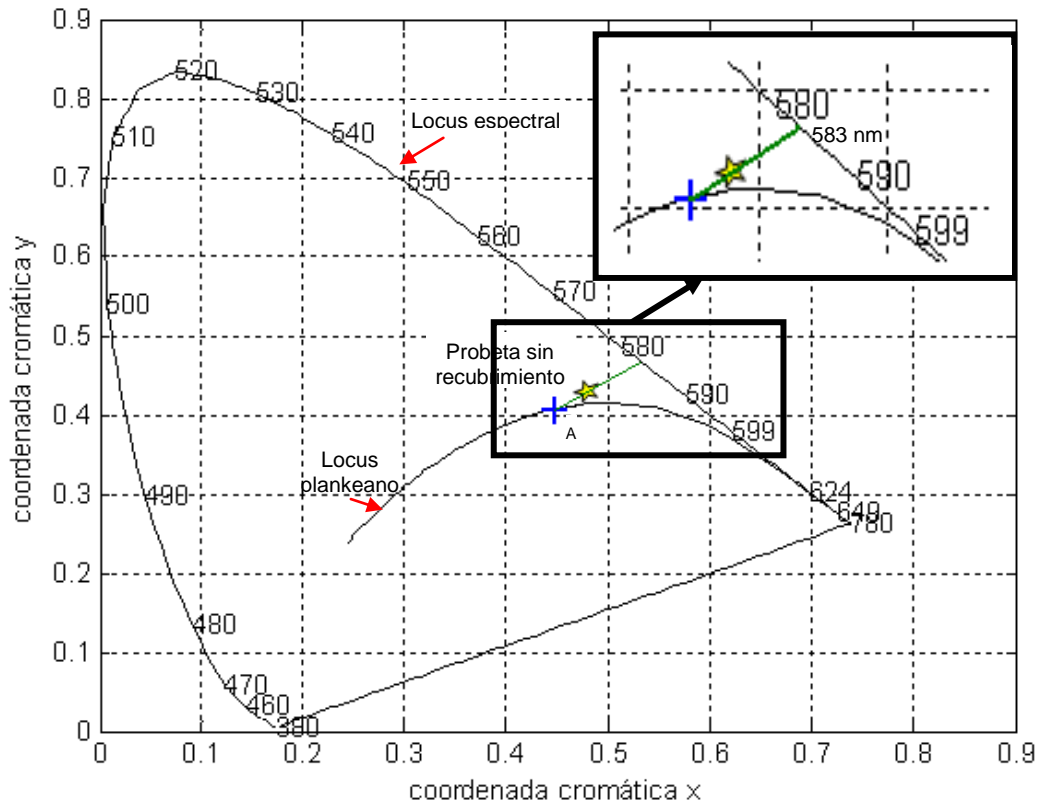


**Fuente:** Autor.

Las figuras 4.7 y 4.8 dan a conocer los diagramas de cromaticidad que permiten realizar la caracterización cromática del acero AISI 304 sin tratamiento y las probetas que se sometieron a tratamiento químico con variación de tiempo, respectivamente. Esta caracterización se basó en la localización de las coordenadas cromáticas  $x$  e  $y$  de cada color obtenido. Mediante estos diagramas de cromaticidad se puede determinar la longitud de onda dominante para cada punto correspondiente a cada muestra. Dicha longitud de onda se determina mediante la intersección con el locus espectral de la línea recta (línea verde del diagrama) que parte de las coordenadas del iluminante A (simbolizado con una cruz azul dentro de la curva del locus plankeano) y pasa por las coordenadas cromáticas  $x$  e  $y$  del color obtenido en el proceso de coloración química (simbolizadas mediante una estrella amarilla).

Así, por ejemplo, para la probeta sin tratamiento se estima una longitud de onda dominante de 583 nm bajo la radiación del iluminante A, como se ilustra en el diagrama de cromaticidad de la Figura 14.

**Figura 14.** Diagrama de cromaticidad para el acero AISI 304 sin recubrimiento.

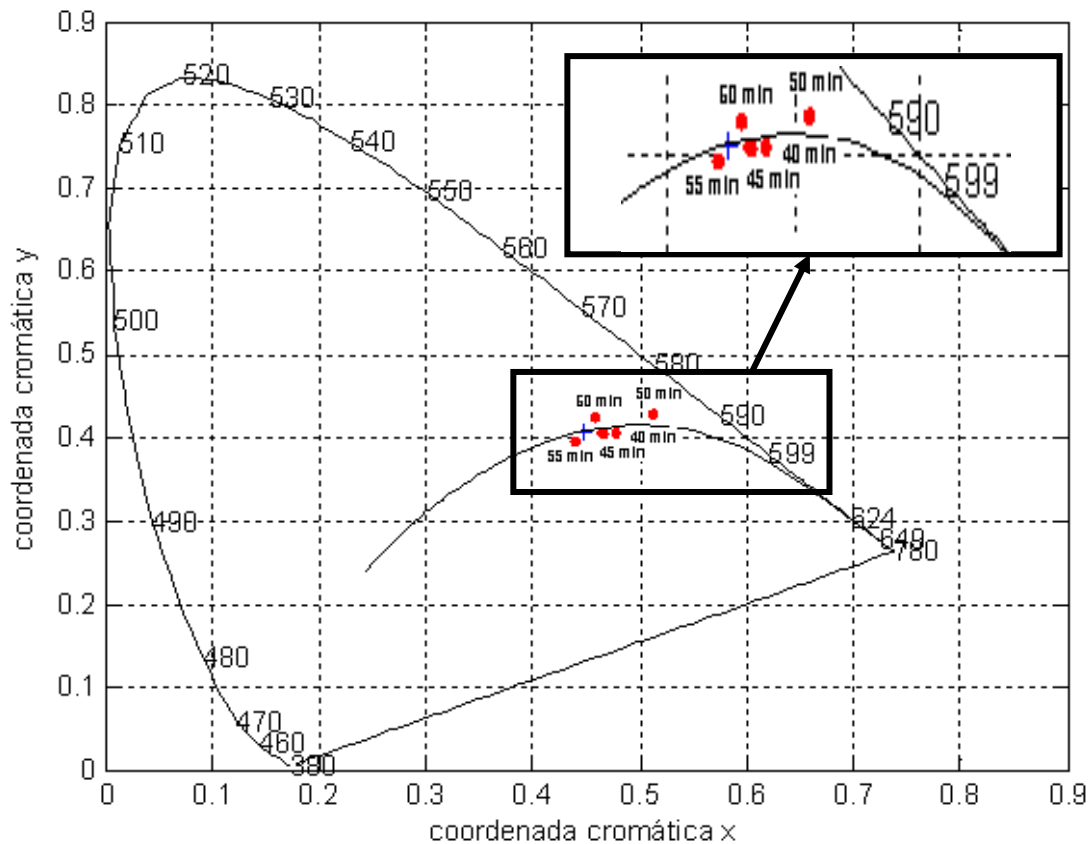


**Fuente:** Autor/GOTS.

Por otro lado, en la Figura 15 se muestra el diagrama de cromaticidad con cinco puntos, cada uno de ellos correspondiente a la caracterización cromática de cada color resultante de someter el acero a los distintos tratamientos de coloración química. A partir de este diagrama se determinan de igual forma las longitudes de onda dominantes.

En este sentido, en la Tabla 9 se listan varios de los parámetros cromáticos determinados en función del tiempo de inmersión. Al comparar los valores de la longitud de onda dominante obtenida directamente con el espectrofotómetro con aquéllos obtenidos mediante el diagrama de cromaticidad, se observó que el error en la determinación fue mínimo, corroborándose los valores reales de las longitudes de onda dominantes características de los colores obtenidos.

**Figura 15.** Diagrama de cromaticidad para el acero AISI 304 coloreado químicamente a distintos tiempos de inmersión.



**Fuente:** Autor /GOTS.

Por otro lado, el grado de luminosidad de cada color no muestra tendencias de crecimiento o disminución en función del tiempo de inmersión, al igual que las longitudes de onda dominante de los colores resultantes. En este sentido, por

ejemplo, el valor de la longitud de onda dominante del color producido en el proceso a 55 minutos (azul) es diferente a los demás valores. Esto es debido a que el color azul, por su naturaleza cromática y su gama de tonalidades, se ubica en el espectro visible con longitudes de onda que oscilan entre 430 y 480 nm. Por consiguiente, no se puede relacionar el crecimiento de la capa de óxido en función de estos dos factores de manera directa, ni relacionar los colores obtenidos con efectos de formación de la capa de óxido de cromo. Dicha relación, no obstante, puede determinarse mediante el análisis de los espectros de reflectancia y el cálculo de la longitud de onda a las cuales ocurre la reflectancia mínima ( $\lambda_{\min}$ ) y máxima ( $\lambda_{\max}$ ) para cada color obtenido a partir de los tratamientos de coloración.

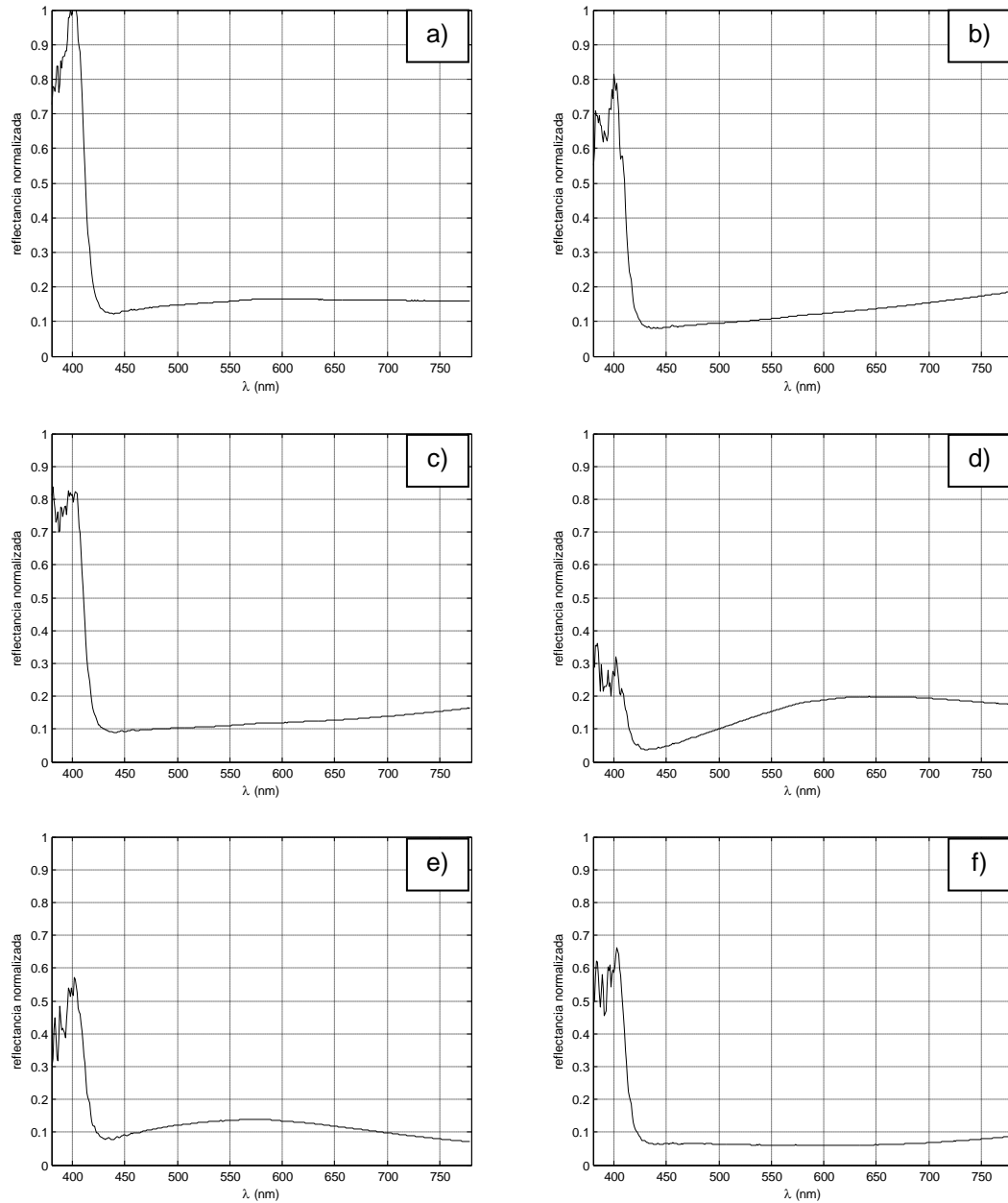
**Tabla 9.** Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión (min)	Grado de luminosidad	$\lambda_{\text{dominante}}(\text{nm})$		Color percibido por el ojo humano
		Espectrofotóm.	Diagrama cromático	
0	44,87	584	583	Gris metálico
40	40,57	594	594	Marrón oscuro
45	40,53	597	596	Dorado
50	47,81	586	587	Gris oscuro
55	29,80	465	465	Azul - dorado
60	43,23	578	580	Verde

**Fuente:** Autor.

Para el acero AISI 304, la Figura 16 muestra los espectros de la probeta sin tratamiento de coloración y aquellas coloreadas químicamente a distintos tiempos. A cada color le corresponde un espectro de reflectancia totalmente diferente con sus correspondientes valores de  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$  que mediante la ecuación (1) (ver sección 3.3.4 numeral c) permite estimar el espesor del recubrimiento para cada uno de los tratamientos de coloración.

**Figura 16.** Espectros de reflectancia para el acero AISI 304 coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C. a) Probeta sin tratamiento, b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min, f) 60 min.



**Fuente:** Autor /GOTS.

Como se puede observar cada espectro muestra una serie de picos, identificados convencionalmente como “ruido” de calibración, y que no son tenidos en cuenta en el análisis del espectro. De este modo, la parte de análisis de todos los espectros

inicia en un valor que oscila alrededor de un valor de longitud de onda de 430 nm. A partir de este valor se determinan los valores de longitud de onda para los cuales la reflectancia es mínima y máxima. En este sentido, en la Tabla 10 se listan los correspondientes valores de  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$ , así como el espesor estimado de la capa de óxido de cromo.

**Tabla 10.** Datos de cálculo de espesores de las capas de óxido de cromo del acero AISI 304 coloreado químicamente a distintos tiempos.

Tiempo de inmersión (min)	$\lambda_{\min}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Espesor óxido (nm)
40	440	775	116
45	440	775	116
50	435	650	149
55	437	555	233
60	600	775	301

Fuente: Autor

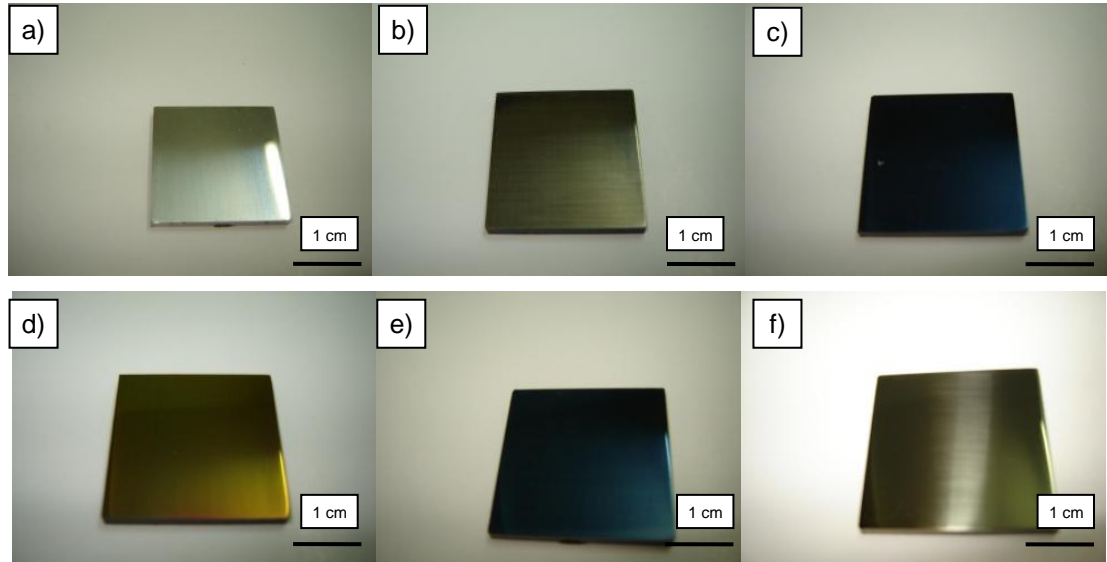
### ***b) Acero AISI 316L***

En la Figura 17 se muestra la gama de colores obtenidos como resultado de someter las probetas del acero inoxidable AISI 316 L a tratamientos de coloración química con distintos tiempos de duración (de 40 a 60 minutos) con su respectivo tratamiento de limpieza previo T3.

Al igual que se observó para el acero AISI 304, se obtuvieron coloraciones superficialmente uniformes, que variaron en función del tiempo de inmersión, resultando colores como un café grisáceo para un tiempo de 40 minutos, cruzando por azules y dorados, hasta el verde dorado obtenido en el límite de duración de

tratamiento de 60 minutos. Cada uno de estos colores presentó reproducibilidad bajo las mismas condiciones de tratamiento.

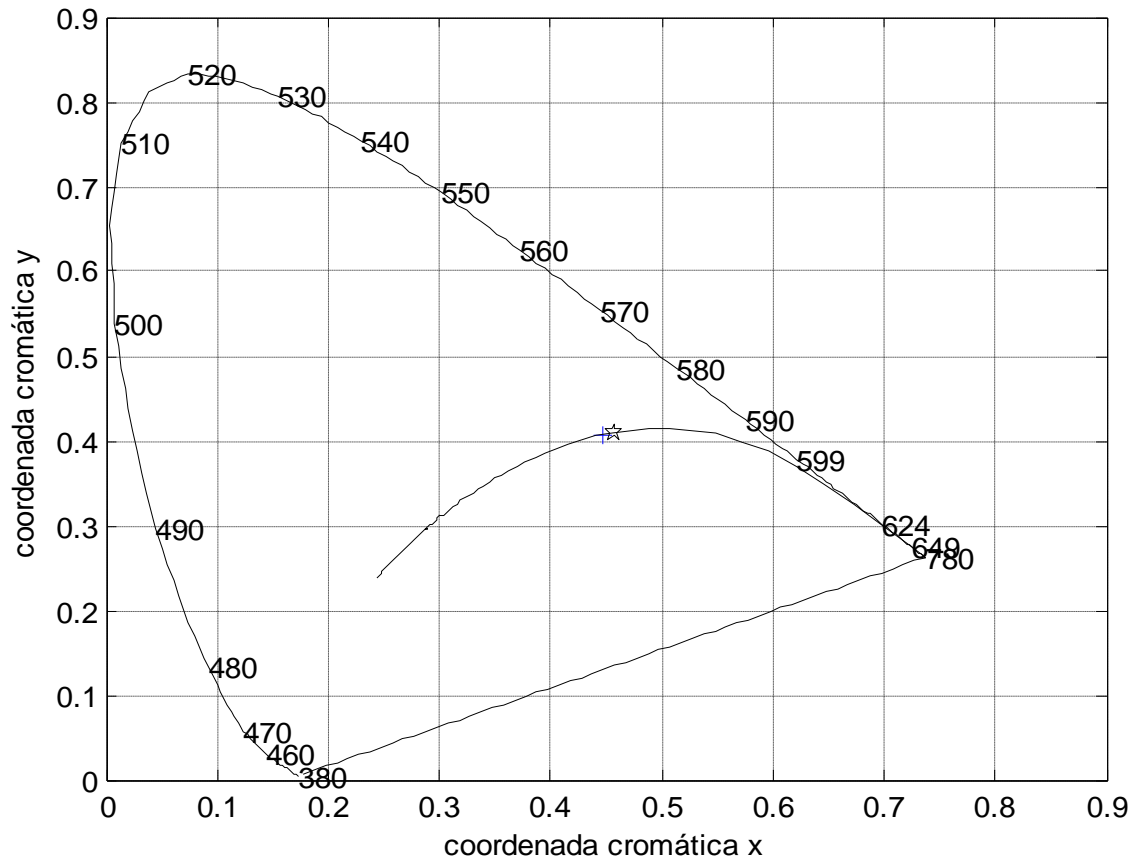
**Figura 17.** Acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos: a) sin tratamiento b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min y f) 60 min.



**Fuente:** Autor.

Los diagramas de cromaticidad mostrados en las figuras 4.11 y 4.12 son aplicados para la caracterización cromática de la probeta AISI 316 L que no se sometió a tratamiento, así como de las probetas resultantes del tratamiento de coloración química a distintos tiempos, respectivamente.

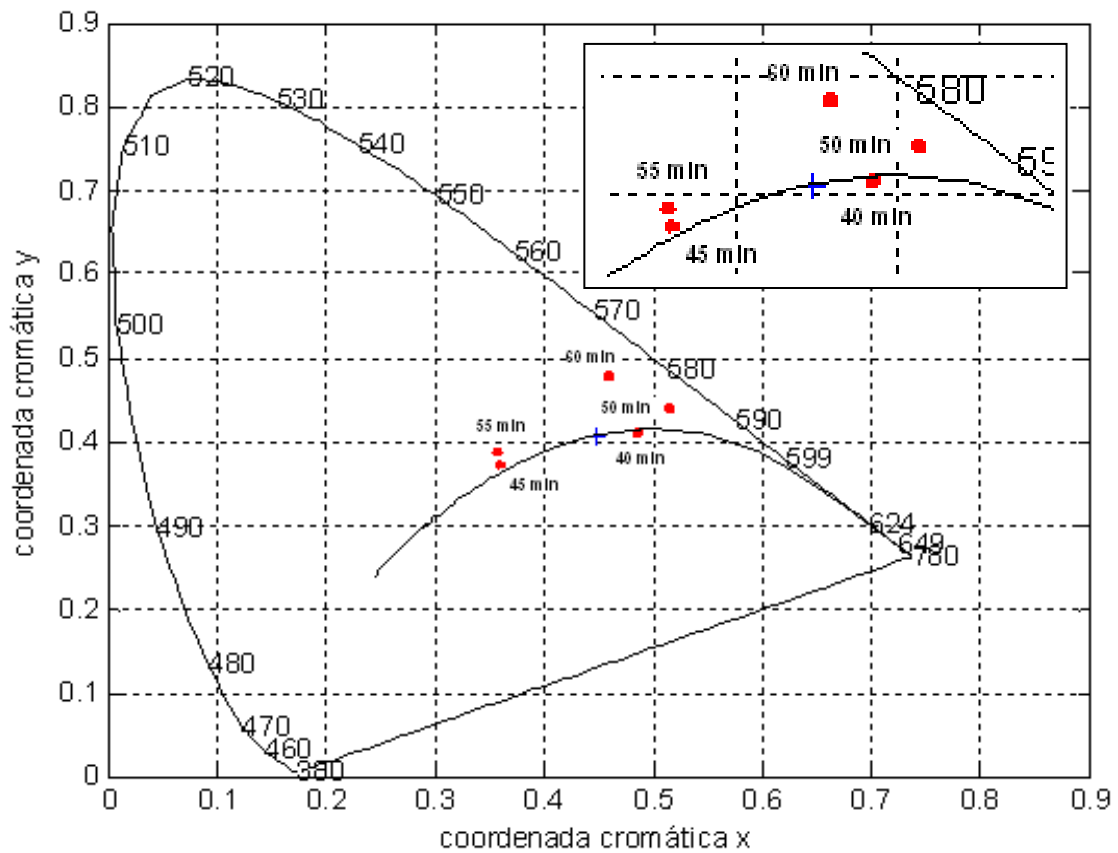
**Figura 18.** Diagrama de cromaticidad para la probeta de acero 316 L sin recubrimiento.



**Fuente:** Autor/GOTS.

De este modo, en el diagrama de cromaticidad de la Figura 19 se muestran las coordenadas x e y determinadas para el acero 316 L sin tratamiento. Estas coordenadas relacionan al color del acero con una longitud de onda dominante de 586 nm.

**Figura 19.** Diagrama de cromaticidad de las probetas de acero 316L coloreadas corresponde respectivamente 40 hasta 60 minutos.



entre los valores de longitud de onda dominante y grado de luminosidad, con el crecimiento de la capa de óxido de cromo.

**Tabla 11.** Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C y distintos tiempos de inmersión.

Tiempo de inmersión (min)	Grado de luminosidad	$\lambda_{\text{dominante}}(\text{nm})$		Color percibido por el ojo humano
		Espectrofotóm.	Diagrama cromático	
0	45,33	585	586	Gris metálico
40	52,41	590	592	Café grisáceo
45	24,09	489	488	Azul oscuro
50	53,34	585	584	Dorado
55	27,42	491	492	Azul oscuro
60	29,61	573	573	Verde dorado

**Fuente:** Autor.

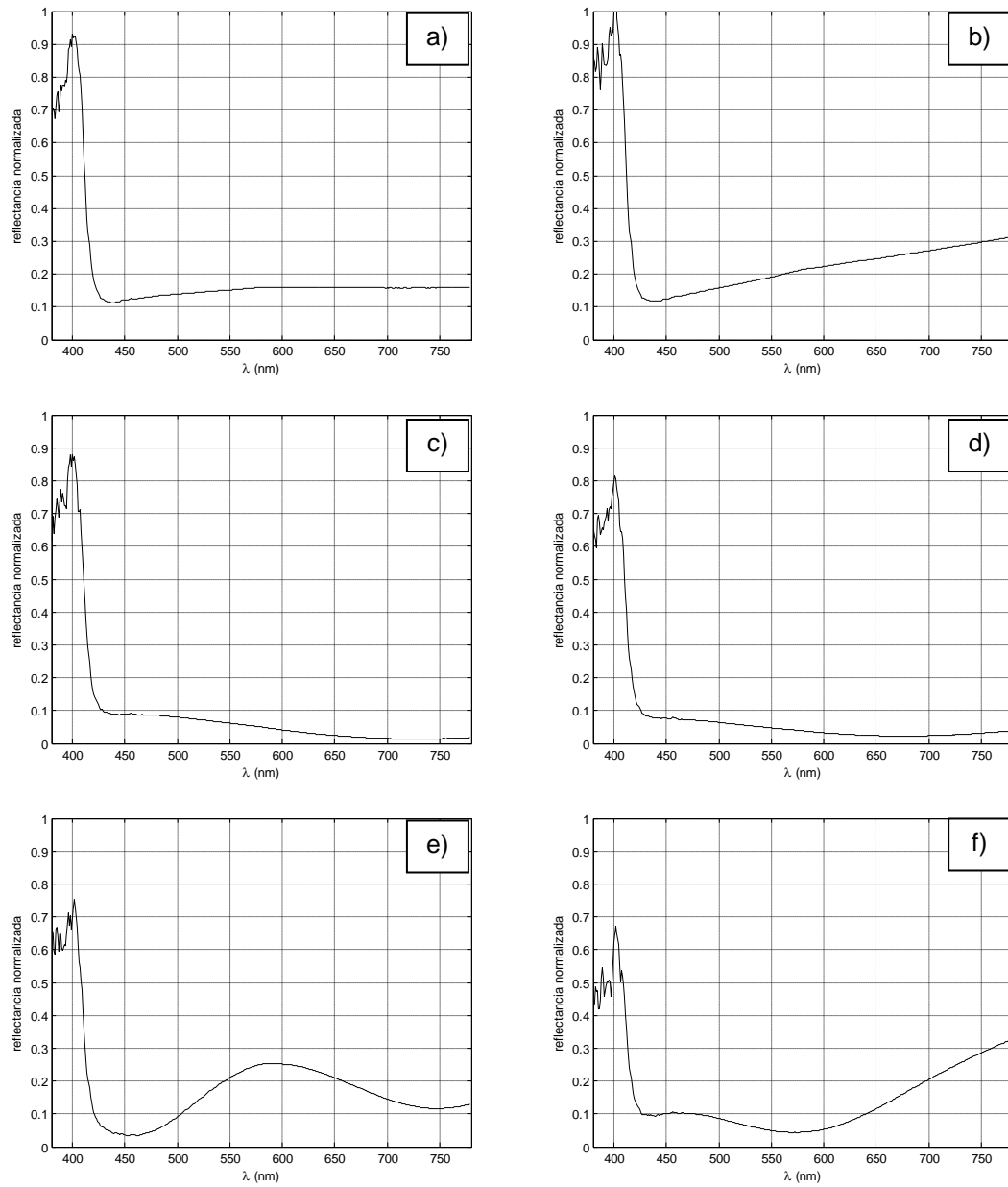
Los espectros de reflectancia para la probeta sin tratamiento y para las probetas coloreadas químicamente a distintos tiempo se muestran en la Figura 20. A partir de ellos se determinaron los correspondientes valores de  $\lambda_{\text{min}}$  y  $\lambda_{\text{max}}$  que se listan en la Tabla 12. Para tener concordancia con los datos, se realizaron dos veces las pruebas de colorimetría para cada coloración obtenida. Como resultado final los espesores se presentaron con un margen de error promedio de aproximadamente +/- 15 nanómetros.

**Tabla 12.** Datos del cálculo de espesores de las capas de óxido de cromo del acero AISI 316 L coloreado químicamente a distintos tiempos.

Tiempo de inmersión (min)	$\lambda_{\text{min}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Espesor óxido (nm)
40	437	775	114
45	700	430	126
50	675	430	134
55	460	590	237
60	575	775	253

**Fuente:** Autor

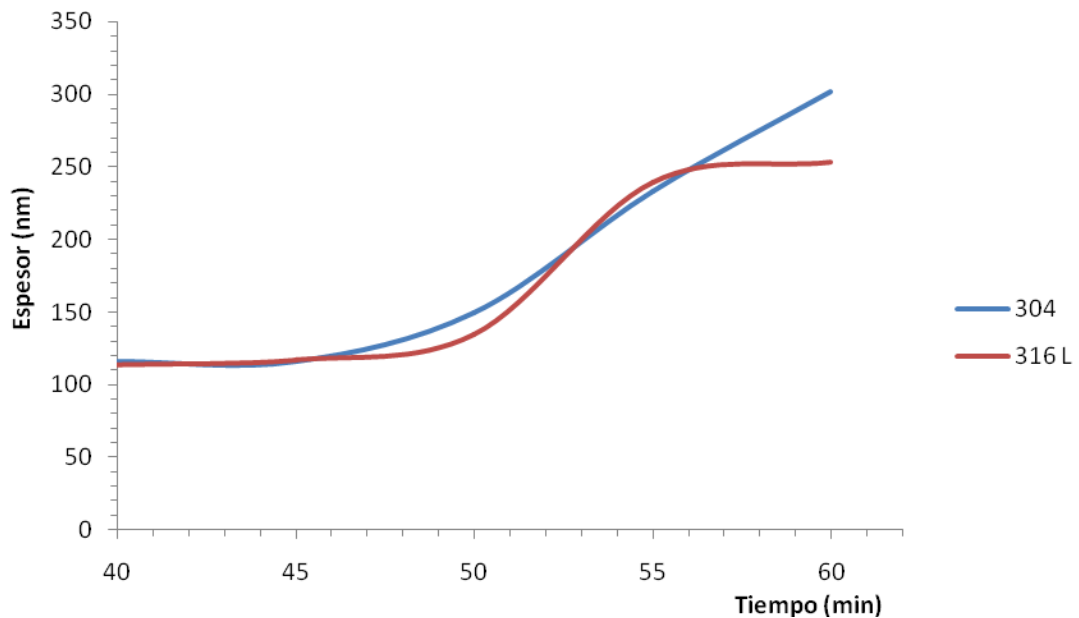
**Figura 20.** Espectros de reflectancia para el acero AISI 316 L coloreado químicamente con tratamiento de limpieza T3 a 80°C. a) Probeta sin tratamiento, b) 40 min, c) 45 min, d) 50 min, e) 55 min, f) 60 min.



**Fuente:** Autor/GOTS.

Finalmente, en la Figura 21 se representa el espesor estimado de película de óxido obtenida mediante coloración química para ambos aceros inoxidable en función del tiempo de tratamiento. Los datos graficados se tomaron de los valores listados en las tablas 4.6 y 4.8. Para esta representación se ha de mencionar que no se tuvo en cuenta el valor de espesor de la película presente en las muestras sin tratamiento, ya que dicha película es formada después del tratamiento de limpieza y es eliminada durante la coloración química. En general, la gráfica muestra como el espesor de la película de óxido crece en función del tiempo de tratamiento para ambos aceros. Sin embargo, para tiempos prolongados (por encima de 55 minutos) se observó un comportamiento totalmente distinto.

**Figura 21.** Crecimiento de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química para los aceros inoxidable estudiados.



**Fuente:** Autor.

En este sentido se podrían identificar tres etapas de crecimiento de la película de óxido de cromo dentro del proceso de coloración química.

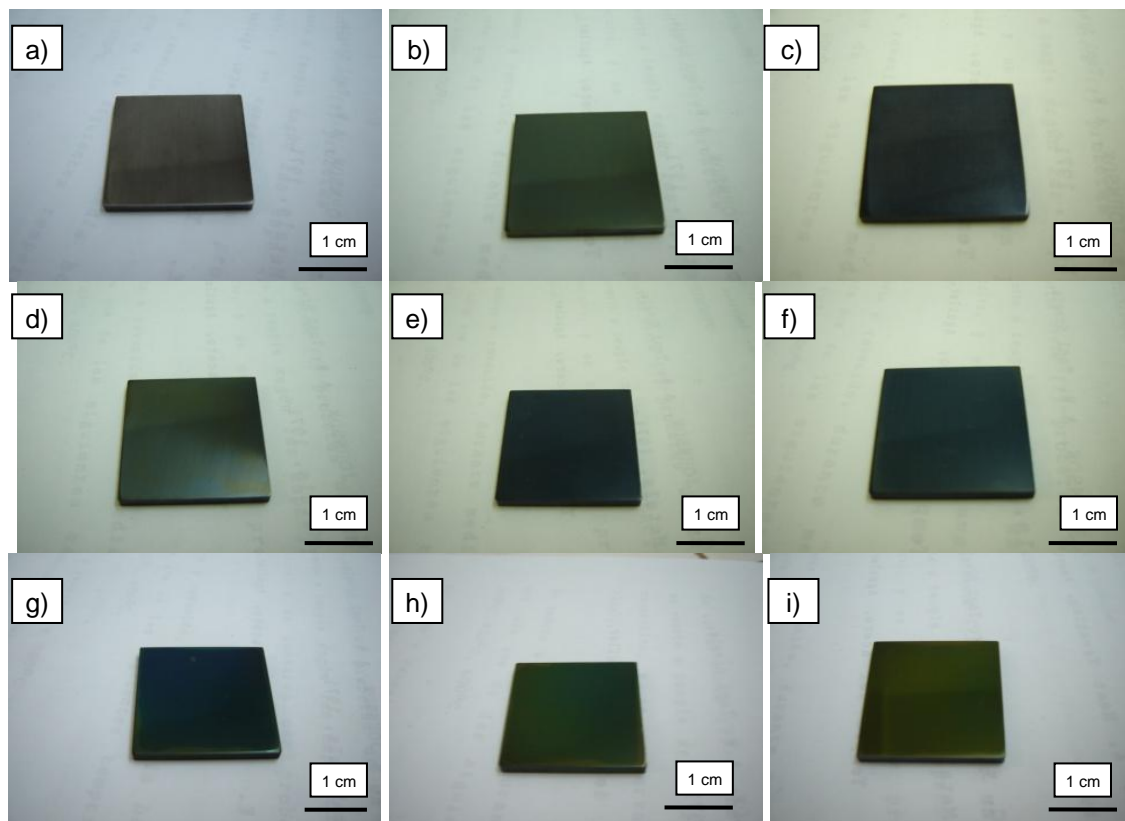
La primera de ellas ocurriría entre los 40 y 50 minutos aproximadamente, y sería una etapa de incubación donde se empezaría a generar la película de óxido de cromo. La segunda etapa transcurriría a partir de los 50 minutos de tratamiento, en la cual se observa un aumento lineal del espesor con el tiempo de tratamiento que podría asociarse al crecimiento lineal de la película. Este comportamiento en el caso del acero AISI 304 continúa observándose para los mayores tiempos de tratamiento (60 minutos). Sin embargo, para el caso del acero AISI 316, por encima de los 55 minutos de tratamiento de coloración, su espesor no se ve incrementado. Esto último se podría asociar a una tercera etapa o periodo de estabilización de la película de óxido. Este hecho está probablemente está relacionado con la presencia de molibdeno en la composición de la película de óxido de cromo, que permite su estabilización y dificulta su crecimiento de forma continua. Es bien conocido que el molibdeno como elemento aleante del acero AISI 316 L estabiliza la película pasiva de óxido de cromo e incrementa la resistencia a la corrosión por picadura del acero inoxidable <sup>[19]</sup>.

#### **4.2.2. COLORACIÓN QUÍMICA + ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO**

##### ***a) Acero AISI 304***

En la Figura 22 se muestran las fotografías del acero AISI 304 después del tratamiento de coloración química a 80°C por tiempos de 40 a 60 minutos y posterior endurecimiento electroquímico en solución S2, aplicando densidades de corriente de 5,0 a 6,0 mA/cm<sup>2</sup>. Las fotografías confirman que los tratamientos de coloración química con endurecimiento electroquímico permiten también obtener una gran variedad de colores, siendo éstos homogéneos y reproducibles para cada una de las condiciones estudiadas.

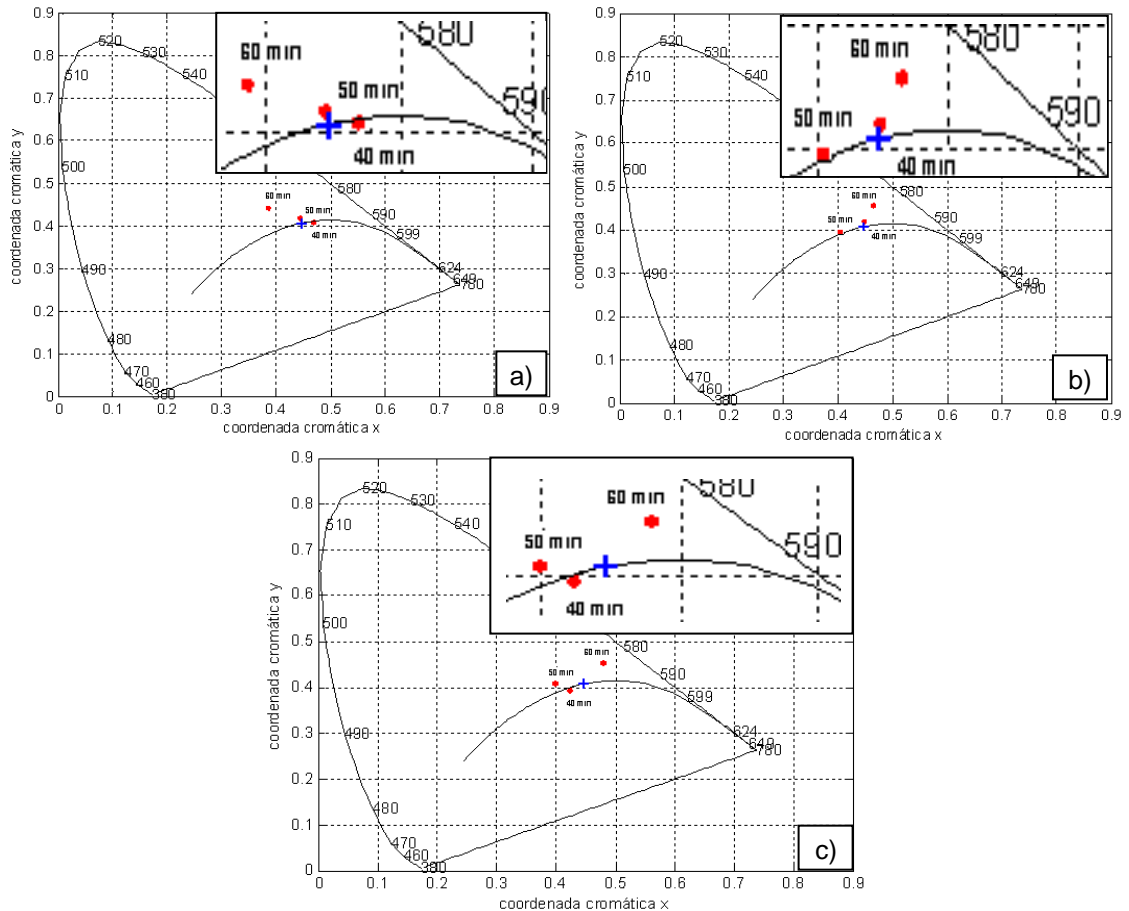
**Figura 22.** Fotografías del acero AISI 304 después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. 40 min de CQ: a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 50 min de CQ: d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 60 min de CQ: g) 5,0, h) 5,5 y i) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>



**Fuente:** Autor.

Por otro lado, las figuras 4.16 a, b y c muestran los diagramas de cromaticidad obtenidos para caracterizar cromáticamente cada una de las muestras coloreadas químicamente (entre 40 y 60 min) y endurecidas electrolíticamente, durante 10 min, con densidades de corriente de 5,0, 5,5 y 6,0 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

**Figura 23.** Diagrama de cromaticidad del acero AISI 304 coloreado químicamente entre 40 y 60 minutos, y endurecido electroquímicamente durante 10 minutos y densidades de corriente de: a) 5,0, b) 5,5, c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor/GOTS.

De este modo, a partir de los diagramas de cromaticidad se pudo obtener los valores de longitud de onda dominante y el grado de luminosidad para cada una de las muestras estudiadas en función del tiempo de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento electroquímic.

Se puede observar que en todos los diagramas de cromaticidad las coordenadas cromáticas x e y varían al modificar tanto el tiempo de inmersión durante la etapa de coloración química como la corriente aplicada en la etapa de endurecimiento electroquímic.

Otro punto importante a destacar es que, para los tres diagramas de cromaticidad, las posiciones x e y correspondientes al proceso llevado a cabo con 40 minutos de coloración química, varían de una forma mínima con respecto a su posición independientemente de la densidad de corriente aplicada, y tienden a permanecer cerca de las coordenadas del iluminante. Por el contrario, a medida que se aumenta tanto el tiempo de coloración química como la densidad de corriente aplicada durante la etapa de endurecimiento electroquímico, dichas posiciones suelen alejarse de las coordenadas del iluminante. Esto, de manera general, da como resultado un cambio de color desde gris metálico hacia una gama de colores resultado de la combinación de los colores azul, verde y dorado.

El resumen de la caracterización cromática llevada a cabo a partir de los diagramas de cromaticidad es recogida en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 304 después de tratamiento de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico.

Tiempo de inmersión (min)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Grado de luminosidad	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm)		Color percibido por el ojo humano
			Espectrofotóm.	Diagrama cromático	
40	5,0	50,76	591	592	Gris oscuro
50		41,50	558	560	Verde dorado
60		31,61	505	507	Azul oscuro
40	5,5	43,05	569	572	Verde dorado
50		32,77	490	488	Azul oscuro
60		40,29	574	576	verde
40	6,0	32,00	485	484	Azul - verdoso
50		31,87	495	495	Verde dorado
60		40,72	578	579	Dorado verdoso

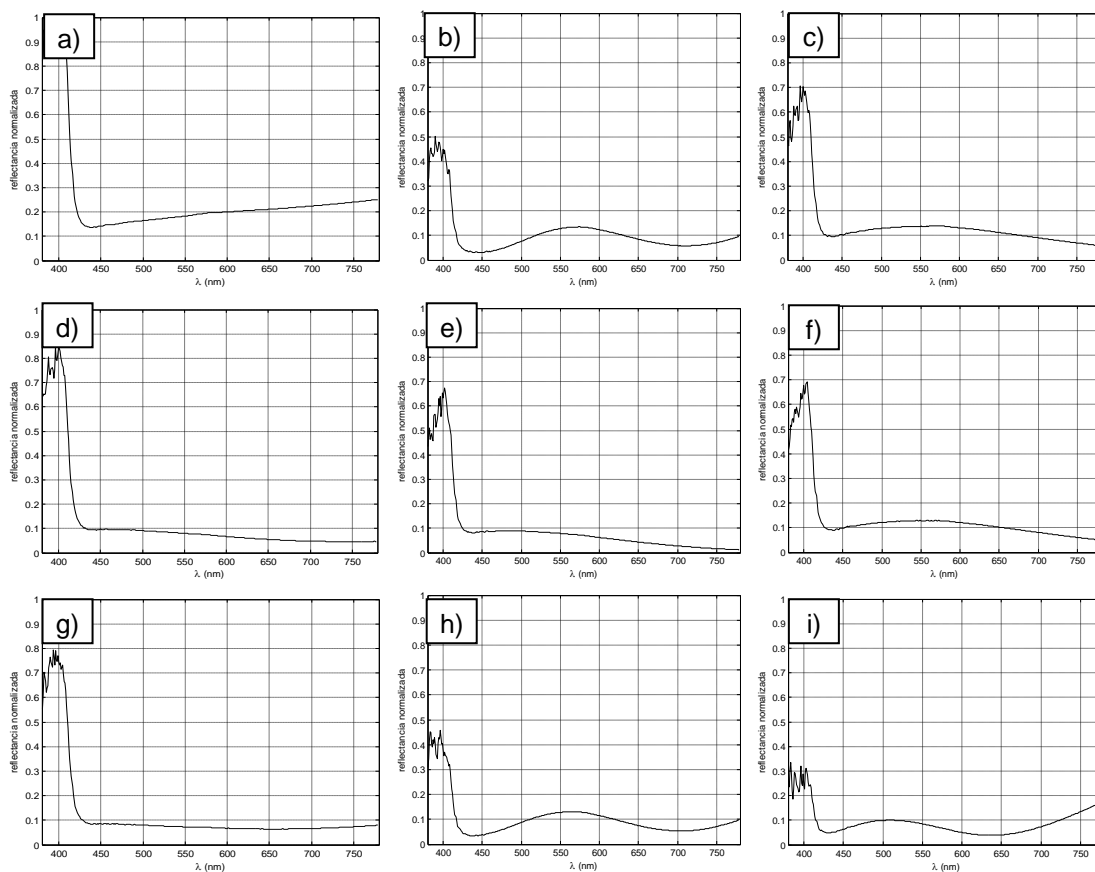
**Fuente:** Autor.

Como se encontró en los resultados de coloración química, los valores determinados de longitud de onda dominante obtenidos mediante el diagrama de cromaticidad y mediante el espectrofotómetro fueron bastante similares. Así

mismo, el valor de dicha longitud de onda dominante y del grado de luminosidad, no mostraron ninguna tendencia de aumento o disminución en función del tiempo de coloración o de la corriente de endurecimiento.

En la Figura 24 se muestran los espectros de reflectancia utilizados para determinar los valores de  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$ , a partir de los cuales se calcula el espesor de las capas de óxido de cromo resultantes para cada tratamiento de coloración química con su respectivo endurecimiento electroquímico. Cada espectro, al igual que su diagrama de cromaticidad, es totalmente distinto para cada caso.

**Figura 24.** Espectros de reflectancia del acero AISI 304 después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. 40 min de CQ: a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 50 min de CQ: d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 60 min de CQ g) 5,0, h) 5,5 y i) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor / GOTS.

En este sentido, en la Tabla 14 se listan los valores de  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$ , así como los espesores estimados de la película de óxido de cromo para cada una de las condiciones estudiadas sobre el acero inoxidable AISI 304. En general, se observa como al aumentar el tiempo de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante la etapa de endurecimiento electroquímico el espesor de la película de óxido de cromo se ve incrementado de forma notoria, siendo la densidad de corriente la variable más influyente en el crecimiento de dicha película. Este comportamiento se puede apreciar mejor en la Figura 25 donde se representa el espesor de la película formada en función del tiempo y la densidad de corriente aplicada.

**Tabla 14.** Datos del cálculo de espesores de las películas de óxido de cromo del acero AISI 304 coloreado químicamente y endurecido electroquímicamente bajo distintas condiciones.

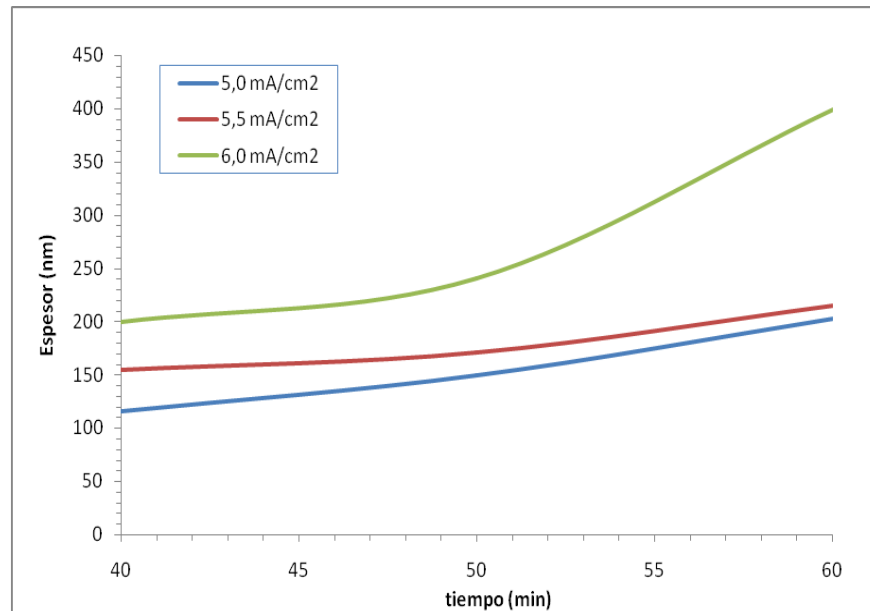
Tiempo de inmersión (min)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	$\lambda_{\min}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Espesor óxido (nm)
40	5,0	440	775	115
50		695	455	149
60		435	575	203
40	5,5	650	440	154
50		750	500	170
60		435	565	214
40	6,0	775	538	199
50		775	567	240
60		635	775	399

**Fuente:** Autor

En esta figura también se puede observar que, la cinética de crecimiento de la película es similar para las corrientes de 5,0 y 5,5 mA/cm<sup>2</sup> y es de tipo lineal. Sin embargo, para una corriente de 6,0 mA/cm<sup>2</sup>, además de presentar un incremento general en el espesor de las películas obtenidas, existe un cambio de pendiente para un tiempo aproximado de 50 min. A partir de este tiempo se incrementa la

velocidad de crecimiento de la película llegándose a obtener espesores de hasta 400 nm.

**Figura 25.** Espesor de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento electroquímico para el acero inoxidable AISI 304.

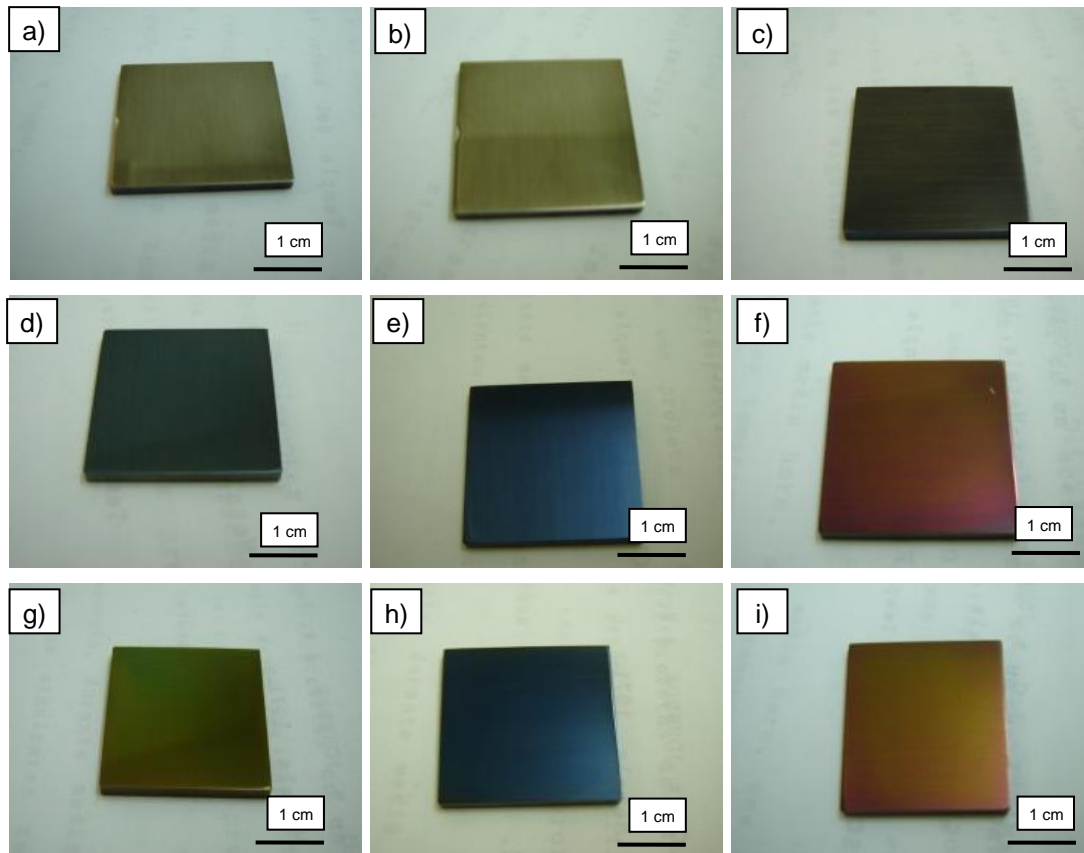


**Fuente:** Autor

### ***b) Acero AISI 316 L***

De la misma forma, se realizó el análisis cromático del acero AISI 316 L tratado mediante coloración química y endurecido electroquímicamente bajo las mismas condiciones establecidas para el acero AISI 304. En este sentido, la Figura 26 muestra las coloraciones obtenidas como respuesta a estos tratamientos. En líneas generales, se puede apreciar la amplia variedad de colores obtenidos comparados con el AISI 304, fenómeno probablemente asociado a la presencia de molibdeno en la formación de la película de óxido. De esta forma, en función de las condiciones de tratamiento, se consiguieron tonalidades como azul, rojo, verde y dorado. En la mayoría de los casos, dichas tonalidades fueron uniformes y reproducibles para cada una de las condiciones estudiadas.

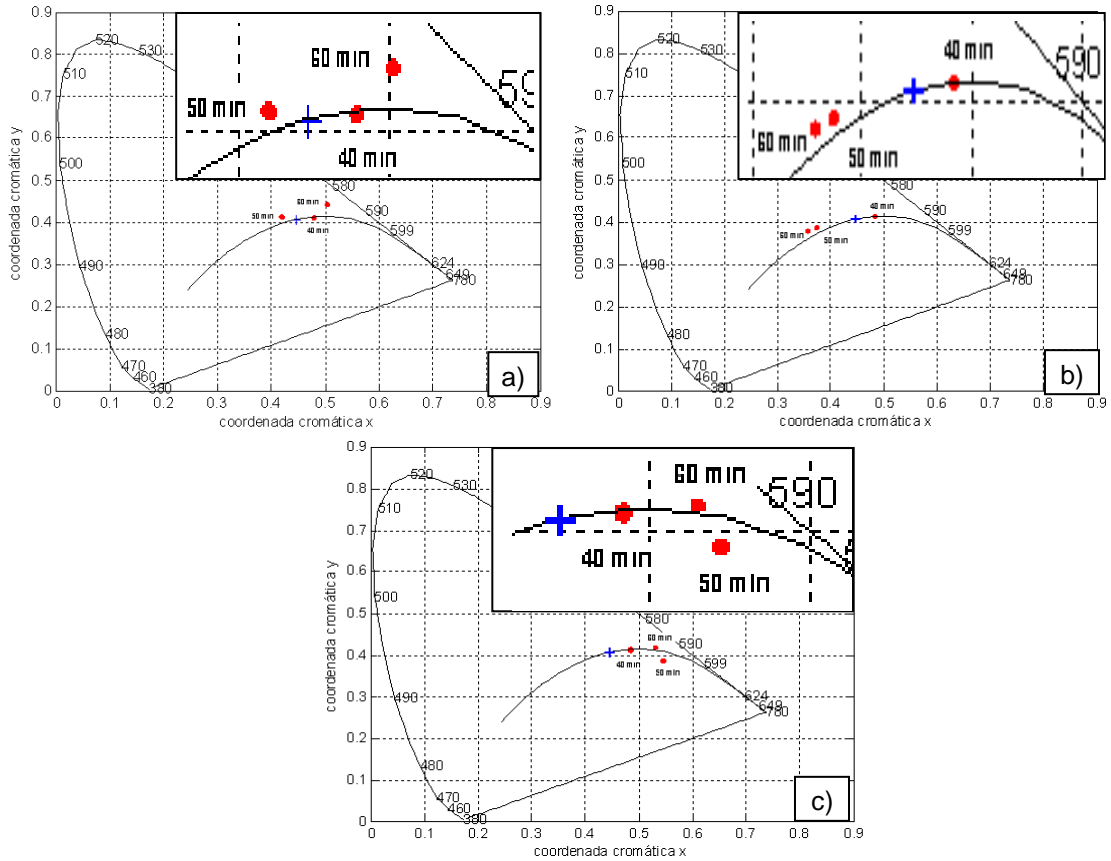
**Figura 26.** Fotografías del acero AISI 316 L después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. 40 min de CQ: a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 50 min de CQ: d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 60 min de CQ g) 5,0, h) 5,5 y i) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor.

Las superficies mostradas en la Figura 26 fueron caracterizadas cromáticamente. En este sentido, las figuras 4.20 a, b y c muestran los diagramas de cromaticidad obtenidos para cada una de las muestras coloreadas químicamente (entre 40 y 60 min) y endurecidas electrolíticamente, durante 10 min, con densidades de corriente de 5,0, 5,5 y 6,0 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

**Figura 27.** Diagrama de cromaticidad del acero AISI 316L coloreado químicamente entre 40 y 60 minutos, y endurecido electroquímicamente durante 10 minutos a densidades de corriente de a) 5,0, b) 5,5, c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor/GOTS.

Mediante la ubicación de cada color resultante con sus coordenadas  $x$  e  $y$  en cada diagrama se calculó la longitud de onda característica de cada color. Se puede apreciar la amplia variación de la posición de cada color con respecto a sus coordenadas  $x$  e  $y$ , excepto para el proceso de coloración química de 40 minutos. En este tiempo la variación de la densidad de corriente modifica relativamente poco la posición de la coordenada cromática dentro de los diagramas, manteniéndose cerca de las coordenadas del iluminante A. De este modo, se obtienen colores cercanos al color gris original (ver Figuras 4.18 a-c). Este

fenómeno fue probablemente asociado a un crecimiento mínimo de las capas de óxido de cromo bajo estas condiciones de tratamiento.

Para mayores tiempos de inmersión durante el tratamiento químico (50 y 60 min) y aumentando la densidad de corriente se altera las coordenadas cromáticas, cambian de posición y se alejan cada vez más de la coordenada del iluminante A. Esto da lugar a nuevos colores (rojos, dorados y azules) totalmente distintos al gris original y su gama de tonalidades.

La Tabla 15 resume la caracterización cromática de todos los colores resultantes de someter las probetas de acero inoxidable 316L a tratamientos de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico.

**Tabla 15.** Parámetros de caracterización cromática para el acero AISI 316L después de tratamiento de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico.

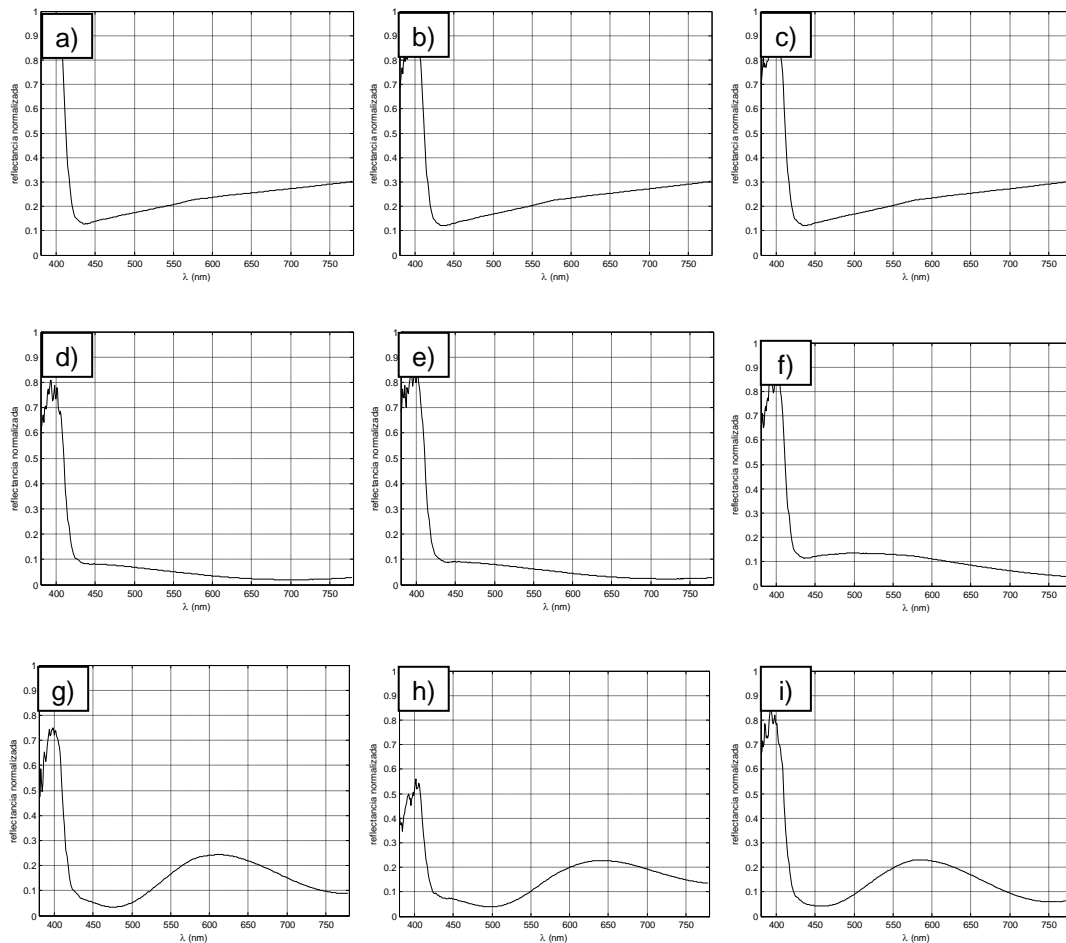
Tiempo de inmersión (min)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	Grado de luminosidad	$\lambda_{\text{dominante}}$ (nm)		Color percibido por el ojo humano
			Espectrofotóm.	Diagrama cromático	
40	5,0	59,58	589	591	Gris claro
50		46,48	498	497	Azul oscuro
60		51,19	582	582	Dorado verdoso
40	5,5	59,29	590	589	Gris dorado
50		32,47	491	490	Azul mate
60		25,10	489	488	Azul oscuro
40	6,0	59,30	593	590	Gris oscuro
50		44,75	605	607	Rojo
60		50,38	588	590	Dorado rojizo

**Fuente:** Autor.

Al caracterizar cada color se obtuvieron sus respectivos espectros de reflectancia, que son mostrados en la Figura 28. De éstos espectros se obtuvieron los valores de  $\lambda_{\text{min}}$  y  $\lambda_{\text{max}}$  correspondientes a las reflectancias mínimas y máximas. Mediante

estos valores de  $\lambda_{\min}$  y  $\lambda_{\max}$  se procedió a hallar los espesores de película de óxido formada y que se listan en la Tabla 16.

**Figura 28.** Espectros de reflectancia del acero AISI 316 L después de la coloración química (CQ) a 80°C + posterior endurecimiento electroquímico. 40 min de CQ: a) 5,0, b) 5,5 y c) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 50 min de CQ: d) 5,0, e) 5,5 y f) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; 60 min de CQ: g) 5,0, h) 5,5 y i) 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor/GOTS.

En la tabla se observa claramente como el espesor de la película de óxido aumenta en función del tiempo que dura el tratamiento de coloración química y de la densidad de corriente aplicada durante el tratamiento de endurecimiento, tal como sucedió en los procesos aplicados al acero AISI 304. Sin embargo, el

crecimiento de la película no es muy acusado, obteniéndose valores máximos de 250 nm aproximadamente, para el máximo tiempo y la mayor densidad de corriente, (alrededor de un 35% menor que los alcanzados para el acero AISI 304).

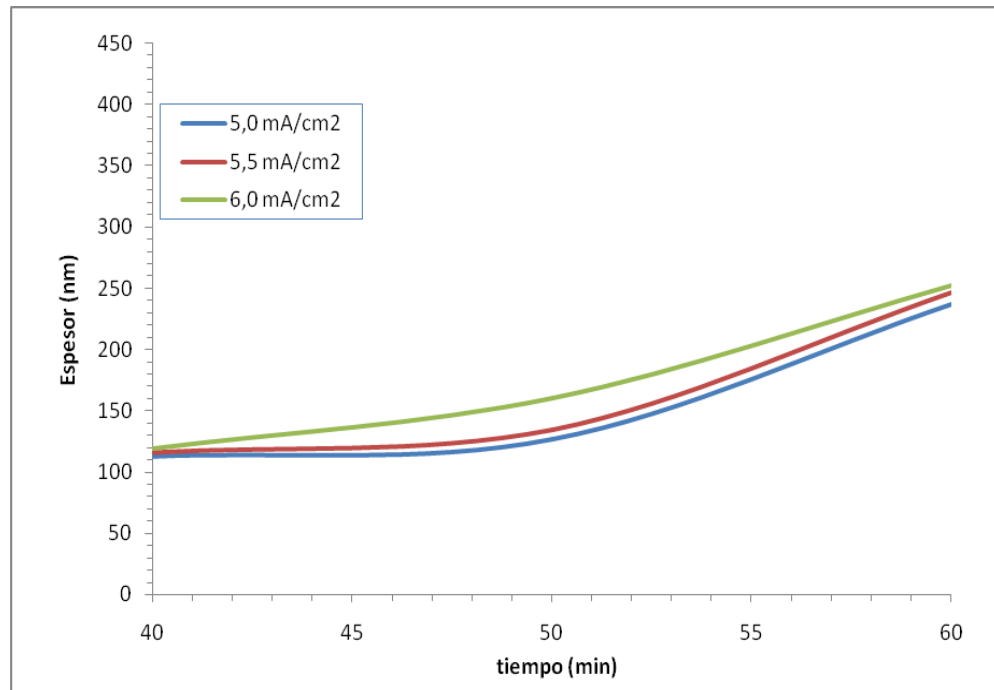
**Tabla 16.** Datos del cálculo de espesores de las películas de óxido de cromo del acero AISI 316L coloreado químicamente y endurecido electroquímicamente bajo distintas condiciones.

Tiempo de inmersión (min)	Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	$\lambda_{\min}$ (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Espesor óxido (nm)
40	5,0	435	775	112
50		700	430	126
60		475	615	237
40	5,5	440	775	115
50		700	440	134
60		500	650	246
40	6,0	445	775	118
50		775	500	160
60		460	580	252

**Fuente:** Autor.

De forma análoga, la Figura 29 muestra la cinética de crecimiento de la película de óxido de cromo sobre el acero 316L formada en función de ambos parámetros. Se puede apreciar que las cinéticas de crecimiento para todas las densidades de corriente aplicadas son aproximadamente lineales y de menor velocidad con relación a las observadas para el acero AISI 304. Así mismo, el espesor de la película máximo que se obtiene se encuentra alrededor de los 240-250 nm, siendo prácticamente independientemente de la corriente aplicada. Este hecho puede estar asociado, al igual que se observó en los tratamientos de coloración química, a la presencia de molibdeno en la formación de la película de óxido, que estabiliza su estructura y dificulta su crecimiento progresivo.

**Figura 29.** Espesor de la capa de óxido de cromo en función del tiempo de tratamiento de coloración química y la densidad de corriente aplicada durante el endurecimiento electroquímico para el acero inoxidable AISI 316 L.



Fuente: Autor

### 4.3. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

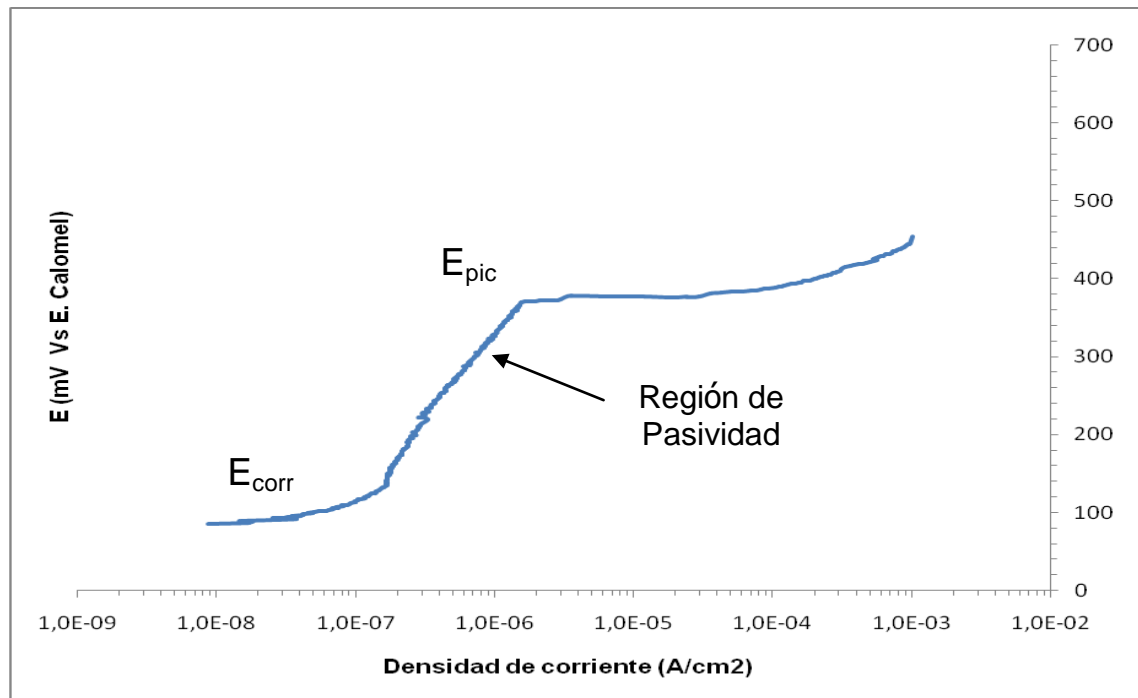
De forma complementaria a la caracterización cromática, los recubrimientos obtenidos sobre los aceros AISI 304 y AISI 316L fueron evaluados mediante ensayos de polarización anódica en un medio fisiológico simulado (solución de Hanks) a 37 °C.

### 4.3.1. TRATAMIENTO DE COLORACIÓN QUÍMICA

#### a) Acero AISI 304

La Figura 30 muestra la curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora.

**Figura 30.** Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 sin tratamiento después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora.

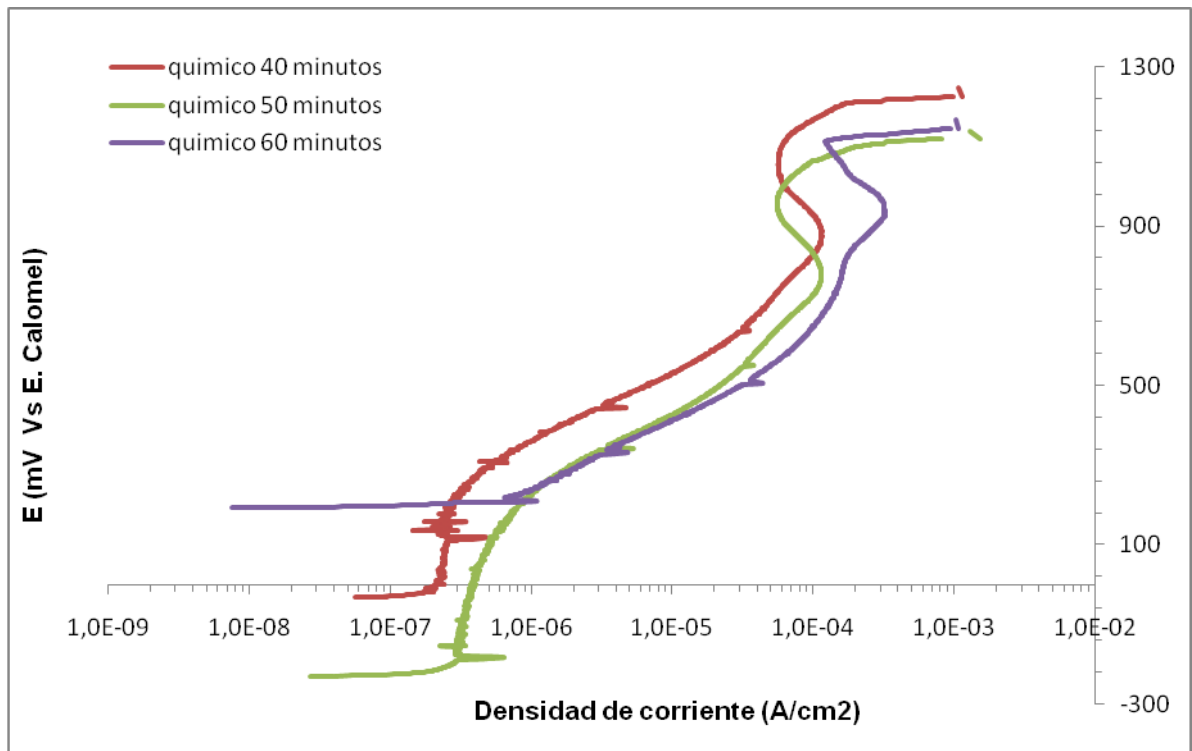


**Fuente:** Autor/ GIC.

Se puede apreciar como la curva de polarización anódica presenta un típico comportamiento pasivo característico de los aceros inoxidables debido a la capacidad de protección del óxido de cromo. En estas condiciones el acero inoxidable presenta un potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) de 80 mV, a partir del cual se

inicia una región de pasividad de aproximadamente 290 mV hasta alcanzar el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ), donde la película de óxido de cromo se rompe y comienza el proceso de corrosión localizada. Dicho potencial se registró en aproximadamente 370 mV. Por otro lado, las densidades de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) y de pasivación ( $i_{pas}$ ) se estimaron en valores de  $8,7 \times 10^{-9}$  y  $4,9 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> respectivamente. Por otro lado, las curvas de polarización anódica del acero coloreado químicamente durante 40, 50 y 60 minutos se muestran en la Figura 31. Se puede observar como, para el tratamiento de coloración química por 40 y 50 minutos, el potencial de corrosión disminuye obteniéndose valores de -30 y -230 mV, respectivamente. A partir de dicho potencial ambos aceros presentaron también comportamiento pasivo por alrededor de 250 y 450 mV.

**Figura 31.** Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 tratadas mediante coloración química después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 60 minutos.



Fuente: Autor/ GIC

El potencial de picadura, aunque se localiza entre 200 y 350 mV, no está bien definido. En esta región, aunque parece existir un proceso de nucleación de picaduras, dichas picaduras deben ser de carácter metaestable, ya que la ausencia de un cambio acusado en la densidad de corriente indica que el crecimiento de picaduras no se encuentra favorecido. Por encima de esa región, la densidad de corriente se incrementa paulatinamente hasta alcanzar un valor de potencial alrededor de 1100 – 1150 mV, donde la película de óxido de cromo finalmente no es estable y se disuelve de forma generalizada, dando lugar a un incremento notable en la densidad de corriente [13]. Con relación a la densidad de corriente de corrosión se determinó para ambos aceros valores de  $2,1$  y  $2,7 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> para 40 y 50 minutos respectivamente, que supone un ligero aumento sin llegar a alcanzar el orden de magnitud de diferencia con relación al acero inoxidable sin recubrir. Finalmente, los valores de densidad de corriente de pasivación fueron similares y estimados en  $2,5$  y  $4,5 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>.

Por otro lado, el acero tratado durante 60 minutos mostró un comportamiento completamente distinto, con un potencial de corrosión mucho más elevado que todas las demás condiciones estudiadas (200 mV). Además, la curva de polarización no presentó ningún tipo de comportamiento pasivo, indicando que el material se encuentra inicialmente desprotegido frente al proceso de corrosión localizada. Este hecho probablemente estuvo asociado a que, para tiempos de tratamiento de 60 minutos, la superficie ya presentaba un fenómeno de ataque intergranular acusado que dejó al acero ya sensibilizado y desprotegido frente al posterior ensayo de corrosión. En este sentido, la densidad de corriente de corrosión se estimó en  $1,0 \times 10^{-6}$ , mayor de un orden de magnitud al valor determinado para el acero sin recubrir. Los parámetros obtenidos de este estudio se resumen en la Tabla 19.

**Tabla 17.** Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para del acero AISI 304 en distintas condiciones sumergido en solución de Hanks a 37°C durante 60 min.

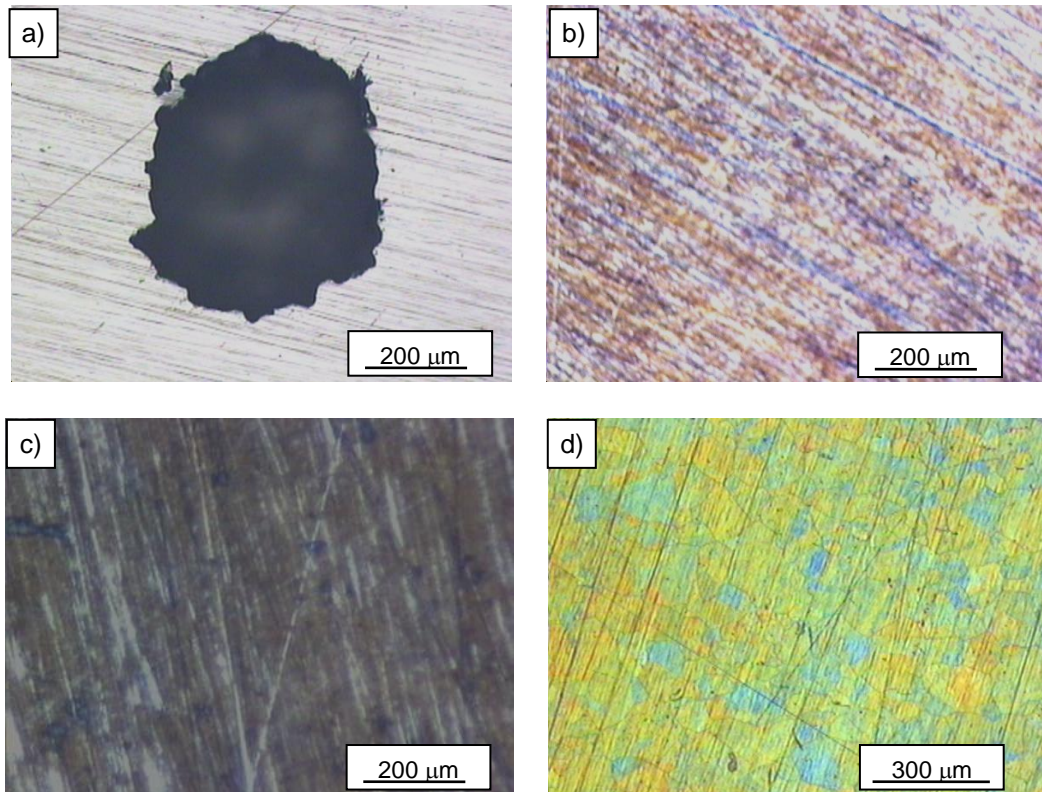
<b>Condición</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>E_{pic}</math> (mV)</b>	<b>Rango de Pasividad (mV)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>i_{pas}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
Sin recubrimiento	80	370	290	8,7 E-09	4,9 E-07
40 minutos	-30	No def.	250 aprox.	2,1 E-08	2,5 E-07
50 minutos	-230	No def.	450 aprox.	2,7 E-08	4,5 E-07
60 minutos	200	-	-	1,0 E-06	-

**Fuente:** Autor.

Finalmente, las micrografías ópticas mostradas en la Figura 32 confirman dichos resultados. A partir de estas micrografías es evidente que, a pesar de la pasividad mostrada por el acero sin tratar, una vez se alcanza el potencial de picadura, el proceso de nucleación y crecimiento de picaduras se encuentra favorecido, originando picaduras de hasta 200-300 micrómetros de diámetro (Figura 32a). Por otro lado, los aceros tratados por coloración química muestra una superficie uniforme, sin signos evidentes de degradación por corrosión localizada, lo que confirma que la película de óxido de cromo generada protege al material frente a este tipo de corrosión (Figuras 4.25b-d).

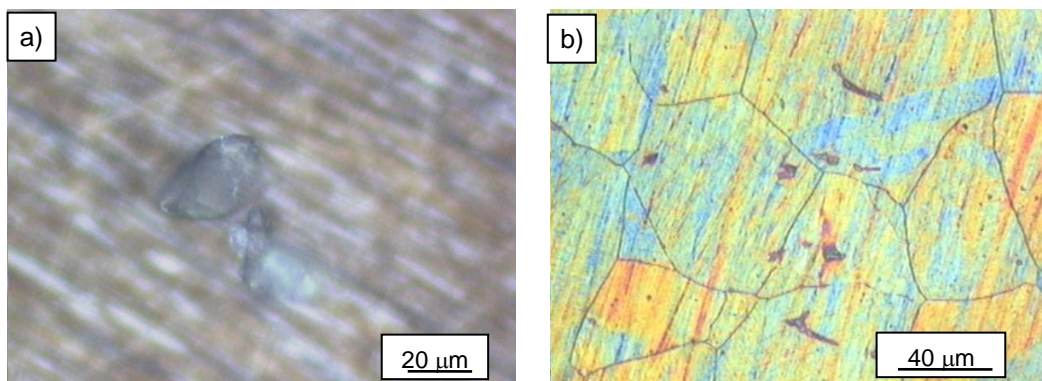
Un análisis más detallado a mayores magnificaciones confirma este resultado (Figura 33). Los aceros tratados químicamente muestran picaduras de 1 orden de magnitud menor (10-20 micrómetros) que además parecen encontrarse recubiertos por una fina película de óxido, que induciría a pensar en una potencial repasivación. Además, se puede observar, que para el acero tratado por tiempos de 60 minutos, los límites de grano se encuentran revelados, indicio de un proceso de corrosión intergranular, probablemente inducido durante el tratamiento de coloración previo al ensayo de corrosión.

**Figura 32.** Microfotografías ópticas del acero AISI 304 después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 60 min: a) sin tratamiento; tratamiento de coloración química, b) 40 min, c) 50 min y d) 60 min.



**Fuente:** Autor/ Laboratorio de Metalografía UIS.

**Figura 33.** Microfotografías ópticas del acero AISI 304 tratado por coloración química después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 60 min: a) 40 min y b) 60 min.

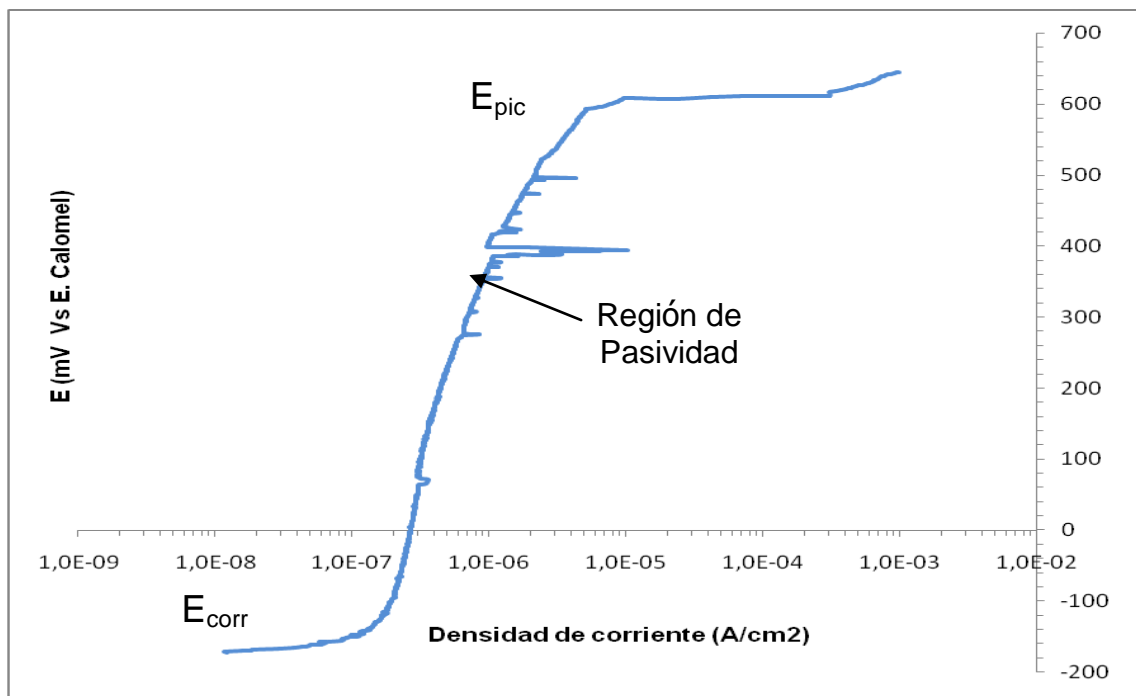


**Fuente:** Autor/ Laboratorio de Metalografía UIS.

### b) Acero AISI 316L

En la Figura 34 se observa la curva de polarización anódica realizada sobre la muestra de acero AISI 316L, sin recubrimiento, con el fin de conocer su comportamiento frente al fenómeno de corrosión ocasionado por la solución de Hanks a las condiciones establecidas.

**Figura 34.** Curva de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L sin tratamiento después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 60 min.

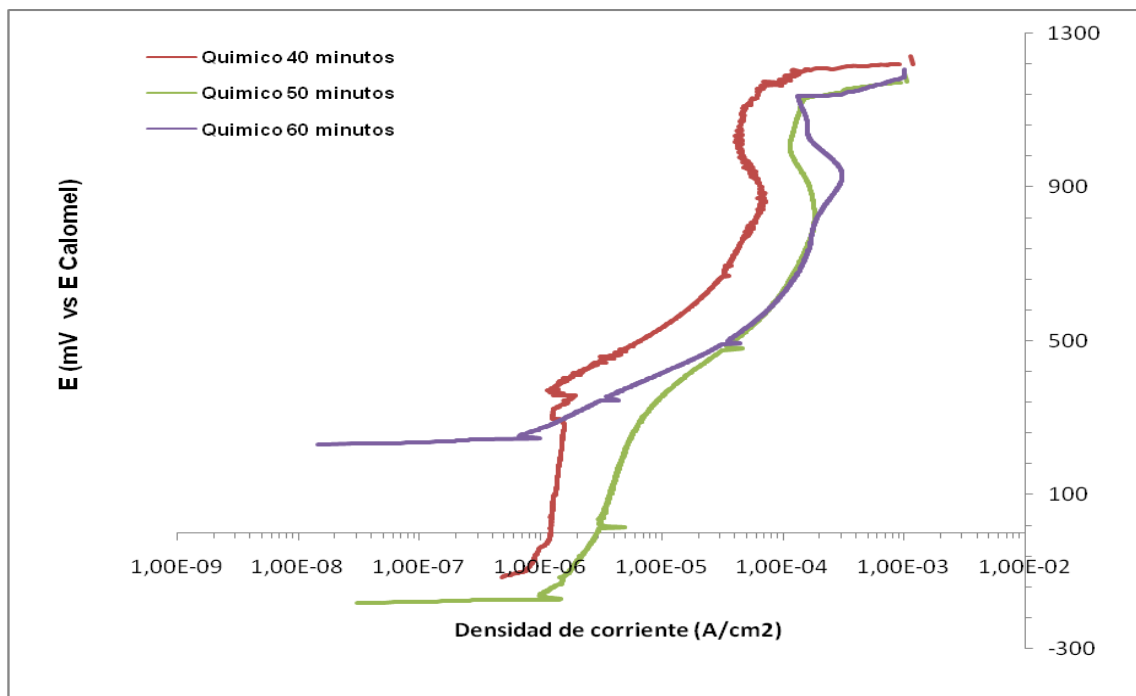


**Fuente:** Autor/ GIC.

Se observa que para el acero sin recubrimiento, el potencial de corrosión se sitúa en un valor de -170 mV, para el cual se determinó un valor de densidad de corriente de corrosión de  $1,2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Al igual que se observó en el caso del acero AISI 304, para potenciales más anódicos, puede apreciarse una zona donde el material es pasivo que finaliza a un potencial de alrededor de 600 mV donde se genera el proceso de rotura de la película pasiva por corrosión por picadura. De

este modo, la zona de pasividad del material se extiende por alrededor de 750 mV, aproximadamente 3 veces más amplia que para el acero AISI 304, hecho asociado a la presencia de molibdeno que estabiliza la película pasiva e incrementa su resistencia a la corrosión<sup>[19]</sup>. Por otra parte, la densidad de corriente de pasivación se determinó en un valor de  $6,0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$

**Figura 35.** Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L tratadas mediante coloración química después de inmersión en solución de Hanks a 37°C durante 60 min.



**Fuente:** Autor/ GIC.

Con relación a los aceros tratados mediante coloración química, la Figura 35 muestra el comportamiento de los distintos aceros tratados frente al ensayo de polarización anódica. De nuevo se puede observar como los aceros tratados químicamente durante tiempos de 40 y 50 minutos presentan un comportamiento distinto al tratado durante 60 minutos. De este modo, para los primeros se observó una región de pasividad, indicio de la formación de una película protectora superficial que alcanza cerca de los 400 mV.

Por encima de dicho valor, parece existir un proceso de corrosión de baja intensidad que tiende a desestabilizar la pasividad de la capa. Sin embargo, no podría considerarse como un fenómeno de corrosión por picadura estable, ya que no existe un aumento drástico de la corriente para un mismo valor de potencial. Por el contrario, el incremento de corriente es ligeramente progresivo a medida que el potencial toma valores mayores. Finalmente, por encima de potenciales de 1200 mV, al igual que sucedía en el acero AISI 304, la película de óxido de cromo deja de ser estable y se disuelve de forma generalizada. En cuanto a los parámetros  $i_{corr}$  e  $i_{pas}$  se observó que, aunque sus valores se vieron incrementados por los tratamientos de coloración, dichos incremento no parece suponer un cambio significativo en la resistencia a la corrosión del material. Por otro lado, con relación al acero tratado por tiempos de 60 minutos se pudo observar un comportamiento similar al apreciado al respectivo acero AISI 304 tratado por el mismo tiempo. En este sentido, la curva de polarización anódica no muestra una región definida de pasividad, por lo que induce a pensar en que el material se encuentra desprotegido o sensibilizado de forma previa al ensayo de corrosión a causa del tratamiento de coloración.

**Tabla 18.** Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para del acero AISI 316L en distintas condiciones sumergido en solución de Hanks a 37°C durante 60 min.

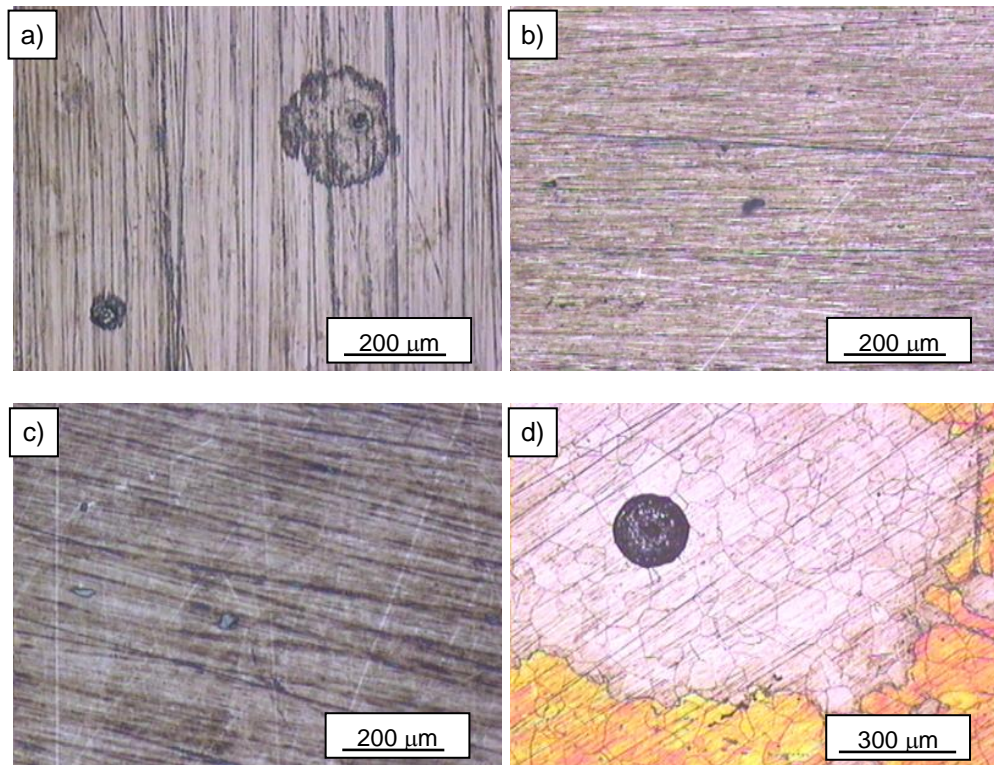
<b>Condición</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mV)</b>	<b><math>E_{pic}</math> (mV)</b>	<b>Rango de Pasividad (mV)</b>	<b><math>i_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>i_{pas}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
Sin recubrimiento	-170	580	750	8,0 E-08	6,0 E-07
40 minutos	-115	360	480 aprox.	7,7 E-07	1,4 E-06
50 minutos	-180	340	520 aprox.	1,4 E-06	3,8 E-06
60 minutos	230	-	-	1,0 E-06	-

**Fuente:** Autor.

Con objeto de complementar el análisis de la resistencia a la corrosión, en la figura 4.29 se muestran el aspecto superficial que presentan los distintos aceros

ensayados electroquímicamente durante 60 minutos en la solución de Hanks. De nuevo se puede observar cómo se pasa de fenómeno de corrosión por picadura bien definido para el acero sin tratar, a una superficie virtualmente libre de picaduras (aunque pueden existir picaduras metaestables) para las muestras con tratamientos químicos de 40 y 50 minutos de duración. Esta observación corrobora lo mostrado por las curvas de polarización anódica, donde no se presentó un aumento drástico de corriente y por tanto, la corrosión sufrida por estos aceros no podría considerarse como corrosión por picadura estable. Finalmente, para tiempos de 60 minutos la superficie muestra de forma clara indicios de una corrosión intergranular previa producida probablemente durante el tratamiento de coloración y que sensibilizó el acero frente al ensayo de corrosión posterior.

**Figura 36.** Microfotografías ópticas del acero AISI 316L después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 60 min: a) sin tratamiento; tratamiento de coloración química, b) 40 min, c) 50 min y d) 60 min.



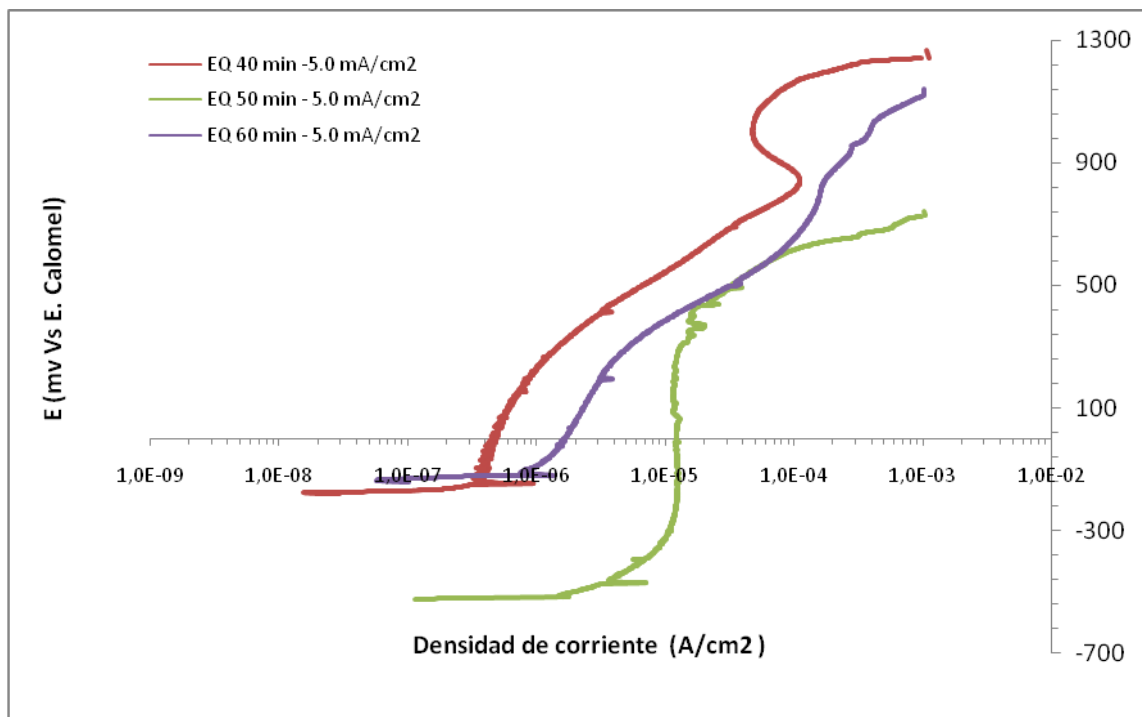
**Fuente:** Autor/ Laboratorio de Metalografía UIS.

### 4.3.2. COLORACIÓN QUÍMICA + ENDURECIMIENTO ELECTROQUÍMICO

#### a) Acero AISI 304

En la Figura 37 se muestran las correspondientes curvas de polarización anódica de los aceros inoxidable AISI 304 con tratamiento de coloración química bajo distintos tiempos de inmersión y posterior endurecimiento electroquímico con densidad de corriente aplicada de  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ .

**Figura 37.** Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ .

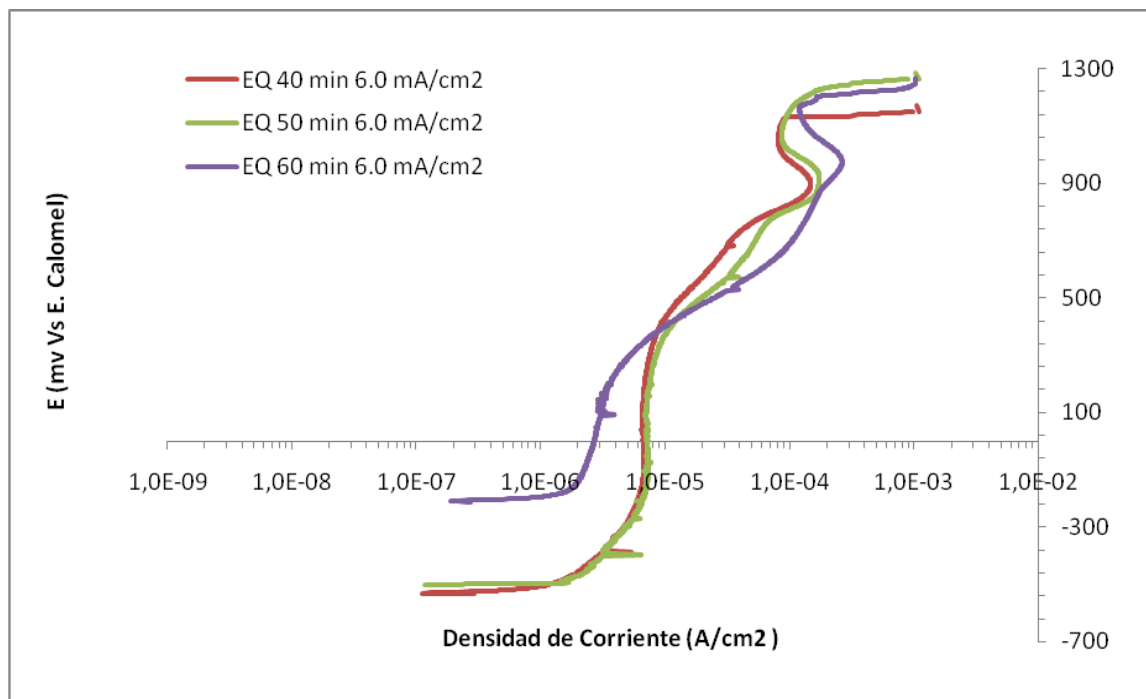


**Fuente:** Autor / GIC.

Se observa, en general, como los tratamientos de coloración obtenidos desplazan el potencial de corrosión hacia valores más negativos. Así mismo, el tratamiento de endurecimiento electroquímico parece estabilizar la película de óxido de cromo superficial formada durante la coloración química, incluso para el caso de las

muestras coloreadas a 60 minutos que presentaban previamente corrosión intergranular. De esta forma, se puede apreciar como, en todos los casos, se define una región de pasividad más o menos acentuada, indicio de la presencia de una película superficial de carácter protector. Este hecho probablemente se debe al proceso de sellado de poros de la película de óxido producido durante el endurecimiento electroquímico que da al acero un grado de protección extra y limita la difusión de especies a través de su interior.

**Figura 38.** Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor/ GIC.

Por otro lado, en las curvas de polarización mostradas en la Figura 38 se muestra el efecto que supone el incremento de la densidad de corriente aplicada de 5,0 a 6,0 mA/cm<sup>2</sup> durante el endurecimiento electroquímico, sobre el comportamiento a la corrosión del acero AISI 304 y sobre la estabilidad de la película de óxido creada durante la coloración química. Se puede apreciar como un aumento de dicha

densidad de corriente favorece la aparición de una región de pasividad mucho más definida en la curva de polarización, sugiriendo el aumento del carácter protector de la película de óxido. Este hecho probablemente esté asociado al mayor espesor de las películas formadas para mayores densidades de corriente (ver Tabla 14) que incrementarían el grado de protección del acero. Por otro lado, puede apreciarse en líneas generales como para ambas densidades de corriente, los aceros coloreados químicamente durante 60 minutos presentan un carácter pasivo ligeramente inferior a los aceros tratados por tiempos inferiores (regiones de pasividad de 700 mV frente 1000 mV), hecho posiblemente debido a la sensibilización previa por corrosión intergranular causada en el acero. En la Tabla 19 se listan los parámetros electroquímicos de interés determinados a partir del análisis de las curvas de polarización anódica comentadas.

**Tabla 19.** Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para los aceros AISI 304 coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente, sumergidos en solución de Hanks a 37°C durante 1 hora.

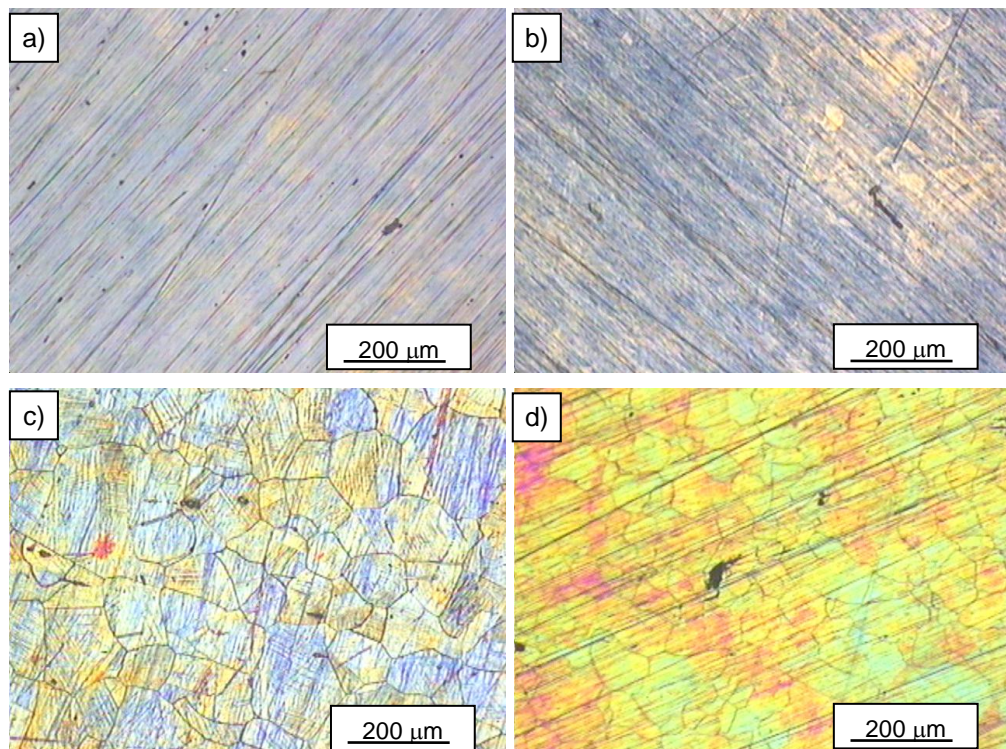
<i>Tiempo de coloración química (min)</i>	<i>Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>E<sub>corr</sub> (mV)</i>	<i>E<sub>pic</sub> (mV)</i>	<i>Rango de pasividad (mV)</i>	<i>i<sub>corr</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>i<sub>pass</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</i>
40	5,0	-180	No def.	350 aprx.	2,1 E-08	8,6 E-07
50		-540	430	970 aprx.	1,5 E-07	1,1 E-05
60		-130	No def.	350 aprx.	6,3 E-08	3,6 E-06
40	6,0	-520	No def.	1000 aprx.	1,1 E-07	1,8 E-05
50		-520	No def.	1000 aprx.	1,2 E-07	1,6 E-05
60		-210	No def.	700 aprx.	2,7 E-07	6,5 E-06

**Fuente:** Autor.

Finalmente, en la Figura 39 se muestran las micrografías ópticas del aspecto superficial de los aceros coloreados por 40 y 60 minutos y endurecidos electroquímicamente mediante el uso de densidades de corriente de 5,0 y 6,0

$\text{mA/cm}^2$ , después del ensayo de polarización anódica. Puede apreciarse que los aceros colorados químicamente a 40 minutos y posteriormente endurecidos presentan una superficie uniforme sin degradación excepto por la presencia de algunas picaduras de pequeño tamaño posiblemente repasivadas (Figura 39 (a) y (b)). Por otro lado, con relación a los aceros colorados durante 60 minutos de inmersión todavía es posible observar la corrosión intergranular generada durante el proceso de coloración química (Figura 39 (c)); sin embargo, el crecimiento de la película de óxido durante la etapa de endurecimiento electroquímico parece cubrir parcialmente la superficie del acero sensibilizada dando protección frente al medio agresivo (Figura 39 (d)). Este hecho es más notorio cuanto mayor es la densidad de corriente utilizada en el tratamiento.

**Figura 39.** Microfotografías ópticas de los aceros AISI 304 colorados químicamente (CQ) y endurecidos electroquímicamente (EE), después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a  $37^\circ\text{C}$  durante 60 min: a) CQ 40 min-EE  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ ; b) CQ 40 min-EE  $6,0 \text{ mA/cm}^2$ ; c) CQ 60 min-EE  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ ; y d) CQ 60 min-EE  $6,0 \text{ mA/cm}^2$ .

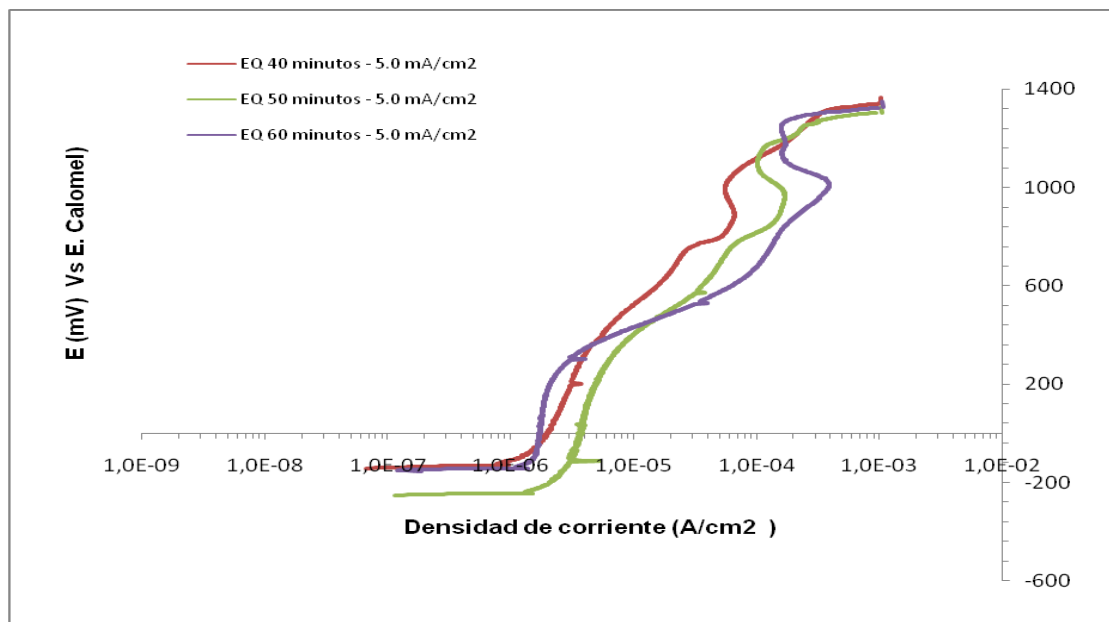


**Fuente:** Autor/ Laboratorio de Metalografía UIS.

## b) Acero AISI 316L

Con respecto al acero inoxidable AISI 316L, en la Figura 40 se muestran las correspondientes curvas de polarización anódica con diferentes tratamientos de coloración química y posterior endurecimiento electroquímico para una densidad de corriente de  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ . De nuevo se puede observar como todos los materiales, sin excepción, presentan una extensa región pasiva, alcanzando rangos mayores de  $1 \text{ V}$ , indicio de la presencia de una película de óxido de carácter protector. Su cuya estabilidad se encuentra además incrementada, con relación al acero AISI 304, por la presencia de molibdeno en la composición de la aleación. Sin embargo, aún así se puede apreciar otra vez como el acero previamente coloreado por 60 minutos presenta una resistencia ligeramente inferior (menor rango de pasivación) a los otros dos aceros.

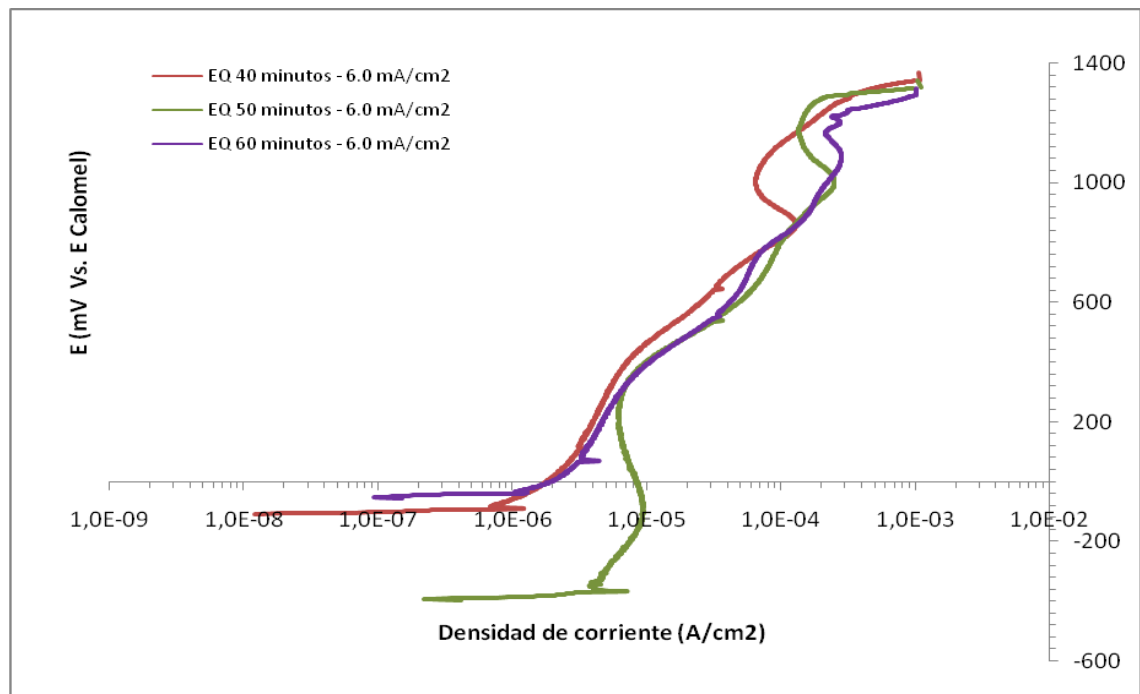
**Figura 40.** Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de  $5,0 \text{ mA/cm}^2$ .



Fuente: Autor/ GIC.

Por otro lado, la Figura 41 muestra la respuesta electroquímica de los aceros tratados por los mismos tiempos de coloración química y densidades de corriente de  $6 \text{ mA/cm}^2$ , donde se observa, en líneas generales, el mismo tipo comportamiento comentado anteriormente. Sin embargo, cuando se analizan los valores de los distintos parámetros obtenidos de las curvas de polarización se observa un incremento apreciable de la extensión de la región de pasivación en todos los aceros estudiados al aumentar la densidad de corriente aplicada, al igual que se observó para el acero inoxidable AISI 304 (ver Tabla 20). Como se mencionó con anterioridad este hecho posiblemente esté relacionado con el incremento del espesor de la película de óxido formada para mayores densidades de corriente.

**Figura 41.** Curvas de polarización anódica del acero inoxidable AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente con una densidad de corriente de  $6,0 \text{ mA/cm}^2$ .



Fuente: Autor/ GIC.

Por otro lado, al igual que sucede en el caso del acero inoxidable AISI 304, los aumentos de  $i_{corr}$  e  $i_{pas}$  por el uso de densidades de corriente mayores durante el endurecimiento electroquímico, no son lo suficientemente relevantes como para que deban ser considerados como factores negativos en la resistencia a la corrosión del recubrimiento.

**Tabla 20.** Parámetros característicos del ensayo de polarización anódica para los aceros AISI 316L coloreados químicamente y endurecidos electroquímicamente, sumergidos en solución de Hanks a 37°C durante 60 min.

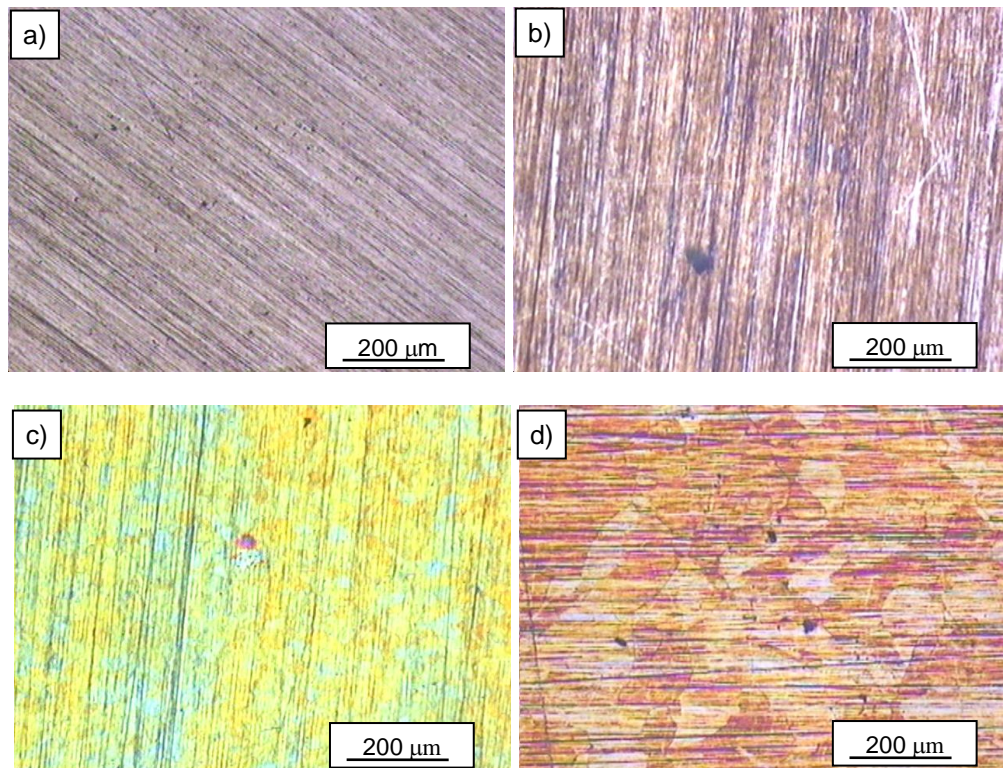
<i>Tiempo de coloración química (min)</i>	<i>Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>E<sub>corr</sub> (mV)</i>	<i>E<sub>pic</sub> (mV)</i>	<i>Rango de pasividad (mV)</i>	<i>i<sub>corr</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>i<sub>pas</sub> (A/cm<sup>2</sup>)</i>
40	5,0	-140	No def.	500 aprx.	2,3 E-07	3,2 E-06
50		-250	No def.	600 aprx.	3,2 E-07	6,5 E-06
60		-150	No def.	350 aprx.	2,5 E-07	2,2 E-06
40	6,0	-130	No def.	550 aprx.	8,9 E-07	4,2 E-06
50		-400	No def.	800 aprx.	5,2 E-06	8,2 E-06
60		-50	No def.	500 aprx.	1,3 E-06	4,8 E-06

**Fuente:** Autor.

De forma análoga y para completar el análisis de los aceros AISI 316L, la Figura 42 muestra las micrografías ópticas superficiales del acero tratado por coloración química por 40 y 60 minutos y endurecidos electroquímicamente con densidades de corriente de 5,0 y 6,0 mA/cm<sup>2</sup>, después del ensayo de polarización anódica. Como se esperaba y al igual que se observó en el acero AISI 304, los aceros coloreados químicamente por tiempos de inmersión de 40 minutos y posteriormente endurecidos presentaron una superficie virtualmente libre de

corrosión, aunque no se descarta la presencia de picaduras de pequeño tamaño de carácter metaestable y repasivadas (Figuras 4.35(a) y (b)). Por otro lado, con relación a las muestras previamente coloreadas por tiempos de 60 minutos, es de destacar que la superficie sensibilizada por corrosión intergranular se encuentra prácticamente enmascarada por el crecimiento de una película de óxido superficial durante el endurecimiento electroquímico y que, a partir de los resultados electroquímicos, debe ser de carácter pasivo y protector (Figuras 4.35 (c) y (d)).

**Figura 42.** Microfotografías ópticas de los aceros AISI 316L coloreados químicamente (CQ) y endurecidos electroquímicamente (EE), después de ser sometido al ensayo de polarización anódica en solución de Hanks a 37°C durante 60 min: a) CQ 40 min-EE 5,0 mA/cm<sup>2</sup>; b) CQ 40 min-EE 6,0 mA/cm<sup>2</sup>; c) CQ 60 min-EE 5,0 mA/cm<sup>2</sup>; y d) CQ 60 min-EE 6,0 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fuente:** Autor/ Laboratorio de Metalografía UIS.

## 5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado dentro del presente trabajo de grado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La optimización del tratamiento de coloración química sobre los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316 L permitió obtener una coloración homogénea y reproducible. Dicha coloración es generada gracias al crecimiento de una película de óxido de cromo sobre el sustrato, donde la variación del tiempo de tratamiento y la composición del acero permitieron obtener diferentes coloraciones, de tal forma que se observó la existencia de una relación entre la coloración y el espesor de la película de óxido formada. Sin embargo, tiempos prolongados de tratamiento (60 minutos) generaron un proceso de corrosión intergranular del acero inoxidable.
- El espesor de las películas de óxido de cromo y las coloraciones obtenidas mediante coloración química y posterior tratamiento de endurecimiento electroquímico dependieron tanto del tiempo de inmersión en la etapa química como de la densidad de corriente aplicada a la muestra durante su proceso de endurecimiento.
- Las coloraciones obtenidas químicamente sobre los aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L modificaron el mecanismo de corrosión con relación a los aceros base. De este modo, se pasó del convencional ataque localizado por picadura, a un fenómeno de corrosión de tipo generalizado que sucedió a altos valores de potenciales, gracias a que la superficie del material presentó una mejora sustancial de sus características pasivas.

- El tratamiento de endurecimiento electroquímico mejoró sustancialmente las características pasivas de la película de óxido formada, hecho atribuido al mejoramiento y optimización de la película formada por coloración química. Un incremento de la densidad de corriente aplicada mejoró más si cabe dichas propiedades, posiblemente asociado al aumento del espesor de las películas formadas.
- La existencia de molibdeno en la composición del acero inoxidable AISI 316L permitió la obtención de una mayor gama de coloraciones. Por otra parte, su presencia, estabilizó la película de óxido de cromo, limitando su crecimiento con relación al acero AISI 304, algo que se vio reflejado en los menores espesores de película obtenidos. Por otro lado, dicha estabilización repercutió en la resistencia a la corrosión del acero, observándose un incremento del rango de pasividad.
- Las mejores condiciones que lograron una película de óxido de cromo totalmente homogénea con respecto a su color y una resistencia a la corrosión aceptable para el tema bajo los parámetros y condiciones estudiadas fueron:

#### Acero AISI 304

<b>Tiempo de coloración química (min)</b>	<b>Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ecorr (mV)</b>	<b>Epic (mV)</b>	<b>Rango de pasividad (mV)</b>	<b>icorr (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>ipass (A/cm<sup>2</sup>)</b>
50	6,0	-520	No def.	1000 aprx.	1,2 E-07	1,6 E-05

#### Acero AISI 316 L

<b>Tiempo de coloración química (min)</b>	<b>Densidad de corriente (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ecorr (mV)</b>	<b>Epic (mV)</b>	<b>Rango de pasividad (mV)</b>	<b>icorr (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>ipas (A/cm<sup>2</sup>)</b>
50	6,0	-400	No def.	800 aprx.	5,2 E-06	8,2 E-06

## RECOMENDACIONES

- Llevar a cabo un estudio más detallado sobre el mecanismo de formación y crecimiento de las películas de óxido formadas mediante ambos tipos de tratamiento, con objeto de poder determinar con mayor claridad el efecto de las variables de proceso y de la presencia de molibdeno en su composición. Para dicho estudio se proponen técnicas tales como la microscopía electrónica (SEM, TEM) y espectroscópicas (XPS, rf-GDOES).
- Llevar a cabo una evaluación más exhaustiva sobre el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable coloreados en medio de fluidos fisiológicos simulados con el fin de determinar con certeza el mecanismo de protección de las películas formadas. Para ello se plantea el uso de técnicas adicionales de análisis como la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y, de igual forma, técnicas microscópicas y espectroscópicas de caracterización.
- Evaluar la posibilidad de utilizar condiciones más suaves y no tóxicas de tratamiento con respecto a la coloración de los aceros y el uso de fuentes de corriente alterna (método ACE):

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. Heat tint (temper) colours on stainless steel surfaces heated in air. BRITISH STAINLESS STEEL ASSOCIATION. United Kindom, 2007. Disponible en internet:
  
- [2] CASTAÑO LONDOÑO Carlos Eduardo. Efectos ópticos especiales de los recubrimientos de dióxido de titanio sobre mica. Trabajo de grado presentado para título de magíster en ingeniería, materiales y procesos Escuela de ingeniería de materiales, Facultad de minas, Universidad Nacional de Colombia - Sede Medellín, Medellín, Colombia, (2009). (On line) [http://www.bdigital.unal.edu.co/2174/1/71363262.2009\\_1.pdf](http://www.bdigital.unal.edu.co/2174/1/71363262.2009_1.pdf)
  
- [3] CONRRADO, R. BOCCHI, N. ROMEU, C. BIAGGIO, S. Corrosion resistance of colored films grown on stainless steel by the alternating potential pulse method. *Electrochimica Acta* 48 (2003), p. 2417-2424.
  
- [4] CHENG, Z. XUE, Y. TANG Z. LIRONG A, YONGMING T. A one-step process for chemical coloring on stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008), p. 4102–4106.
  
- [5] DÍAZ, Martha. Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència de los Materials i Enginyeria Metallúrgica (2004). Disponible en internet: <http://upcommons.upc.edu/pfc/handle/2099.1/3177>.

- [6] EVANS, T. Film formation on stainless steel in a solution containing chromic and sulphuric acids. *Corrosion Science* 52(1977), p. 105-124.
- [7] KIKUTI, E. BOCCHI, N. PASTOL, J. FERREIRA, G. MONTEMOR, F. DA CUNHA BELO M. Composition and structure of coloured oxide films on stainless steel formed by triangular current scan and cathodic hardening treatment. *Corrosion Science* 49 (2007), p. 2303–2314.
- [8] KIKUTI, E. CONRRADO, R. BOCCHI, N. BIAGGIO, S. ROMEU, C. Chemical and Electrochemical Coloration of Stainless Steel and Pitting Corrosion Resistance Studies. *Sociedade Brasileira de Química*, 15 (2004), p. 472-480.
- [9] LIN, C.J. DUH, J. G. Elemental redistribution in coloured films on SUS304 stainless steel produced by current pulse method. *Surface and Coatings Technology* (1996), p 175-182.
- [10] LÓPEZ, D., DURÁN, A. CERÉ, S. Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada. Congreso Nacional de Metalurgia (2004), Disponible en internet: <http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/biblioteca/laserena/2.pdf>.
- [11] LÓPEZ, Gerardo. Biodeterioro y corrosión en implantes y prótesis metálicos. Fundación Revista Medicina (Buenos Aires), (1993). Disponible en internet: <http://books.google.com.co/> Biodeterioro y corrosión en implantes y prótesis metálicos, p 260-274.
- [12] OGURA, K. LOU W. NAKAYAMA M. Coloration of stainless steel at room temperature by triangular current scan method. *Electrochimica acta*, Vol. 41, (1996), p. 2849-2853

- [13] PARDO, A. MERINO, M.C. COY, A.E. VIEJO, F. ARRABAL, R. MATYKINA, E. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science* 50 (2008), p. 1796-180.
- [14]. PIÑA BARBA, Laura Cristina. La física en la medicina. Fondo de la cultura económica de México, (1998) [On Line]. Disponible en internet: <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/37/htm>.
- [15] SHIH, Ch. CHUN-MING, S. YEA-YANG, S. LIN HUI, J. CHANG, S. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of 316L stainless steel for biomedical applications. *Corrosion Science* 46 (2004), p 427–441.
- [16] SUMITA, M. HANAWA. T, TEOH. S.H, Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials. *Science Direct, Materials Science and Engineering C* 24 (2004), p. 753-760.
- [17] WANG, J. H. DUH, J. G. Colour tone and chromaticity in a colored film on a stainless steel by alternating current electrolysis method. *Surface and Coatings Technology* 73 (1995), p. 46 – 51.
- [18] WANG, J. H. DUH, J. G. Corrosion characteristics of coloured films on stainless steel formed by chemical, INCO and a.c. processes. *Surface and Coatings Technology* 78 (1996), p. 248-254
- [19] XU, J. BAI, X. FEI, H. FAN, Y. The growth mechanism of the colored film on the stainless steel studied by  $^{18}\text{O}$  tracing and nuclear reaction analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 149 (1999), p. 147-152.

