

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA BIOCORROSIÓN EN LOS ACEROS  
AISI 420 Y ASTM F138 TRATADOS TÉRMICAMENTE Y ANÓDICAMENTE EN  
SUERO RINGER**

**JULIET ANDREA RUEDA GARZÓN  
JAVIER ALEXANDER SUAREZ BARAJAS**

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

**2012**

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA BIOCORROSIÓN EN LOS ACEROS  
AISI 420 Y ASTM F138 TRATADOS TÉRMICAMENTE Y ANÓDICAMENTE EN  
SUERO RINGER**

**JULIET ANDREA RUEDA GARZÓN**

**JAVIER ALEXANDER SUAREZ BARAJAS**

Tesis de grado como requisito para optar el título de Ingeniero Metalúrgico

**DIRECTOR**

**PhD HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURAN**

**CODIRECTOR**

**PhD DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2012**

A agradezco primero a PAPITO DIOS, por darme su fortaleza su sabiduría, inteligencia y todas las herramientas para alcanzar el objetivo final de este proyecto de vida que empezó hace cinco años.

A mis padres por aguardar pacientemente el día en que mi meta fuera alcanzada, por su amor y comprensión durante los momentos duros y de flaqueza vividos.

A mis hermanas Lina y Luisa, por mostrar interés en mis proyectos, ayudarme en lo que más pudieron y lo más importante ser los seres que puso MI PAPÁ para estar junto a mí sin importar las circunstancias adversas.

A mis amigos, los mejores amigos que estuvieron acompañándome durante todas las noches de estudio, que me sacaron sonrisas, lagrimas, en fin, que me conocieron y me aceptaron con mis rabietas y malgenios, Erminson, Jhoncito, Angy, David y Alex, gracias por aguantarme, permitirme conocerlos y hacerme parte de su familia.

Por último, a las tres mujeres maravillosas, la tía Stella por su confianza, Lili por su paciencia, consejos y oraciones y María Fernanda Calvo, gracias amiga muchas gracias por brindarme una amistad verdadera por tenerme paciencia, no olvidarme y ser la mejor.

Juliet Andrea Rueda

Por todo el esfuerzo y compromiso que significa haber alcanzado esta meta propuesta, dedico este proyecto, de antemano a Dios, por brindarme el tiempo, la sabiduría y la dedicación para realizar a plenitud este trabajo, a mis padres por darme su apoyo incondicional, valores y sobretodo el amor de hogar que me enseñaron a afrontar los problemas del día a día y también a mi hermana por consolidar una sonrisa en aquellos días difíciles.

A mis primos, tíos y abuelos, que siempre me ha rodeado con fraternidad demostrando que la armonía familiar supera cualquier barrera y especial por los buenos ejemplos dados, demostrando que el trabajo duro y dedicación siempre traen frutos.

A mis profesores por la guía, preparación y formación académica inculcada en cada momento, conocimientos que fueron de gran ayuda para solucionar las dificultades vividas en cada etapa del proyecto de forma profesional y equilibrada.

A mis amigos del barrio “La Rosita” y colegio que me han motivado y mostrado que la diversión y recocha, son fundamentales para afrontar la vida colocando siempre el lado positivo, haciendo de los problemas desafíos a corto plazo.

A mis colegas y amigos perdurables por aguantarme, brindarme su apoyo, darme tristezas y sobretodo alegrías, consolidando el mañana una nueva oportunidad para aprender y seguir conociéndolos.

A mi compañera de sueños, esperanzas, vivencias, cariño y mucha comprensión, por permitirme compartir y aprender a su lado durante el transcurso de este importante sueño de una manera confortable y llevadera.

JAVIER ALEXANDER SUÁREZ BARAJAS

## **AGRADECIMIENTOS**

A DIOS por darnos inmensa sabiduría y paciencia para desarrollar y culminar con éxito cada una de las etapas del proyecto.

A nuestro director, el profesor Hugo Armando Estupiñan por su continua orientación e interés durante el desarrollo de nuestro trabajo de grado y nuestro co- director del proyecto, el profesor Dario Yesid Peña, por brindarnos su apoyo, así como facilitarnos y asesorarnos con el uso de las instalaciones del GIC.

Al el profesor Custodio, por el tiempo y recomendaciones brindadas. A la Qmca. Laura Quiroz, al Ing. Camilo Araque y la Ing. Adriana Vega, por su ayuda y concejos durante nuestra estancia en el GIC.

A las escuelas de Física, Química y al Grupo de Investigación de Tratamientos de Señales (GOTS) de la Universidad Industrial de Santander, por su colaboración en el préstamo de equipos; y a los estudiantes, profesores y profesionales encargados de manejarlos, José Luis, Carolina, Mónica, el profesor Arturo Plata y el profesor Jader Guerrero por su tiempo y paciencia.

A nuestros compañeros de laboratorio, que nos ayudaron a pasar un rato mas ameno, Edgar, Fabio, Juan Manuel, Rafael, Leonardo y a nuestros amigos, los cuales estuvieron, están y muy seguramente estarán, en este y otros futuros logros alcanzados con éxito, Angie, Erminson, John y David.

Por último, a todos los profesores técnicos y demás personas que compartieron con nosotros y estuvieron involucrados en esta etapa de aprendizaje.

**MUCHAS GRACIAS DE TODO CORAZÓN PARA TODOS!!!**

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	16
1. OBJETIVOS .....	19
2. MARCO TEÓRICO.....	20
2.1. NITRURACIÓN GASEOSA A ALTAS TEMPERATURAS .....	20
2.2. COLORACIÓN ANÓDICA EN ACEROS INOXIDABLES.....	22
2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN ...	24
3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	28
3.1. ASPECTOS PRELIMINARES.....	28
3.2. ETAPAS DEL PROYECTO.....	30
3.2.1. Preparación de las muestras.....	31
3.2.2. Prueba de Inmersión .....	35
3.2.3. Evaluación y Caracterización de las Muestras Anodizadas .....	36
4. ANÁLISIS Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS .....	43
4.1. COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES.....	43
4.1.1. Curvas voltaje tiempo.....	44
4.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS ....	47
4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido de Campo de Emisión.....	47
4.2.2. Perfilometría Óptica y Análisis de Rugosidad .....	51
4.2.3. Determinación cromática.....	54
4.2.4. Liberación de Iones Metálicos.....	59
4.2.5. Difracción de Rayos X.....	61
4.2.6. Mecanismo de crecimiento de la capa anodizada.....	65

4.3. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA .....	66
4.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	66
4.3.2. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica. ....	76
5. CONCLUSIONES.....	81
6. RECOMENDACIONES .....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	86

## LISTA DE TABLAS

TABLA 1. COMPOSICIÓN ELEMENTAL ACEROS AISI 420 Y ASTM F-138.....	29
TABLA 2. CONDICIONES DE OPERACIÓN COLORACIÓN POR PULSO ALTERNO DE CORRIENTE.....	35
TABLA 3. COMPOSICIÓN SUERO RINGER .....	35
TABLA 4. CONDICIONES DE LAS PRUEBAS DE EVALUACIÓN POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....	37
TABLA 5. COORDENADAS CIELAB Y LONGITUD DE ONDA PROMEDIO PARA EL ACERO ASTM F-138 .....	55
TABLA 6. COORDENADAS CIELAB Y LONGITUD DE ONDA PROMEDIO PARA LOS ACEROS AISI 420 ANODIZADOS. ....	57
TABLA 7. LIBERACIÓN DE IONES CR Y NI EN SOLUCIÓN RINGER, EN FUNCIÓN DE LOS DÍAS DE INMERSIÓN DE LOS ACEROS ASTM F138 ANODIZADOS.....	60
TABLA 8. VALORES ASOCIADOS A LOS ELEMENTOS SIMULADOS, ACERO ASTM F138 ANODIZADO. ....	74
TABLA 9. VALORES ASOCIADOS A LOS ELEMENTOS SIMULADOS, ACERO AISI 420 ANODIZADO. ....	75
TABLA 10. POTENCIALES CARACTERÍSTICOS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA ACEROS COLOREADOS ASTM F-138. ....	77
TABLA 11. POTENCIALES CARACTERÍSTICOS DE LA CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA ACEROS AISI 420.....	79

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. ETAPAS CARACTERÍSTICAS DE UNA CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA. ....	25
FIGURA 2. DIMENSIONES PROBETAS AISI 420 Y ASTM F-138.....	29
FIGURA 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	30
FIGURA 4. HORNO TUBULAR DE RESISTENCIA ELÉCTRICA. ....	32
FIGURA 5. MICROESTRUCTURA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS DEL ACERO AISI 420 ...	33
FIGURA 6. MONTAJE COLORACIÓN ANÓDICA POR PULSO TRIANGULAR. ....	34
FIGURA 7. MONTAJE DE INMERSIÓN .....	36
FIGURA 8. MONTAJE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA .....	38
FIGURA 9. MICROSCOPIO ÓPTICO AXIO IMAGER.Z1M.....	39
FIGURA 10. EQUIPO DE ABSORCIÓN ATÓMICA. ....	40
FIGURA 11. DESARROLLO DE LAS PRUEBAS DE COLORIMETRÍA. ....	41
FIGURA 12. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE CAMPO DE EMISIÓN .....	42
FIGURA 13. DIFRACTÓMETRO DE RAYOS X BRUKER MODELO D8 ADVANCE .....	43
FIGURA 14. FOTOGRAFÍAS MUESTRAS ACABADOS INESTABLES ACERO AISI 420. ....	44
FIGURA 15. CURVAS DE COLORACIÓN POR PULSO TRIANGULAR ALTERNO.....	45
FIGURA 16. ETAPAS DEL PROCESO DE COLORACIÓN ACE. ....	46
FIGURA 17. MICROESTRUCTURA (FESEM) LONGITUDINAL ACERO ASTM F-138.. ....	48
FIGURA 18. MICROGRAFÍA FESEM ACERO AISI 420 .....	49
FIGURA 19. MICROGRAFÍAS FESEM TRANSVERSAL, ESPESOR DE LA CAPA ANODIZADA. ....	51
FIGURA 20. VARIACIÓN DE RUGOSIDAD ( $\mu\text{M}$ ) VS EL TIEMPO DE INMERSIÓN. ....	52
FIGURA 21. RECONSTRUCCIÓN 3D PARA EL ACERO AISI 420 ANODIZADO.....	53
FIGURA 22. FOTOGRAFÍAS MICROSCOPIO OPTICO OLYMPUS. ACERO ASTM F-138 ANODIZADO SIN INMERSIÓN.....	55
FIGURA 23. COORDENADAS CROMÁTICAS ACEROS ASTM F 138. ....	56

FIGURA 24. FOTOGRAFÍAS MICROSCOPIO OPTICO OLYMPUS. ACERO AISI 420 ANODIZADO, 40 AUMENTOS. ....	57
FIGURA 25. COORDENADAS CROMÁTICAS ACEROS AISI 420 ANODIZADOS.....	58
FIGURA 26. ESPECTROS DE REFLECTANCIA NORMALIZADA PARA EL ACERO AISI 420 ANODIZADO.....	59
FIGURA 27. DIFRACTOGRAMAS ACEROS INOXIDABLES ANODIZADOS .....	62
FIGURA 28. DIFRACTOGRAMAS TEÓRICOS ACERO INOXIDABLE AUSTENITICO .....	63
FIGURA 29. DIFRACTOGRAMA DEL COMPUESTO ESPONTÁNEO LIBERADO EN SOLUCIÓN RINGER, DESDE LAS MUESTRAS DE ACERO AISI 420 ANODIZADAS CON 25 DÍAS DE INMERSIÓN.....	64
FIGURA 30. DIAGRAMAS DE BODE DEL ACERO ASTM F-138 ANODIZADO CON VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN RINGER. ....	68
FIGURA 31. DIAGRAMAS DE BODE DEL ACERO AISI 420 ANODIZADO CON VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN RINGER. ....	70
FIGURA 32. DIAGRAMA DE NYQUIST PARA ACEROS INOXIDABLES ANODIZADOS CON VARIACIÓN EN EL TIEMPO DE INMERSIÓN EN SOLUCIÓN RINGER. ....	72
FIGURA 33. CIRCUITOS EQUIVALENTES AJUSTADOS AL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO ASTM F-138 ANODIZADO .....	73
FIGURA 34. CIRCUITOS EQUIVALENTES AJUSTADOS AL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL ACERO AISI 420 ANODIZADO .....	74
FIGURA 35. CURVA DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA ACERO ASTM F-138.....	76
FIGURA 36. CURVA POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA CÍCLICA ACERO INOXIDABLE AISI 420.....	78
FIGURA 37. FOTOGRAFÍAS ACERO ASTM F-138 ANODIZADO CON 25 DÍAS DE INMERSIÓN DESPUÉS DE LA PRUEBA DE POLARIZACIÓN, 100 AUMENTOS.....	80
FIGURA 38. FOTOGRAFÍA ACERO AISI 420 ANODIZADO CON 25 DÍAS DE INMERSIÓN DESPUÉS DE LA PRUEBA DE POLARIZACIÓN .....	81

## RESUMEN

**TITULO: EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA BIOCORROSIÓN EN LOS ACEROS AISI 420 Y ASTM F138 TRATADOS TÉRMICAMENTE Y ANÓDICAMENTE EN SUERO RINGER\***

**AUTORES:** RUEDA G, Juliet Andrea\*\*; SUAREZ B, Javier Alexander \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Coloración de los aceros inoxidable, corrosión, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, pasivación.

### DESCRIPCIÓN

En este trabajo se obtuvieron sobre las muestras de los aceros AISI 420 nitrurado y ASTM F 138, películas anódicas formadas por la técnica de corriente por pulso alterno en un electrolito de 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2,5M CrO<sub>3</sub>. Las cuales fueron llevadas a 25 días de inmersión en suero Ringer con pH de 7,4 y temperatura de 37°C, para la correspondiente evaluación de las propiedades superficiales y electroquímicas.

Durante el día cero, 15 y 25 de inmersión, la capa anódica fue caracterizada morfológica y fisicoquímicamente principalmente, mediante FESEM, Perfilometría Óptica y DRX, obteniendo para el acero AISI 420 después del día cero, la formación de compuestos espontáneos de hematita, goetita y lepidocrocita sobre toda la superficie del acero, a diferencia de los precipitados de sales de Na, Ca, K y Cl que se presentaron sobre la superficie del acero ASTM F 138, provenientes del suero Ringer.

La estabilidad electroquímica, parámetros de corrosión localizada, generalizada y repasivación fueron estudiados por las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Polarización Potenciodinámica Cíclica. Evidenciando que las muestras de los dos tipos de aceros evaluados sufrían degradación del óxido de cromo protector y corrosión del sustrato con el aumento del tiempo de inmersión, siendo más crítico el daño para el acero AISI 420. Adicionalmente, se observaron dos procesos de activación distintos; transferencia de los iones Cr y Fe desde el sustrato hacia la interfaz electrolito/capa anodizada, desencadenando para mayores tiempos de inmersión en corrosión por picadura autocatalítica en el caso del acero AISI 420 anodizado y en difusión de oxígeno iónico desde el electrolito a través de la capa anódica, aumentando la tendencia a la transformación de las películas de óxido de Cr sobre el acero ASTM F138 a su estado iónico.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Grupo de investigación en Corrosión. Director PhD. Hugo A. Estupiñán Durán UNAL- Medellín. Codirector PhD. Darío Y. Peña Ballesteros.

## ABSTRACT

**TITLE: EVALUATION OF ELECTROCHEMICAL BIOCORROSION ON STEELS AISI 420 AND ASTM F138 TERMALLY AND ANODICALLY TREATED IN RINGER \***

**AUTHORS:** RUEDA G, Juliet Andrea\*\*; SUAREZ B, Javier Alexander \*\*

**KEYWORDS:** Coloration of stainless steel, a.c. impedance, corrosion, passivation.

### DESCRIPTION

In this paper were obtained anodic films on samples of nitrated AISI 420 and ASTM F138 stainless steels. These were formed by the technique of alternate pulse current in an electrolyte of 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 2,5M CrO<sub>3</sub> and evaluated in Ringer with pH of 7.4 and temperature of 37 °C during 25 days of immersion. It was executed with the objective to determine the surface and electrochemical properties.

During zero, 15 and 25 days of immersion, the anodic film was characterized morphologically and physicochemically by FESEM, XRD, Optical Profilometer and others. To obtain on the anodized AISI 420 steel the formation of hematite, goethite and lepidocrocite. These spontaneous oxide and oxide-hydroxide were deposited over the all surface of the steel after day zero. On the other hand, salts precipitated of Na, Ca, K and Cl were presented on the surface ASTM F 138 steel.

To study and determine electrochemical stability, repassivation, generalized and localized corrosion were used the techniques of a.c. impedance spectroscopy and cyclic potentiodynamic polarization. Experimental results showed that the two types of steel tested suffered degradation of protective chromium oxide and corrosion of the substrate. This phenomenon was increasing with time of immersion; the more serious damage appeared on the anodized AISI 420 steel. Moreover, we observed two different activation processes. The first was the transfer of Cr and Fe ions from the substrate toward the interface electrolyte /anodized layer; it could unchain in autocatalytic pitting corrosion for longer times of immersion in the case of steel AISI 420. The second was the diffusion of oxygen ion from the electrolyte through the anode layer, increasing the tendency for the transformation of chromium oxide films on ASTM F138 steel to its ionic state.

---

\* Work Degree Thesis

\*\* Faculty of Physical Chemistry Engineering. Metallurgical Engineering School. Corrosion Research Group. Director: PhD. Hugo A. Estupiñan Duran UNAL- Medellín. Co-director: PhD. Darío Y. Peña Ballesteros.

## INTRODUCCIÓN

La continua investigación en la bioingeniería, ha consolidado los biomateriales metálicos, como aleaciones de níquel, cobalto, titanio, aluminio y aceros inoxidable como principales herramientas en diferentes áreas de las ciencias de la salud; medicina, ortopedia, odontología y farmacología. El uso de prótesis y herramientas metálicas, depende en gran medida de las propiedades finales en cuanto a biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, capacidad de corte, bajo coeficiente de fricción, resistencia mecánica y al desgaste.

El desarrollo de estas propiedades y principalmente la baja reactividad con los tejidos, se le atribuye a las aleaciones de titanio y Co-Cr, que al ser tan costosas, dificultan su uso y generan la necesidad de llevar a cabo investigaciones relacionadas con la implementación de materiales con modificaciones superficiales.

Los aceros inoxidable se destacan por sus bajos costos, fácil fabricación, altas propiedades mecánicas y la capa de óxido de cromo que protege al biomaterial frente a la mayoría de ambientes, facilitando su aplicación tanto para instrumental, como implantes quirúrgicos. Sin embargo, su comportamiento tribológico y su estabilidad electroquímica, pueden verse perjudicados debido a la constante interacción entre la interfase del material con fluidos y tejidos corporales, así como también a una posible manipulación inadecuada o inapropiada esterilización de los instrumentos, fomentando como principal respuesta a este tipo de dificultades económicas y médicas, cambios sobre la superficie del sustrato, mediante el uso de tratamientos termoquímicos y electrolíticos.

Los tratamientos termoquímicos, permiten modificar la composición superficial por medio de la difusión iónica o molecular y a su vez generar cambios de fase y

estructura, mejorando las propiedades mecánicas y tribológicas, debido al aumento en la dureza de la superficie, sin disminuir la tenacidad de la matriz del material. Otra posible solución a la degradación del material, consiste en el crecimiento controlado de la película de óxido de cromo, mediante tratamientos electroquímicos, disminuyendo la interacción del sustrato con los fluidos corporales y la liberación de iones metálicos de Cr y Ni principalmente, que pueden causar múltiples afecciones al organismo.

Sin embargo por la continua modificación en composición, estabilidad y resistencia de los óxidos formados, durante los tratamientos desarrollados, se presenta la necesidad de una permanente evaluación de su resistencia electroquímica, simulando el ambiente de trabajo al que se va a someter el biomaterial.

Con el presente trabajo se evaluó la respuesta de la capa superficial formada sobre los aceros AISI 420 y ASTM F138 con diversos resultados en sus propiedades mediante modificaciones por procesos de nitruración gaseosa a alta temperatura (NAGT) y anodizado por pulso de corriente triangular; en un medio fisiológico (suero Ringer) con tiempos de inmersión de hasta 25 días.

## 1. OBJETIVOS

### Objetivo General:

- ***EVALUAR LA CORROSIÓN EN LOS ACEROS AISI 420 Y ASTM F138 TRATADOS TÉRMICA Y ANÓDICAMENTE, MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS EN SUERO RINGER***

### Objetivos Específicos:

- Determinar la velocidad de corrosión de los aceros AISI 420 y ASTM F138, modificados superficialmente por nitruración térmica, y anodizado electrolítico, mediante técnicas de polarización potenciodinámica cíclica (norma ASTM F2129) y espectroscopia de impedancia electroquímica, en un electrolito de solución Ringer a 37C.
- Caracterizar la morfología, topografía y composición química de los productos de corrosión formados en la superficie de las muestras de los aceros a tiempos de exposición entre 0 y 25 días, mediante SEM-EDS, SEM-WDS, SEM-EDX, AFM y microscopía luz polarizada.
- Evaluar, según los resultados obtenidos, la posible aplicación de estos aceros con el tratamiento superficial propuesto, como producto confiable de uso biomédico.

## 2. MARCO TEÓRICO

Los aceros inoxidables son materiales que se utilizan con mayor habitualidad en distintas aplicaciones biomédicas. Esto se debe a la formación de una capa de óxido de cromo, que protege el material contra distintos tipos de corrosión. Sin embargo en usos específicos generalmente es necesario modificar propiedades y características determinantes como lo son: tenacidad, dureza, disminución de la liberación de iones metálicos, resistencia a la corrosión en soluciones agresivas y biocompatibilidad.

Dentro de las múltiples modificaciones, se resaltan las superficiales por mantener las propiedades intrínsecas del material respecto a la matriz y aumentar parcialmente en el contorno superficial, los requerimientos de uso, ya sea como implantes quirúrgicos, material de corte, soporte e incluso dosificadores de fármacos, entres múltiples aplicaciones.

### 2.1. NITRURACIÓN GASEOSA A ALTAS TEMPERATURAS

El nitrógeno como elemento contribuyente a las propiedades superficiales de las aleaciones de hierro-carbono, tuvo sus inicios en 1861, gracias a las experimentaciones de Fremy, utilizando piezas de hierro a temperaturas elevadas en presencia de amoníaco, generando capas superficiales de nitruros de hierro ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) que fueron caracterizadas solo hasta 1905 por Hjalmar Braune, como capas frágiles similares a la perlita, las cuales recibieron el nombre de Braunita <sup>[1]</sup>.

En 1923, el Dr. Fry, por medio de sus investigaciones, dio a conocer la técnica de nitruración gaseosa como un tratamiento a temperaturas promedios de 500°C, adicionando nitrógeno a nivel superficial en aleaciones de hierro con cromo, molibdeno y aluminio las cuales presentaban dos capas, una exterior blanca y frágil de nitruros de hierro y una interior bastante tenaz formada por nitruros de los

elementos aleantes que generaban mayores propiedades de resistencia que el tratamiento térmico de temple <sup>[1]</sup>.

Las posteriores investigaciones se encaminaron a estudios relacionados con los aceros inoxidables, por la contribución benéfica de sus aleantes a los tratamientos térmicos, tanto de temple como de nitruración gaseosa. Para contrarrestar la disminución parcial de las propiedades de endurecimiento por asumir estos cambios estructurales de forma individual, desde 1989 se han venido desarrollando distintas técnicas de nitruración gaseosa a altas temperaturas con temple directo en medios de enfriamiento lento <sup>[2][3]</sup>.

La nitruración gaseosa a alta temperatura con temple directo (NGTA), es un continuo cambio de fases por efecto de la ubicación del nitrógeno en forma de soluciones sólidas intersticiales y/o precipitados (nitruros y carbonitruros). Estas modificaciones en la estructura del material conceden mayores propiedades de resistencia a la corrosión, mecánicas, desgaste, tenacidad, fatiga y dureza <sup>[4]</sup>.

La modificación en las propiedades se debe a la sustitución parcial en las configuraciones atómicas de carbono por las de nitrógeno, generando un ordenamiento de menor alcance de los átomos intersticiales y sustitucionales, aumentando el nivel metálico de las uniones. Este efecto de las propiedades con la adición en la configuración de la red cristalina de nitrógeno, aumenta en la NGTA debido a la formación de capas martensíticas duras <sup>[5]</sup>.

El NGTA trae consigo una mejora en los dos principales inconvenientes de la nitruración convencional <sup>[6]</sup>:

- Eliminación de nitruros de cromo precipitados, manteniendo el cromo en solución sólida en la matriz metálica.
- La secuencia del tratamiento convencional es temple, revenido y nitruración, en donde el último paso supera la temperatura permisible de revenido, generando

fragilización por revenido y a mayores temperaturas, pérdida de la resistencia a la corrosión.

## **2.2. COLORACIÓN ANÓDICA EN ACEROS INOXIDABLES**

El aumento del espesor de la capa protectora de los aceros inoxidables, genera un cambio en la tonalidad superficial apreciada mediante la interferencia de luz visible. Esta modificación superficial en un principio se basó en el tratamiento de coloración térmica, en donde las tonalidades dependían, de la temperatura y el control de la atmosfera aplicada, con inconvenientes tales como: alta porosidad, colores heterogéneos y falta de homogeneidad en su espesor <sup>[7]</sup>.

Posteriormente, los estudios se basaron en el proceso de coloración química, que consiste, en la inmersión de piezas en electrolitos de sales fundidas o soluciones acidas a temperaturas entre 50-80°C. En este caso el control del color se realiza mediante las diferencias de potencial en función de los tiempos de inmersión. Esta técnica se ha orientado hacia el uso de óxido crómico ( $\text{CrO}_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) como principal electrolito, debido a la optimización del proceso al combinar la disolución del acero con la reducción del  $\text{Cr}^{+6}$ ; produciendo capas de óxido de cromo y hierro altamente porosas y con insuficiente dureza, que reduce las propiedades de corrosión y resistencia al desgaste <sup>[8]</sup>.

Otra técnica utilizada actualmente, es el denominado método INCO <sup>[9]</sup>, el cual se lleva a cabo en una primera etapa de coloración química, seguida de un proceso electrolítico de corriente continua, en donde se invierte la polaridad del sistema haciendo que el acero actúe como cátodo, consiguiendo el endurecimiento de la capa formada, el sellado de los poros y generando un crecimiento continuo de óxido de cromo formado, dificultando de esta manera, el control de la tonalidad final del proceso.

Recientemente, los estudios hechos por Sone et al <sup>[10]</sup>. Y Ogura et al <sup>[11]</sup>, iniciaron el desarrollo de procesos de coloración electroquímica con técnicas de ondas y pulsos de corriente alterna respectivamente, cuya característica principal es invertir la polaridad del electrodo de trabajo o de las piezas de acero inoxidable y del sistema en general, tantas veces como ciclos o Hertz por segundo posea la corriente alterna configurada con lo que se produce la disolución del metal y formación de óxido protector durante el ciclo anódico. Al invertirse la polaridad de la corriente, el endurecimiento y sellado catódico de la capa formada aumenta la resistencia, tanto de la corrosión como al desgaste, debido a la disminución de la porosidad parcial de la capa de óxido integrada <sup>[12]</sup>.

Para dar color al acero inoxidable se requieren, condiciones de potencial controlado, una adecuada limpieza de las muestras a tratar e inmersión en el electrolito con una concentración configurada. El tiempo, la temperatura y la intensidad de corriente preestablecidos para cada tratamiento, dependen de la relación del tipo de acero inoxidable utilizado, color deseado y tamaño de las piezas. Después del proceso un paso fundamental es la estabilización de la capa formada en las muestras con agua destilada y secado al aire.

Las exigencias de estabilidad y disminución de la porosidad han sido estudiadas mediante múltiples técnicas de evaluación del comportamiento electroquímico (apartado 2.3.), con el fin de caracterizar y comparar las técnicas precursoras a la coloración por corriente alterna.

1996 J.H. Wang, J.G. Duh; centraron sus estudios en caracterizar distintos espesores de capa anodizada generados por coloración química y el método de corriente alterna (A.C.E), sobre piezas de acero AISI 304, deduciendo que en el método A.C.E. se restringía la difusión de especies iónicas desde el sustrato, aumentando la resistencia al picado y a la corrosión generalizada <sup>[13]</sup>.

Conrado, Rosangela; Bocchi, Nerilso en 2004, demostraron mediante técnicas de polarización anódica, que las piezas de acero AISI 304 coloreadas con distintos

tiempos de inmersión y potenciales de repuesta, generaban un aumento de la vida de servicio de hasta 8 veces, en comparación con las muestras sin colorear. Por otro lado, dedujeron que los potenciales de picado eran muy similares para muestras sin y con tratamiento de coloración por pulso alterno <sup>[14]</sup>.

Los estudios realizados por Pinto y colaboradores, compararon las propiedades electroquímicas de las muestras de acero AISI 316 anodizadas por los métodos de coloración química, INCO y electrolítico A.C.E. con temperaturas de 80°C, determinando que la técnica A.C.E. presentaba mayor estabilidad y mejores propiedades funcionales de resistencia al desgaste y a la corrosión, además de un mayor control de los parámetros operacionales para conseguir el color deseado<sup>[15]</sup>.

En el año 2004 Díaz Lorenz, mediante el estudio de los diferentes métodos electroquímicos de coloración del acero AISI 316 para aplicaciones biomédicas, determinó que el método A.C.E. fue el más óptimo por la menor liberación de iones metálicos y mayor resistencia al picado, suponiendo así, mayor homogeneidad y adherencia. Desde el punto de vista biomédico concluyó que el recubrimiento generado por el método A.C.E. no fue citotóxico a corto plazo, pero presentó mayor agregación plaquetarias que las muestras sin anodizar <sup>[16]</sup>.

## **2.3. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA EVALUAR LA CORROSIÓN**

### **2.3.1. Curvas de Polarización Cíclica:**

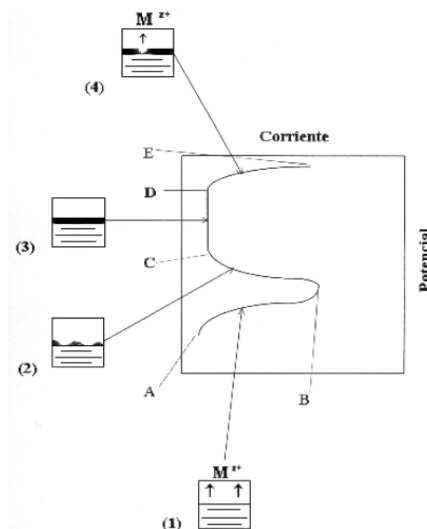
Las curvas de polarización potenciodinámica, proporcionan información acerca del comportamiento electroquímico de un material frente a la corrosión, caracterizándolo dentro de un entorno particular dependiendo de su estado activo, pasivo o activo-pasivo <sup>[17]</sup>.

Dentro de esta técnica se encuentra la polarización potenciodinámica cíclica, usada para determinar la susceptibilidad a la corrosión uniforme o localizada y a

su vez caracterizar la repasivación de un sustrato. La técnica consiste en aplicar un barrido de potencial que pasa por el E<sub>corr</sub> y que continúa en la dirección positiva (anódica), hasta un predeterminado valor de densidad de corriente, típicamente el correspondiente a la región transpasiva, luego invirtiendo el barrido en dirección negativa (catódica), culminando en un valor generalmente menor al potencial de repasivación del material o un valor preestablecido [18].

Las curvas de polarización anódica que se obtienen a partir de este método (figura1.) pueden ser analizadas de la siguiente forma [15].:

**Figura 1.** Etapas Características de una curva de polarización potenciodinámica.



Fuente: PINTO, SOLEDAD SANTOS. Coloración de Aceros Inoxidables Austeníticos. Master Tesis Universidad Politécnica de Catalunya, (2008).

a) Región (AB), predomina la disolución del metal; dependiendo de los parámetros utilizados en el barrido de la curva, esta región va acompañada de un segmento catódico, que permite obtener las pendientes de tafel y a

continuación determinar el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ).

- b) Región (BC), comienza a formarse una película delgada de óxido sobre la superficie, la reacción de disolución se va inhibiendo y la corriente desciende.
- c) Región (CD), la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad ( $E_{pit}$ ), al producirse un incremento brusco de la corriente debida, por ejemplo, a un proceso de picado.
- d) Región (DE), desde el potencial de ruptura y puede finalizar dependiendo del comportamiento del material, en un potencial de repasivación ( $E_{prot}$ ), en un potencial de vértice ( $E_v$ ) si se presenta evolución de oxígeno por ejemplo. En un potencial ( $E_f$ ) si el material no presenta ninguna protección.

### **2.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica:**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (*EIS*, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado principalmente en estudios de corrosión, basado en el uso de una señal de corriente alterna (AC), que es aplicada a un electrodo para determinar la respuesta correspondiente. Esta técnica es denominada transitoria o pseudoestacionaria, al proporcionar información sin el requisito de estado estacionario del sistema.

El procedimiento consiste en aplicar una pequeña perturbación sinusoidal de potencial a un electrodo, en torno de un potencial estacionario, midiendo su respuesta en corriente a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” [19].

La impedancia se define entonces, según la ecuación 3:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta i(\omega)} \quad (3)$$

$\Delta E$ = Voltaje (v)

$\Delta i$ = Corriente (A)

$Z$ = Impedancia ( $\Omega$ )

$\omega = 2\pi f$ ; frecuencia de onda sinusoidal.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de *EIS*, los espectros obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos equivalentes, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los datos obtenidos<sup>[20]</sup>.

Los ensayos de *EIS*, son reportados por los equipos comerciales de dos formas:

- a)** Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase, en función de la frecuencia (f).
- b)** Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de presentar los datos de impedancia, son la base de los denominados gráficos de Bode y Nyquist.

### 3. METODOLOGÍA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1. ASPECTOS PRELIMINARES

##### 3.1.1. Revisión y Clasificación Bibliográfica

Desde el inicio de la investigación y de forma permanente se consultaron las diversas fuentes especializadas de base de datos, patentes, revistas, tesis y normas, con el fin de revisar y establecer un estado teórico de las condiciones iniciales y parámetros operacionales de modificaciones superficiales en: el tratamiento térmico de nitruración gaseosa a alta temperatura, el tratamiento de coloración por oxidación anódica de aceros inoxidable y la evaluación electroquímica con este tipo de tratamientos termoquímicos y/o electrolíticos. Lo anterior permitió llevar a cabo y seguir paso a paso los objetivos propuestos.

##### 3.1.2. Selección de Parámetros de Operación

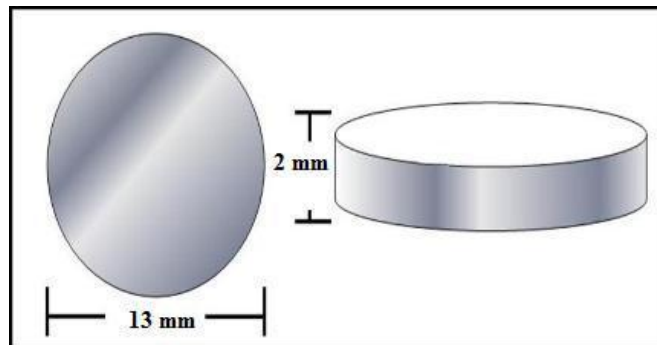
De acuerdo a los análisis teóricos y en especial al seguimiento investigativo de los proyectos: *Evaluación del Endurecimiento Superficial del Acero AISI 420 Empleado para Fabricar Herramientas de Corte Quirúrgico para la Empresa Quirúrgicos Especializados S.A.*<sup>[6]</sup> y *Crecimiento de Óxidos en Aceros AISI 420 Nitrurado y AISI 316L por la Técnica de Corriente Pulsante Triangular para Fines Quirúrgicos*<sup>[21]</sup>, se consideró utilizar parámetros específicos de preparación de muestras con alto rendimiento y estabilidad para el uso posterior de la empresa Quirúrgicos especializados S.A., principalmente, en lo referente a la Nitruración Gaseosa a Alta Temperatura (NGAT) y la coloración anódica por pulso alterno.

Las variables de respuesta utilizadas para la evaluación electroquímica de los aceros AISI 420 y ASTM F138 fueron: la resistencia a la polarización, potencial de corrosión, picado y repasivación, donde se tuvo en cuenta los distintos tiempos de inmersión en suero RINGER con un pH de 7,4 a una temperatura de 37°C.

### 3.1.3. Especificaciones del Material

Los materiales empleados para el desarrollo del proyecto de investigación fueron los aceros inoxidables AISI 420B <sup>[22]</sup> y ASTM F-138 <sup>[23]</sup>, suministrados por la empresa Quirúrgicos Especializados S.A. Las dimensiones de entrega de las muestras cilíndricas fueron de 13 mm de diámetro (figura 2), y con un espesor de 2 mm para el AISI 420B y de 3 mm para el ASTM F-138. En la tabla 1 se muestra la composición elemental de cada tipo de acero utilizado.

**Figura 2.** Dimensiones probetas AISI 420 y ASTM F-138



Fuente: GIC

**Tabla 1.** Composición elemental aceros AISI 420 y ASTM F-138.

ACERO	Elementos (% en masa)								
	C	Cr	Ni	Mn	Mo	V	S	Si	P
ASTM F-138	0,02	18,04	14,01	1,85	2,86	0,01	0,96	0,52	0,08
AISI 420B	0,30	13,56	---	0,50	---	---	0,03	1,00	0,04

Fuente: GIC

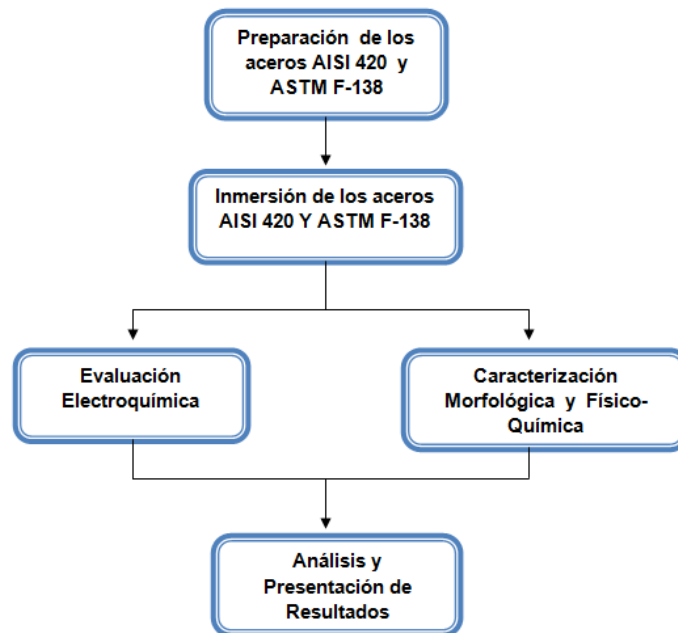
### 3.1.4. Adecuación de equipos y reactivos.

Los procesos de coloración por pulso triangular son susceptibles a cualquier variación, requiriendo esencialmente, ajustar y calibrar todos los equipos y reactivos en la preparación de muestras para el mínimo margen de error, como el caso del acero AISI 420 por sus múltiples tratamientos. De la misma manera, para la caracterización de las muestras, fue necesaria la estandarización de los ensayos.

Los reactivos fueron clasificados dependiendo de su uso y de su ficha de seguridad, con el objetivo de tener un manejo de forma controlada y segura, tanto para los integrantes del proyecto, como de personal ajeno al GIC, mediante implementos de seguridad y adecuado tratamiento de residuos.

## 3.2. ETAPAS DEL PROYECTO

Figura 3. Metodología Experimental



Fuente: Autores

### 3.2.1. Preparación de las muestras

#### *a) Adecuación Superficial*

Los ajustes dimensionales de las muestras proveídas, fueron rectificadas mediante un mecanizado por torno. Posteriormente se llevó a cabo un desbaste húmedo, siguiendo la norma ASTM E-3 <sup>[24]</sup>, con un papel abrasivo de SiC de grano decreciente desde 60 hasta 1200, seguido de pulido en paño con alúmina de granulometría 0,5  $\mu\text{m}$  y 0,05  $\mu\text{m}$ . La limpieza se realizó en baño ultrasónico de referencia ULTRASONIC LC 30 H, utilizando acetona para eliminar grasa u otro tipo de impurezas producidas, continuo de una limpieza con etanol, durante un periodo de 10 minutos en cada etapa.

#### *b) Nitruración Gaseosa a Alta Temperatura (NGAT)*

Con el objetivo de eliminar posibles tensiones residuales en el material, debido a los procesos de mecanizado a los que fue sometido y garantizar una estructura estándar en todas las muestras de acero AISI 420, se efectuó un tratamiento térmico de recocido. Realizado mediante una atmosfera inerte de Argón y temperatura de sostenimiento de 850°C durante una hora. La figura 5 muestra la microestructura del acero AISI 420 después del tratamiento de recocido.

Para el óptimo desarrollo del tratamiento de NGAT, se realizaron las siguientes etapas: Purga, nitruración gaseosa, temple y revenido <sup>[6]</sup>; además de una adecuada limpieza del tubo de acero AISI 304 ubicado dentro del horno tubular de resistencia eléctrica (Figura 4).

**Figura 4.** Horno Tubular de Resistencia Eléctrica.



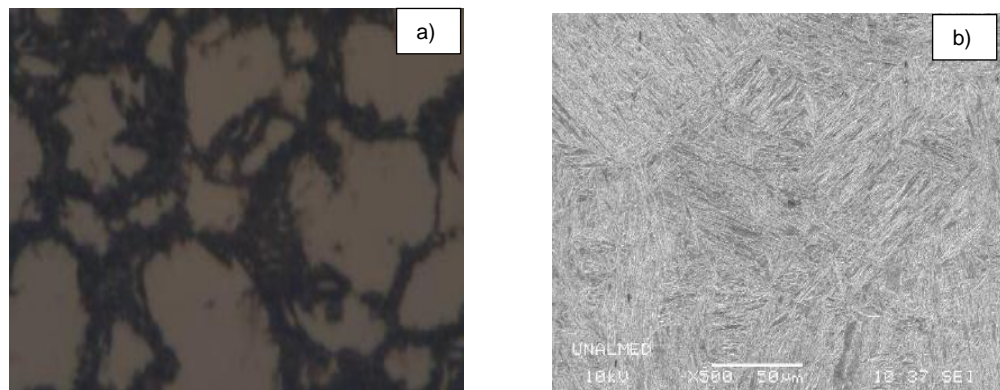
Fuente: GIC

- Etapa de purga: Se introdujeron las probetas, cerrando y manteniendo el horno apagado. Se inició un flujo de 0.5 MPa de nitrógeno gaseoso de alta pureza. Después de 15 minutos se encendió la bomba de vacío, generando una presión interna de 300 mbar. Luego se apagó la bomba de vacío durante 5 minutos y se mantuvo por 10 minutos más la presión de nitrógeno. Nuevamente se encendió por 5 minutos la bomba, en seguida se cerró la llave que conecta la bomba con el horno y se estableció una presión de 0.2 MPa de nitrógeno, la cual se mantuvo durante el tratamiento térmico.

- Nitruración gaseosa: Con esta atmosfera preestablecida, se elevó la temperatura del horno hasta 1030°C y se mantuvo constante durante 3 horas. Estas condiciones escogidas generan la mayor homogeneidad de la capa nitrurada <sup>[6]</sup>.

- Temple: Esta etapa del proceso se efectuó desde la temperatura de nitruración, con un enfriamiento rápido en aceite sintético para garantizar una estructura martensítica de acuerdo a condiciones de diseño del horno a operar.
- Revenido: Debido a los efectos térmicos del proceso de revenido <sup>[22]</sup>, se estableció la necesidad de emplear una temperatura baja con una atmosfera inerte, de acuerdo a las consideraciones para el tratamiento en biomateriales. Para este caso se empleó una temperatura de 204°C durante una hora, con atmosfera de Argón como gas protector <sup>[6]</sup>. En la figura 5 se aprecia la microestructura de las muestras de acero AISI 420 después del proceso de NGAT.

**Figura 5.** Microestructura de los Tratamientos Térmicos del acero AISI 420 (a) después del recocido, 100 aumentos. (b) después del NGAT, 500 aumentos.



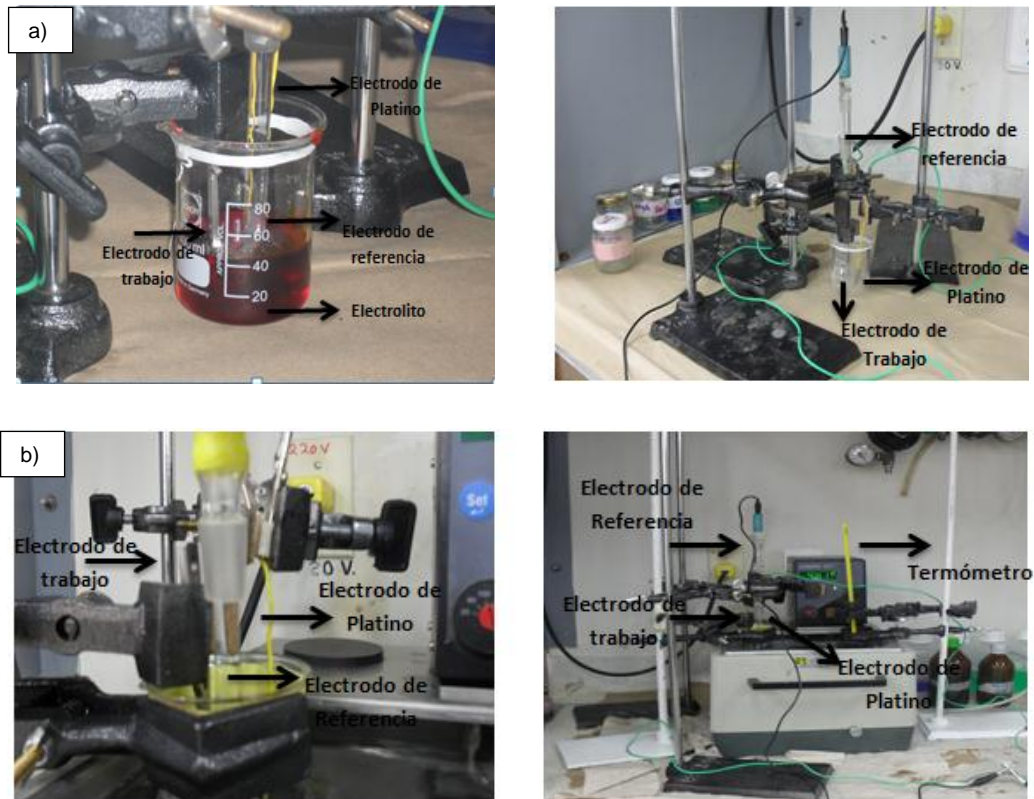
Fuente GIC

### c) Coloración Anódica por pulso triangular

Este método de coloración y protección de las muestras AISI 420 y ASTM F-138, se llevó a cabo por pulso alterno de corriente con una señal de onda triangular, utilizando un potenciostato/galvanostato GAMRY 600, siguiendo los parámetros

registrados en la tabla 6. Durante el proceso electrolítico se utilizó la muestra a anodizar como electrodo de trabajo, con un soporte del mismo material para ajustar la conexión eléctrica, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata 3M, sumergidos en una solución de 2,5M  $\text{CrO}_3$  + 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  <sup>[21]</sup> (figura 6).

**Figura 6.** Montaje de la Coloración Anódica por pulso triangular. (a) Acero ASTM F-138 (b) Acero AISI 420.



Fuente: Autores

Después de que las muestras fueron sometidas al proceso de coloración, se sumergieron en etanol, luego fueron lavadas con agua destilada y secadas.

**Tabla 2.** Condiciones de Operación de la Coloración por Pulso Alterno de Corriente.

	<b>AISI 420</b>	<b>ASTM F-138</b>
<b>Densidad Corriente (<math>i_{max.}</math>)[ mA/cm<sup>2</sup>]</b>	1,6	1,5
<b>Densidad Corriente (<math>i_{min.}</math>)[mA/cm<sup>2</sup>]</b>	-0,9	-0,5
<b>Longitud de Onda (<math>\tau</math>)[s]</b>	6	12
<b>Temperatura de Inmersión [°C]</b>	42	25
<b>Tiempo de Inmersión [min.]</b>	30	30

Fuente: GIC

### 3.2.2. Prueba de Inmersión

#### *a) Preparación Suero Ringer:*

Se utilizaron los parámetros estándar especificados dentro de la norma ASTM F-2129<sup>[18]</sup>, cuya composición se muestra en la tabla 3. Se mantuvo un pH de 7.4, mediante el uso del pH-metro de referencia, Methrom 7.4 pH Meter.

**Tabla 3.** Composición Suero Ringer

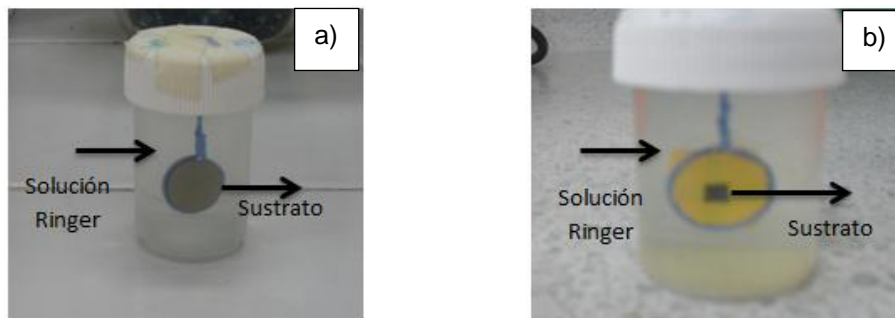
<b>COMPUESTOS</b>	<b>CANTIDAD (g/L)</b>
<b>NaCl</b>	8.6
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	0.33
<b>KCl</b>	0.3
<b>NaHCO<sub>3</sub></b>	1.35

Fuente: Norma ASTM F- 2129

### **b) Montaje y Ajuste**

Para el montaje de inmersión, se introdujeron las muestras coloreadas en recipientes plásticos que contenían solución Ringer (figura 7), cada una por separado para después ser llevadas al baño termostático, el cual permitió mantener el montaje a una temperatura semejante a la del cuerpo humano (37°C), durante un periodo de tiempo de 0 a 25 días.

**Figura 7.** Montaje de inmersión. (a) Acero ASTM F-138. (b) Acero AISI 420



Fuente: Autores

## **3.2.3. Evaluación y Caracterización de las Muestras Anodizadas**

### **3.2.3.1. Evaluación de Propiedades Electroquímicas:**

Las pruebas electroquímicas, se realizaron en una celda plana, con un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M, un electrodo auxiliar de grafito y un área de 0,385cm<sup>2</sup> de la muestra de trabajo, sumergidos en un electrolito Ringer con 7,4 pH. Los diferentes valores electroquímicos fueron recopilados por medio de un ordenador adicionado a un potencióstato/galvanostato GAMRY 600.

**a) Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Los parámetros de evaluación para cada tipo de acero fueron distintos, con el fin de caracterizar el comportamiento electroquímico de las interfases de electrolito/capa anodizada y capa anodizada/sustrato de una manera eficaz, como se muestra en la tabla 4. Las pruebas de EIS fueron realizadas en condiciones iniciales y a tiempos de inmersión de 5,10, 15, 20 y 25 días para los aceros AISI 420 nitruradas y ASTM F138 coloreados por pulso alterno.

**Tabla 4.** Condiciones de las pruebas de evaluación por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

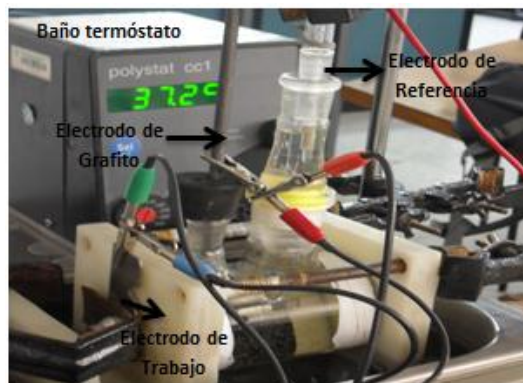
	<b>ASTM F-138</b>	<b>AISI 420</b>
<b>Frecuencia máxima [Hz]</b>	10000	50000
<b>Frecuencia mínima [Hz]</b>	0,05	0,01
<b>Amplitud de Voltaje [mV/ms]</b>	10	10

Fuente: Autores

**b) Polarización Potenciodinámica Cíclica**

Los ensayos de polarización Potenciodinámica cíclica se realizaron con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión por picado y su respectiva repasivación generada. Se llevaron a cabo teniendo en cuenta la norma ASTM F-2129<sup>[18]</sup>, con un tiempo de estabilización del sistema electroquímico a evaluar de una hora, utilizando como electrolito Ringer de pH 7,4 a una temperatura de 37°C, garantizada mediante un baño termostático, como se ilustra en la figura 8.

**Figura 8.** Montaje Polarización Potenciodinámica Cíclica



Fuente: Autores

Después de estabilizar el sistema y determinar el potencial de circuito abierto (*OCP*), se varió el potencial aplicado desde -1000mV hasta 2000mV, con una velocidad de 2,5 mV/s. Luego se disminuyó el potencial con la misma velocidad hasta alcanzar el potencial de -1000mV. La densidad de corriente registrada se limitó a 10mA/cm<sup>2</sup>.

### **3.2.3.2. Caracterización Morfológica y Fisicoquímica**

#### **a) Perfilometría**

La caracterización cualitativa de la rugosidad de las muestras AISI 420 y ASTM F-138 anodizadas, antes y después de la prueba de inmersión, se efectuó por medio de un microscopio óptico AXIO Imager.z1m, facilitado por el grupo de investigación de óptica y señales (GOTS), como se muestra en la figura 9, obteniendo imágenes topográficas y focalizadas de reconstrucción en 3D, empleando los programas Image J e Image Browser (WsxM 5.0).

**Figura 9.** Microscopio óptico AXIO Imager.z1m.



Fuente: Autores/Grupo GOTS.

### **b) Liberación Iones Metálicos**

Uno de los objetivos del estudio fue comprobar la tendencia a liberar iones metálicos en el electrolito utilizado para la prueba de inmersión, por el sustrato o por su capa anodizada en el caso de los ensayos sobre el acero ASTM F-138, durante tiempos de exposición de 1,15, y 25 días y en las muestras de acero AISI 420 con el fin de entender y/o discriminar el proceso corrosivo. Para el análisis se utilizó el equipo de absorción atómica, de referencia Thermo Electron Corporation, facilitado por la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander.

**Figura 10.** Equipo de Absorción Atómica.



Fuente: Autores.

### c) Caracterización cromática

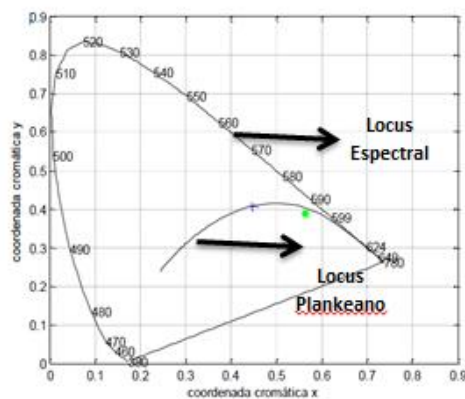
Debido a que la percepción del color es una impresión sensorial, la técnica de evaluación colorimétrica posibilita la interpretación de las medidas físicas, a través de procesos estandarizados y/o normalizados bajo la *Commission Internationale de l'Eclairage (CIE)*, lo que permite sacar conclusiones científicamente validadas sobre su percepción <sup>[15]</sup> <sup>[25]</sup>.

Para la evaluación de las capas de óxido depositadas por el método de pulso de corriente triangular en las diferentes muestras, se utilizó un espectrofotómetro USB4000 de *OCEAN OPTICS* acoplado con una esfera integradora que exhibe la geometría  $8^\circ/d$ , junto un iluminante de referencia tipo A y un observador estándar de  $2^\circ$  (*CIE* 1931), para así estimar los valores tristímulos, X, Y y Z, las coordenadas cromáticas “x – y”, y las coordenadas en el espacio *CIElab*  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$ ; para después representarlas gráficamente a través del diagrama de cromaticidad (figura 11.), donde se esquematiza el locus plankeano y el locus espectral. En el primero se encuentran ubicadas las coordenadas cromáticas de todas las fuentes de luz de la *CIE* denominadas iluminantes, y en la segunda, se ubican todas las longitudes de onda características de un espectro visible, las

cuales se complementan con las gráficas de reflectancia normalizada, para determinar la longitud de onda dominante de cualquier coordenada cromática ubicada en este espacio.

El equipo usado y servicio prestado para el desarrollo de las pruebas, se dio gracias a la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander (figura 11).

**Figura 11.** Desarrollo de las pruebas de colorimetría (a) Diagrama de Cromaticidad. (b) Montaje realizado.



(a)



(b)

Fuente: Autores.

#### **d) Microscopia Electrónica de Barrido de Campo de Emisión (FESEM)**

Las muestras fueron caracterizadas de forma transversal y longitudinal mediante analisis morfologicos, tanto de la capa anodizada, como del sustrato, haciendo uso de la tecnica (FESEM). El servicio de microscopia fue prestado por el Grupo de Investigacion en Optica y Tratamientos de Señales, con el equipo de referencia, QUANTA FEG 650.

**Figura 12.** Microscopio Electrónico de Barrido de Campo de Emisión (FESEM)

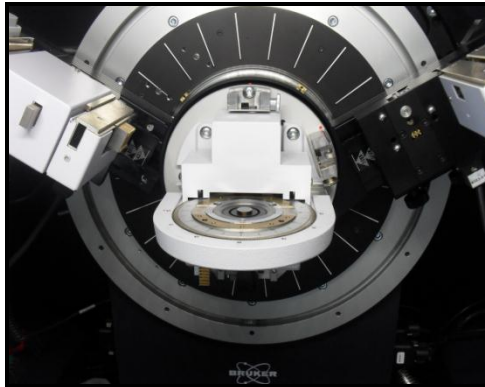


Fuente: UIS

**e) Difracción de Rayos X**

La composición de la capa de óxido generadas por el método electrolítico desarrollado, fue estudiada por medio de la técnica de rayos X utilizando un barrido de ángulo  $2\theta$  desde  $10^\circ$  hasta  $90^\circ$ , para así obtener la adecuada interferencia de la señal producida por el sustrato y el recubrimiento, obteniendo los picos característicos de los óxidos superficiales de las muestras analizadas. Adicionalmente, una muestra de la capa espontánea generada sobre la superficie de los aceros AISI 420 coloreados durante el tiempo de inmersión, fue tomada y luego pulverizada hasta un tamaño de partícula de  $38\ \mu\text{m}$ , emitiendo la DRX en un ángulo  $2\theta$  de  $2-70^\circ$ . Se utilizó para el desarrollo de la prueba los servicios de DRX de la Universidad Industrial de Santander, con un equipo de referencia *Bruker modelo D8 advance* con geometría Da Vinci (figura 13).

**Figura 13.** Difractómetro de Rayos x Bruker modelo D8 advance



Fuente: Autores

## **4. ANÁLISIS Y PRESENTACIÓN DE RESULTADOS**

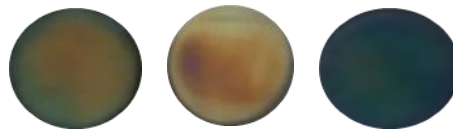
### **4.1. COLORACIÓN DE ACEROS INOXIDABLES**

En general, las especificaciones teóricas de las variables del proceso de coloración para el acero ASTM F138 <sup>[21]</sup>, presentaron alta reproductibilidad (casi 100%), de tal manera que se resolvió tomar los parámetros para picos catódicos de 950 a 1050 mV vs Ag/AgCl que corresponde a tonalidades doradas, según la teoría <sup>[12]</sup>.

De otro modo, los requerimientos principales para realizar la coloración de los Aceros AISI 420 sobre superficies nitruradas a altas temperaturas, fueron modificadas de experiencias anteriores y teoría aplicada tan solo a aceros austeníticos, para poder encontrar mayor reproductibilidad y estabilidad de las capas anódicas, por lo cual se alteraron la longitud de onda ( $\lambda$ ) del pulso alterno de 12 a 6s, el acabado pre-anodizado a una superficie de mayor rugosidad de lija #1200 para mejor anclaje de la capa en los primeros ciclos del proceso. En la

figura 14 se aprecia los acabados inestables para las condiciones teóricas <sup>[21]</sup>. Las demás variantes del proceso se mantuvieron a pesar de una reproductibilidad del 60%.

**Figura 14.** Fotografías de muestras acabados inestables acero AISI 420.



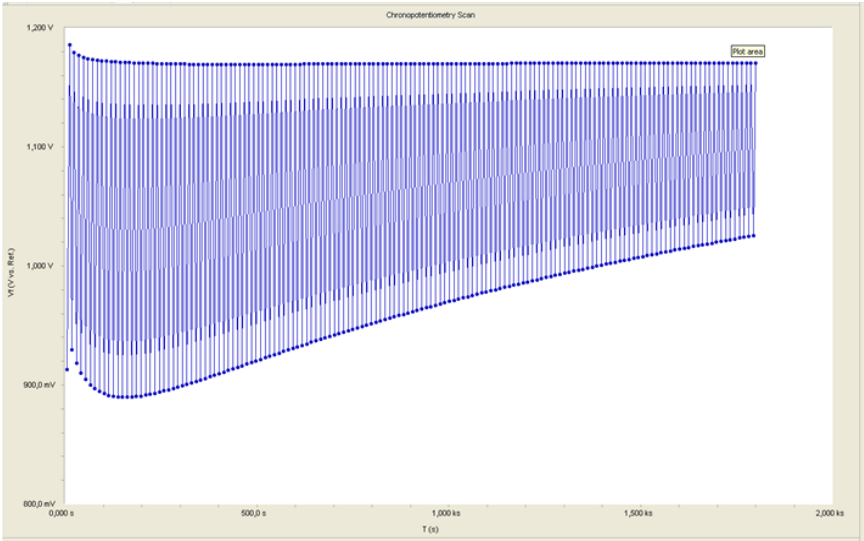
Fuente: Autores.

#### 4.1.1. Curvas voltaje tiempo

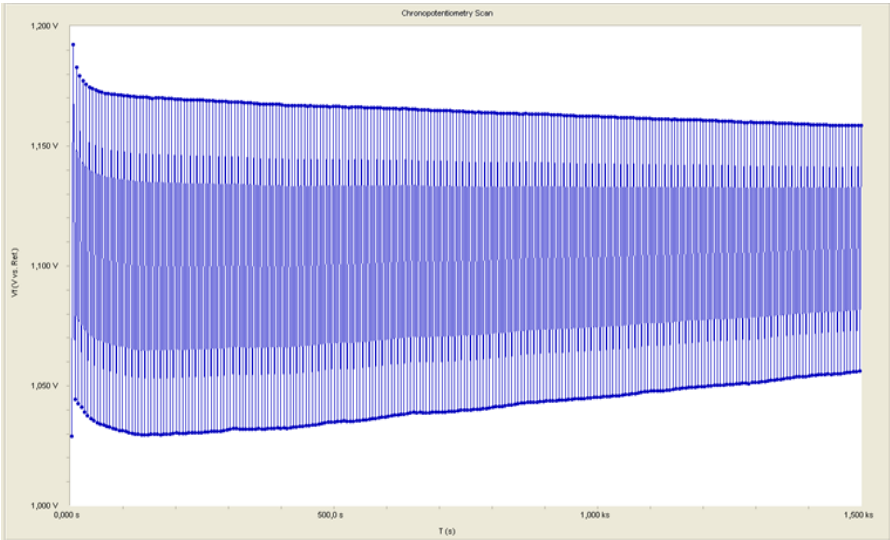
El comportamiento que se ajusta a las curvas de coloración por pulso triangular alterno de corriente, es equivalente para los dos tipos de aceros empleados en la investigación, ASTM F-138 y AISI 420 como se aprecia en las figura 15.

Los potenciales que se observan se pueden dividir en dos sistemas específicos, el sistema sin amplia variabilidad de los mayores potenciales que corresponde al proceso anódico con valores regulares de 1180 mV vs Ag/AgCl y por otro lado el potencial del proceso catódico, que varía con el número de ciclos, la temperatura del proceso y el tipo de acero inoxidable como electrodo de trabajo, disminuyendo constantemente la electrolisis del proceso catódico y representado como el pico de potencial catódico  $E_{cp}$ . Estos picos catódicos aumentan a valores cada vez más nobles con el incremento del número de ciclos, pero como se aprecian para las figuras 15a y 15b, hay un notorio cambio de pendiente representativo en 3 diferentes etapas del proceso electrolítico catódico <sup>[12]</sup>.

**Figura 15.** Curvas de coloración por pulso triangular alterno de corriente (a) Acero ASTM F-138. (b) Acero AISI 420.



(a)

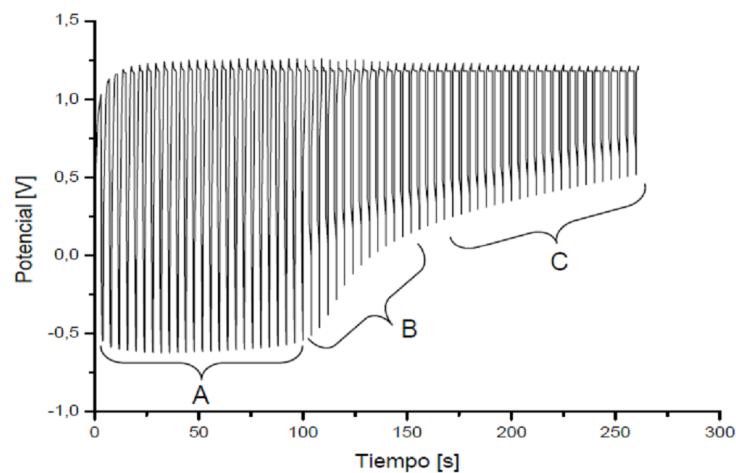


(b)

Fuente: Autores

Para un análisis más específico, se correlaciona las distintas etapas para la figura 15a, correspondiente a la coloración anódica del acero ASTM F138 a 30min, con la figura 16. En la primera etapa, se lleva a cabo la estabilización del sistema y por lo tanto el  $E_{cp}$  incrementa lentamente con el aumento de ciclos hasta un potencial aproximado de 870 mV, luego aumenta rápidamente la pendiente de la curva en la etapa 2 hasta potenciales de 920 mV. En la etapa I y II no se lleva a cabo ningún proceso de coloración, es por esto de gran importancia industrialmente, disminuir el número de ciclos hasta llegar a la etapa III del proceso, principalmente en el acero AISI 420 nitrurado que no alcanza la etapa de coloración a temperatura ambiente, siendo necesario aplicar un  $\Delta G$  proporcional o mayor a  $42^{\circ}\text{C}$  [21].

**Figura 16.** Etapas del proceso de coloración ACE.



Fuente: DIÁZ, 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).

Por último la etapa III, tiene una menor pendiente en relación a la etapa 2. Es en esta etapa donde la coloración varía de azul, azul dorado, dorado, púrpura y

verde<sup>[12]</sup>. Es necesario aclarar que las pendientes de los potenciales de picos catódicos se suavizan a temperaturas bajas, dificultando así obtener un color estable y reproducible con un determinado  $E_{cp}$ , pero para aplicaciones industriales a temperaturas altas, son económicamente no viables<sup>[16]</sup>.

## **4.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS**

Al culminar la etapa de preparación de muestras de los aceros AISI 420 y ASTM F-138, obteniendo uniformidad y estabilidad iniciales de las capas anódicas, producidas por el método de pulso alterno de corriente, se procedió a examinar el posible uso como biomaterial mediante la caracterización por los distintos ensayos fisicoquímicos y así tratar de dar una respuesta coherente a las inquietudes de la industria biomédica.

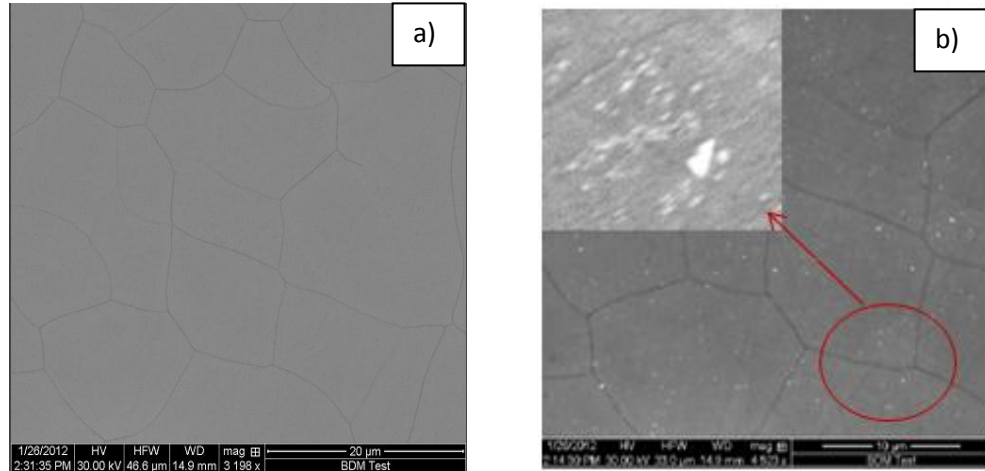
### **4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido de Campo de Emisión (FESEM)**

Los análisis de FESEM se desarrollaron para las muestras de acero AISI 420 y ASTM F-138 durante los 0, 15 y 25 días de inmersión; así como un análisis superficial del corte transversal de las capas anodizadas, especialmente, en las muestras extraídas en los tiempos iniciales. En el análisis químico se utilizaron durante el progreso de la prueba dos tipos de detectores, electrones primarios para observar diferencias en morfologías y electrones secundarios o retrodispersados, para percibir compuestos con diferente número atómico.

Se observa en la figura 17a, la microestructura granular de la austenita con un tamaño de grano bastante heterogéneo en muestras coloreadas de acero ASTM F-138 revelados por la solución de anodizado<sup>[21]</sup>, en la cual, a medida que el tiempo de inmersión se incrementó, aparecen pequeñas zonas con coloraciones

claras y brillantes; ej. La superficie mostrada en la figura 17b. Este fenómeno se debe a sales precipitadas sobre la capa de óxidos provenientes del electrolito de inmersión.

**Figura 17.** Microestructura (FESEM) longitudinal. Acero ASTM F-138. (a) día cero de inmersión, 3194 aumentos. (b) día 25 de inmersión, 2959 aumentos.



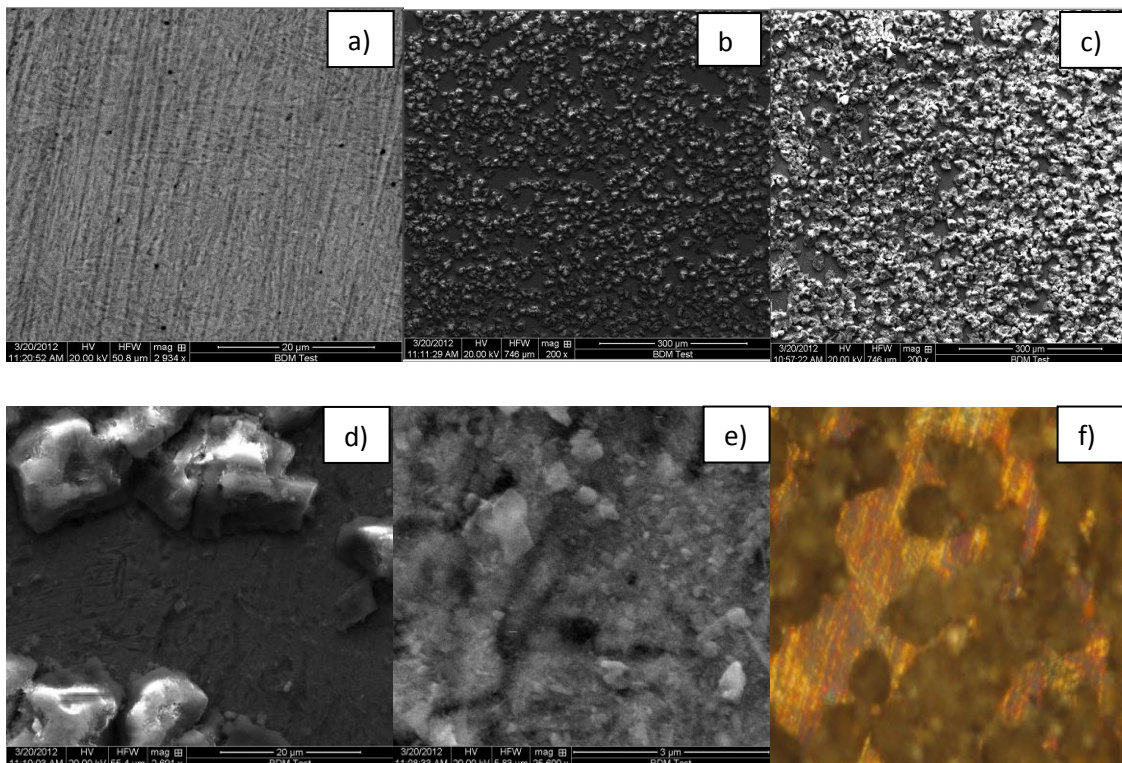
Fuente: Autores.

En las micrografías del acero AISI 420 anodizado (figura 18a), se distinguen múltiples rayas orientadas del lijado, además de una amplia porosidad inducida en el proceso de coloración por pulso alterno de corriente, con un ordenamiento lineal y de orientación aleatoria sobre la capa anodizada [16].

Para las figuras 18b y 18c, se observa un crecimiento progresivo sobre la capa formada electroquímicamente de un compuesto espontáneo no conductor depositado con el tiempo de inmersión, probablemente producido por la interacción del sistema con los cloruros presentes en el electrolito (suero Ringer). En las figuras 18d y 18e, se muestra el crecimiento del compuesto espontáneo depositado en forma localizada, en medio de los picos ya formados particularmente en sitios que contienen defectos superficiales de la capa anodizada, lo cual no afecta, el espesor regular del anodizado ni deteriora su coloración típica (figura 18f).

Los cambios observados en las muestras de los aceros AISI 420 con tratamiento electrolítico a los diferentes tiempos de inmersión, se deben a reacciones de iones de Fe que difunden desde el interior del sustrato, formando tanto óxidos como oxi-hidróxidos espontáneos de Fe(III) sobre la superficie anodizada, dependiendo del área superficial de exposición, defectos de la película anódica y la movilidad de iones oxidantes desde el electrolito hasta la superficie de la interfase electrolito-capa anodizada.

**Figura 18.** Micrografía FESEM acero AISI 420. (a) Anodizada, 2934 aumentos. (b), (c) 15 y 25 días de inmersión, 200 aumentos. (d), (e) 15 días de inmersión, 2600 aumentos y 25600 aumentos (f) microscopia óptica 400 aumentos, 15 días inmersión.



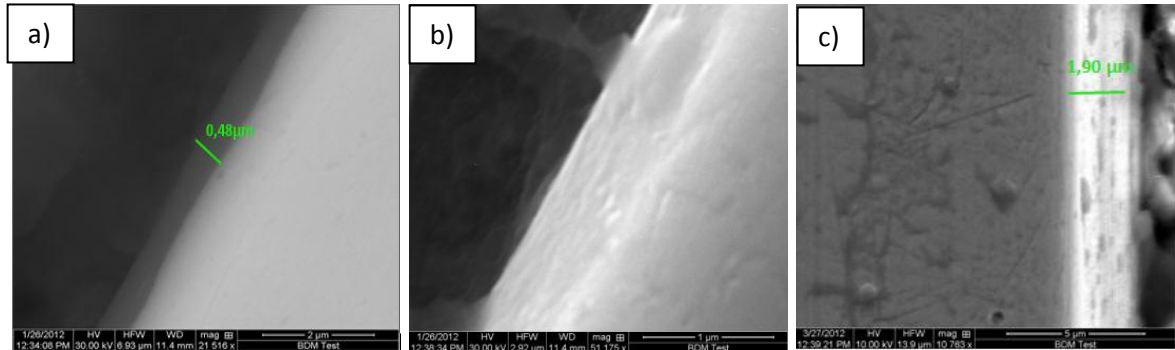
Fuente: Autores.

Los espesores obtenidos en las películas anodizadas (figura 19), se pueden apreciar, por la técnica de electrones primarios empleada en la caracterización del acero AISI 420, y de electrones retrodispersados para el acero ASTM F-138. En las figuras 19a y 19c, se muestra la diferencia del espesor de la capa coloreada de los dos aceros; siendo el acero AISI 420 el de mayor espesor (1,90  $\mu\text{m}$ ) y de 0,48  $\mu\text{m}$  el espesor de la capa del acero ASTM F-138.

Sin embargo, es de suponer que la capa más gruesa del acero AISI 420, se produce por la baja adherencia e inestabilidad en los primeros ciclos de pulso alterno de corriente, así como a las propiedades intrínsecas del acero martensítico AISI 420 nitrurado que posee un mayor ordenamiento volumétrico, factor que impide el normal crecimiento de la capa anodizada en sus primeros ciclos de anclaje en comparación con las muestras austeníticas, pero que posteriormente promueve el crecimiento de capas a partir de un frente planar con gran defectología volumétrica, de forma sub-superficial y superficial, con una baja compactación.

La formación anódica en el proceso de pulso alterno de corriente para el acero ASTM F138, como se aprecia en la figura 19b, se da en forma de capas que se distribuyen continuamente a medida que aumentan los ciclos, pero a diferencia del acero AISI 420, se realiza de forma compacta.

**Figura 19.** Micrografías FESEM transversal, espesor de la capa anodizada. (a) ASTM F-138, 21516 aumentos. (b) ASTM F -138, 21516 aumentos. (c) AISI 420, 10763 aumentos.



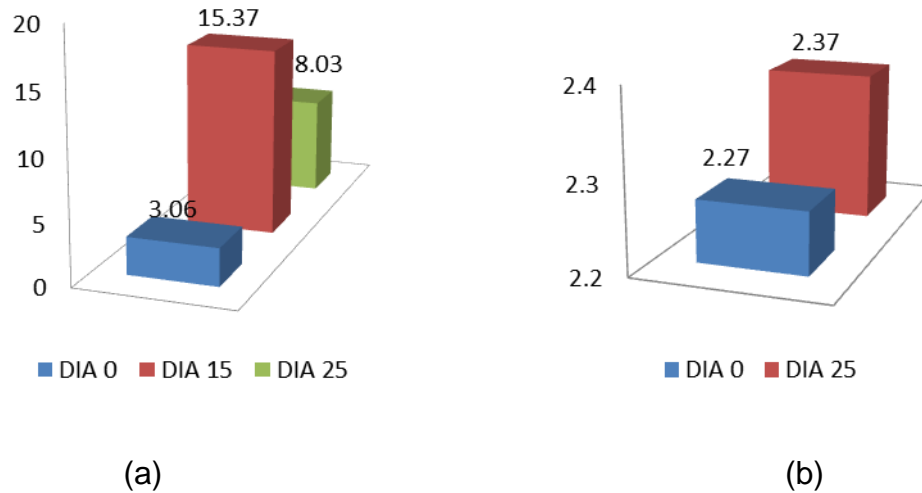
Fuente : Autores

#### 4.2.2. Perfilometría Óptica y Análisis de Rugosidad

El uso de esta técnica permitió determinar parámetros de rugosidad de amplitud (describe la altura de la rugosidad) sobre superficies con texturas muy variables (desde superficies muy rugosas hasta superficies pulidas), barriendo la muestra verticalmente por etapas.

La altura de la superficie en cada punto se obtiene detectando la posición del valor máximo de la respuesta axial. Debido a que solamente se iluminan a la vez uno o unos pocos puntos de la superficie, es necesario efectuar un barrido en el plano con el fin de construir la respuesta axial, es decir, la imagen confocal en cada etapa vertical para todos los puntos contenidos dentro del campo de visión del objetivo utilizado <sup>[27]</sup>. Las imágenes de dimensionamiento en 3D y el valor de la altura de la rugosidad, se obtienen con la superposición de los planos superficiales tomados. Es necesario conocer, que este método óptico para medir rugosidad puede presentar fallas en sus valores medidos por la influencia de la inclinación de las superficies y la baja reflectividad <sup>[26]</sup>.

**Figura 20.** Variación de rugosidad ( $\mu\text{m}$ ) vs el tiempo de inmersión. (a) acero AISI 420. (b) ASTM F-138.



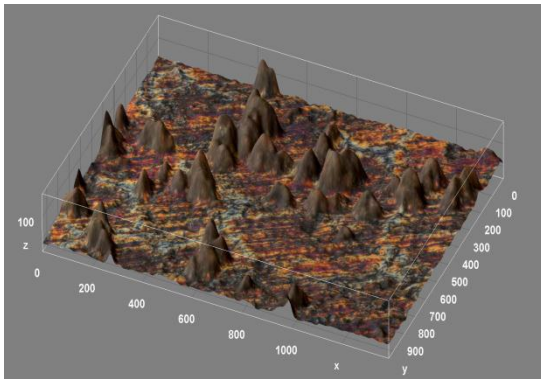
Fuente: Autores.

La rugosidad tomada de las muestras de acero AISI 420 coloreadas y evaluadas en los tiempos 0, 15 y 25 de inmersión, se observan en la figura 20a, en la cual se aprecia un aumento de rugosidad considerable en las tomadas a los 15 y los 25 días, en comparación a los valores de rugosidad tomados de las muestras anodizadas iniciales. Se observa la formación de un óxido espontáneo creciendo en forma de picos localizados (figura 21a), que no afecta la coloración del recubrimiento; Sin embargo, con el tiempo de inmersión (figura 21b), la formación del óxido se acentúa sobre el contorno superficial, perdiendo la tonalidad característica de la capa coloreada. Adicionalmente, los picos localizados se conforman como una cadena de óxido, con una rugosidad que depende de la degradación de los picos hacia el electrolito.

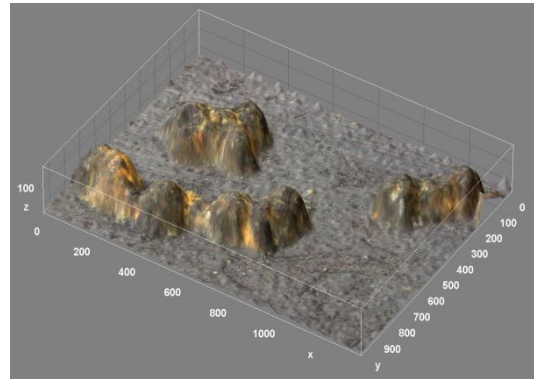
Las muestras de acero ASTM F-138 coloreadas a 0 y 25 días de inmersión, mantienen valores de 2,27 y 2,37  $\mu\text{m}$  respectivamente, muy similares, pero de

baja confiabilidad por la inclinación que se realizó para el enfoque correcto de este tipo de muestras con rugosidad muy baja. La reconstrucción en 3D (figura 21c y 21d), muestra la perspectiva general de una matriz verdosa recubierta en la mayoría de la superficie por leves picos amarillo-rojizos

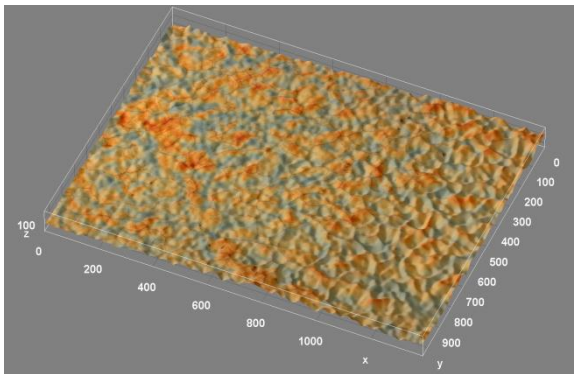
**Figura 21.** Reconstrucción 3D para el acero AISI 420 anodizado. (a) 15 días de inmersión (b) 25 días de inmersión. Acero ASTM F-138. (c) 15 días de inmersión. (d) 25 días de inmersión.



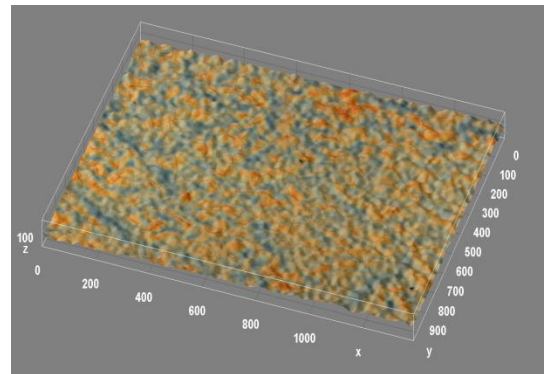
(a)



(b)



(c)



(d)

Fuente: Autores.

### 4.2.3. Determinación cromática

Siguiendo los objetivos del proyecto, hacía la caracterización de la capa de óxido formada sobre la superficie de los dos tipos de aceros usados, el análisis de colorimetría permitió cuantificar y evaluar el color alcanzado por cada muestra a través de parámetros de coordenadas en el espacio CIELAB, entre las que se encuentran: claridad o brillo ( $L^*$ ), longitud de onda promedio ( $\lambda$ ) y la desviaciones del punto acromático correspondiente a la “Claridad” ( $a^*$  y  $b^*$ ). Los últimos parámetros definen la tonalidad percibida con respecto a un iluminante y observador determinados de la siguiente manera, hacia el rojo si  $a^* > 0$ , hacia el verde si  $a^* < 0$ ; hacia el amarillo si  $b^* > 0$ , hacia el azul si  $b^* < 0$  <sup>[15]</sup>; complementados con las longitudes de onda mínima y máxima, generadas por la interferencia del haz proyectado sobre la capa anodizada y posteriormente sobre el sustrato, utilizadas en diferentes estudios para determinar un valor promedio del espesor de la capa de forma rápida y no-destructiva <sup>[11]</sup>.

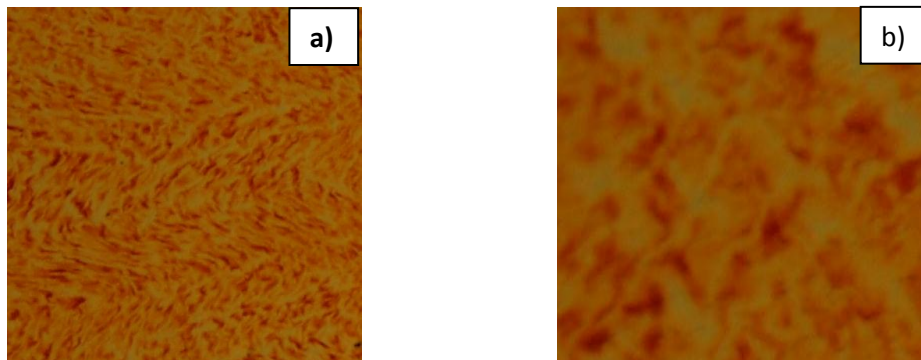
Las muestras de acero ASTM F-138, fueron evaluadas con un estado posterior a la inmersión de 0, 15 y 25 días. Se puede observar en los parámetros correspondientes  $a^*$  y  $b^*$  (tabla 5), valores muy similares y por encima de cero, lo que indica, que el color de la capa anodizada se encuentra entre rojo-amarillo (figura 22). Se aprecia que  $L^*$  tiene una mayor variabilidad, debido principalmente al control de la formación del espesor dado por los picos de potencial catódico, al ser un proceso dinámico que se constituye por la deposición de capas de óxido en dos etapas por ciclo, generando que el contorno superficial final de las muestras anodizadas sea distinto; aunque un aumento de la generación de precipitados sobre las capas anodizadas con el incremento del tiempo de inmersión, no altera la coloración pero genera una transmisión de luz difusa con haces divergentes.

**Tabla 5.** Coordenadas CIELAB y longitud de onda promedio para el acero ASTM F-138

Valoración Visual	Valoración Colorimétrica
Dorado Día 0 de inmersión Muestra (a)	$L^* = 37.64$ $a^* = 21.16$ $b^* = 20.25$ $\lambda = 578.09$
Dorado Día 15 de inmersión Muestra (b)	$L^* = 51.18$ $a^* = 21.50$ $b^* = 38.82$ $\lambda = 566.11$
Dorado Día 25 de inmersión Muestra (c)	$L^* = 37.64$ $a^* = 21.64$ $b^* = 25.47$ $\lambda = 562.56$

Fuente: Autores.

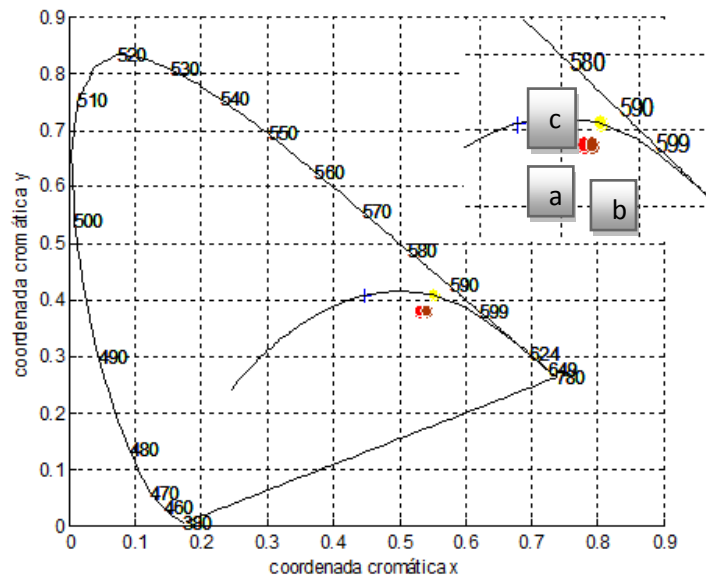
**Figura 22.** Fotografías microscopio optico Olympus. Acero ASTM F-138 anodizado sin inmersión (a) 100 aumentos. (b) 400 aumentos.



Fuente: Autores

La longitud de onda promedio para las 3 muestras fue muy similar (figura 23), en el rango entre 565 a 580 nm., correspondientes a la frecuencia monocromática del amarillo, que con el brillo característico, le dan una apariencia dorada.

**Figura 23.** Coordenadas cromáticas Aceros ASTM F 138.



Fuente: Autores/GOTS.

En relación al acero AISI 420, se presentó una dificultad de estudiar los cambios colorimétricos de la capa anodizada durante el tiempo de inmersión, por la formación espontánea de una capa de óxido/oxi-hidróxido adherente e irregular que impide el contacto directo entre la superficie a analizar y el espectrofotómetro. Por tanto, las coordenadas CIELAB, se utilizaron para diferenciar y relacionar los dos procesos de coloración que se presentaban con mayor frecuencia, a 20 minutos (muestra 1) y a 30 minutos (muestra 2 y 3).

Tal como se aprecia en la tabla 6 las coordenadas CIELAB  $a^*$  y  $b^*$  corresponden a un color entre rojo-azul (figura 24), con una notable diferencia para la muestra 1, generada por una tonalidad opaca y coordenadas similares al estándar oscuro utilizado para las mediciones que corresponden a una longitud de onda promedio de 464 nm (azul). Por otro lado, una caracterización por longitud de onda promedio para las muestras 2 y 3, no se pudo llevar a cabo, puesto que la proyección recae en la línea de los purpuras, zona en donde concuerdan los

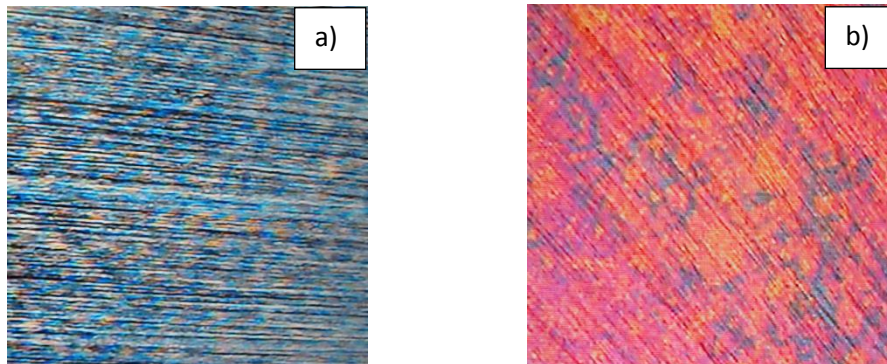
componentes frecuenciales rojo y violeta, generando el color no espectral purpura (figura 25) <sup>[28]</sup>.

**Tabla 6.** Coordenadas CIELAB y longitud de onda promedio para los aceros AISI 420 anodizados.

Valoración Visual	Valoración Colorimétrica
Azul Figura 24 (a)	$L^* = 0.12$ $a^* = 0.72$ $b^* = -9.07$ $\lambda_1 = 467.99$
Morada Figura 25 (b)	$L^* = 3.707$ $a^* = 12.337$ $b^* = -49.613$
Morada Figura 25 (b)	$L^* = 4.566$ $a^* = 20.391$ $b^* = -43.785$

Fuente: Autores.

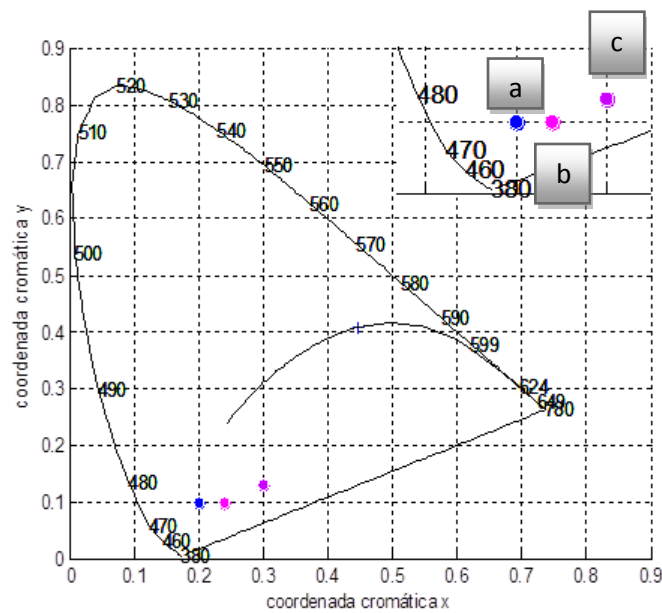
**Figura 24.** Fotografías microscopio optico Olympus. Acero AISI 420 anodizado, 40 aumentos.(a) Muestra azul .(b) Muestras moradas.



Fuente: Autores.

El brillo ( $L^*$ ) para este tipo de acero coloreado es muy inferior comparado con los valores de las muestras de acero ASTM F-138 sin inmersión, debido a que la condición de rugosidad es mucho mayor (apartado 4.2.1)

**Figura 25.** Coordenadas cromáticas Aceros AISI 420 anodizados.

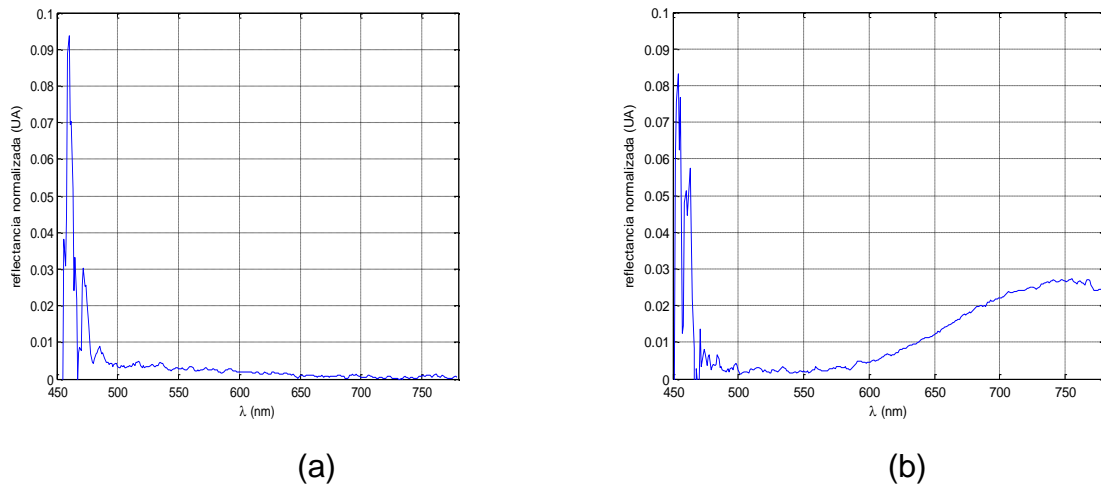


Fuente: Autores/GOTS.

La caracterización cuantitativa del espesor de las muestras coloreadas por pulso alterno de corriente por medio de las longitudes de onda mínima y máxima, no se realizó de forma exitosa, debido al ruido presente entre longitudes de onda menores a 450 nm al utilizar luz visible como fuente para la medición de reflectancia, siendo estas ubicaciones donde recae generalmente las longitudes de onda mínima <sup>[29]</sup>. Sin embargo, al observar las curvas de reflectancia normalizadas de las muestras 1 y 2 del acero AISI 420 (figura 26), se aprecia mayor irregularidad del espectro de la muestra 1, no presentándose valles o crestas típicos de componentes de reflectancia de capas anodizadas a diferencia

de la muestra 2. Esto indica de forma cualitativa, el bajo espesor para este tipo de muestras, puesto que para un análisis diferencial de ondas de reflectancia de luz, se necesita un lapso de tiempo dado por el espaciamiento entre distintas interfases con igual medio de propagación, que al ser muy bajo, genera un fenómeno de interferencia, convirtiendo el ciclo percibido del espectro visible en una señal lineal invariable con en el cambio de la longitud de onda. De acuerdo a la apreciación general del color de las muestras 1, 2 y 3 correspondientes al acero AISI 420 con coloración púrpura, se determinó que este fue el más estable y con una mayor proyección de uso, siendo necesario evaluarlo para confirmar la estabilidad de la capa anodizada.

**Figura 26.** Espectros de reflectancia normalizada para el acero AISI 420 anodizado. (a) Muestra 1. (b) Muestra 2.



Fuente: Autores

#### 4.2.4 Liberación de Iones Metálicos

El estudio de los diferentes biomateriales metálicos conlleva a realizar un trabajo exhaustivo, relacionado con la cuantificación de iones metálicos en posible contacto con organismos celulares. Es este caso de primordial importancia debido

a altas probabilidades de registro de iones Ni y Cr por métodos similares de coloración de aceros inoxidables <sup>[16]</sup>.

Los ensayos se enfocaron en el acero ASTM F138, particularmente a los iones de Ni y Cr, debido a los críticos efectos especialmente del Ni cuando la degradación supera los 20 ppb por semana <sup>[30]</sup>, por lo cual, la caracterización mediante espectroscopia de absorción atómica con uso de llama oxidante y fuente monocromática, se utilizó con el fin cuantitativo de establecer una degradación crítica por encima de 0,10 ppm (límite inferior de medición del equipo) o una caracterización cualitativa por debajo de este rango. En la tabla 7 se aprecian las cantidades de Cr y Ni respecto al blanco referencial de solución Ringer utilizado para la inmersión de las probetas de los dos tipos de aceros estudiados.

**Tabla 7.** Liberación de iones Cr y Ni en solución Ringer, en función de los días de inmersión de los aceros ASTM F138 anodizados.

<b>Tiempo de inmersión [Días]</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>15</b>	<b>25</b>
<b>Concentración de Cr [ppm]</b>	0	0,010	0,019	0,029
<b>Concentración de Ni [ppm]</b>	0	0,002	0,020	0,013

Fuente: Autores.

Según la tabla 7, los valores se encuentran en rangos de apreciación cualitativa, por lo cual, solo se puede estipular la hipótesis de una difusión iónica de Ni desde el sustrato hacia electrolito y en el caso de Cr, dicha difusión se posibilita, tanto desde el sustrato como de la capa formada por pulso alterno de corriente, llevando a que no se descarte la determinación de la liberación de iones por el cálculo de la velocidad de degradación y consecuentemente a que no se descarte este sustrato recubierto como bio-implante

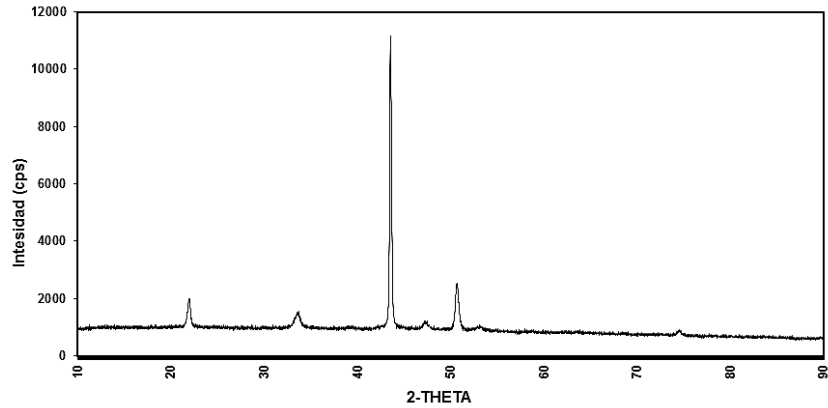
En el caso específico del acero AISI 420 anodizado, por tener una alta oxidación generalizada sobre la capa anódica sin una apreciable división de dicha capa y pérdida de la tonalidad inicial para tiempo de inmersión igual o menor a 15 días, se decidió analizar tan solo las alícuotas correspondientes a 25 días de inmersión y así correlacionar los resultados con la evaluación similar del acero ASTM F138 para aportar el estado de valor orientado hacia la migración de iones Fe como únicos formadores de la capa espontánea. Un valor de Cr de 0,030 ppm tomado de las alícuotas de 25 días de inmersión fue el único valor confiable para las muestras de acero AISI 420 anodizadas.

#### **4.2.5. Difracción de Rayos X (DRX)**

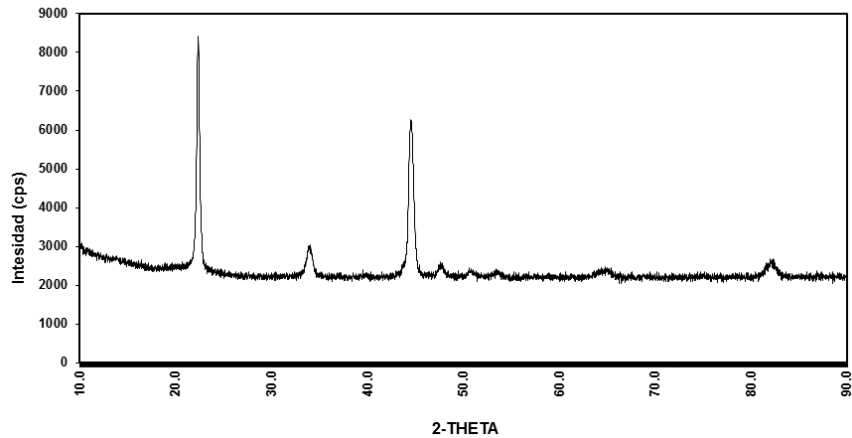
El estudio mediante rayos x, es una herramienta para investigar las capas finas y recubrimientos mediante ángulos de incidencia muy precisos, en el cual pueden distinguirse las composiciones elementales del sustrato y a la vez distinguir los revestimientos que se realizan sobre el mismo. En casos especificados, con estructuras totalmente cristalinas, se pueden realizar perfiles de profundidad en función de la composición <sup>[15]</sup>.

Para el caso de estudio, se realizó un análisis de las principales asociaciones elementales del sustrato y a su vez de la capa anodizada, para generar una posterior caracterización del recubrimiento, conjunta con los demás análisis realizados.

**Figura 27.** Difractogramas aceros inoxidables anodizados. (a) ASTM F- 138. (b) AISI 420.



(a)



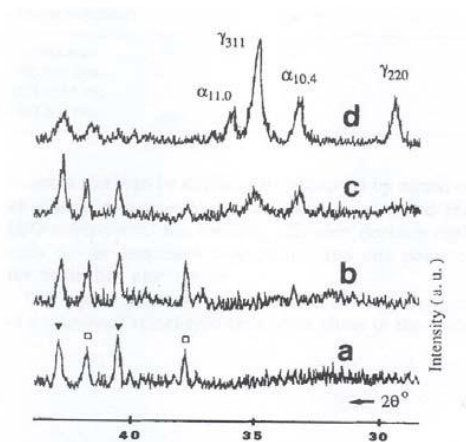
(b)

Fuente: Autores/DRX

En el difractograma de la figura 27 a, se presenta el resultado característico para las muestras coloreadas de acero inoxidable ASTM F138, para un acero de estructura austenítica <sup>[16]</sup>. De acuerdo a los ángulos de difracción y las intensidades relativas, no se genera una notable interferencia en el transcurso del barrido  $2\theta$ , específico de un cambio de índice de emisión electromagnético de recubrimientos cristalinos, por lo que tampoco se determinan picos referentes a

óxidos de la capa anodizada. Hecho por el cual se asume de forma experimental la presencia de una combinación amorfa de óxidos de cromo en la capa anodizada, lo cual concuerda con la información publicada <sup>[31]</sup>, en la cual se afirma que la capa formada por un método de coloración similar, no es detectada por difracción de rayos x, a menos que se realice un tratamiento térmico de cristalización de los óxidos presentes, entre temperaturas de 573-973, 1073 o 1223 k, que generan distintas fases cristalinas de óxido de cromo, pero solo a mayores temperaturas se detectan de forma cuantitativa. Los difractogramas teóricos, en los que se representa los tratamientos y la temperatura que se deben alcanzar para apreciar la capa de óxido de cromo, se observan en la figura 28.

**Figura 28.** Difractogramas teóricos de Acero Inoxidable Austenítico. (a) Material sin anodizar. (b) Material anodizado a temperatura ambiente. (c) Material anodizado tratado a una temperatura 1073 K. (d) Material anodizado tratado a una temperatura 1223 K.

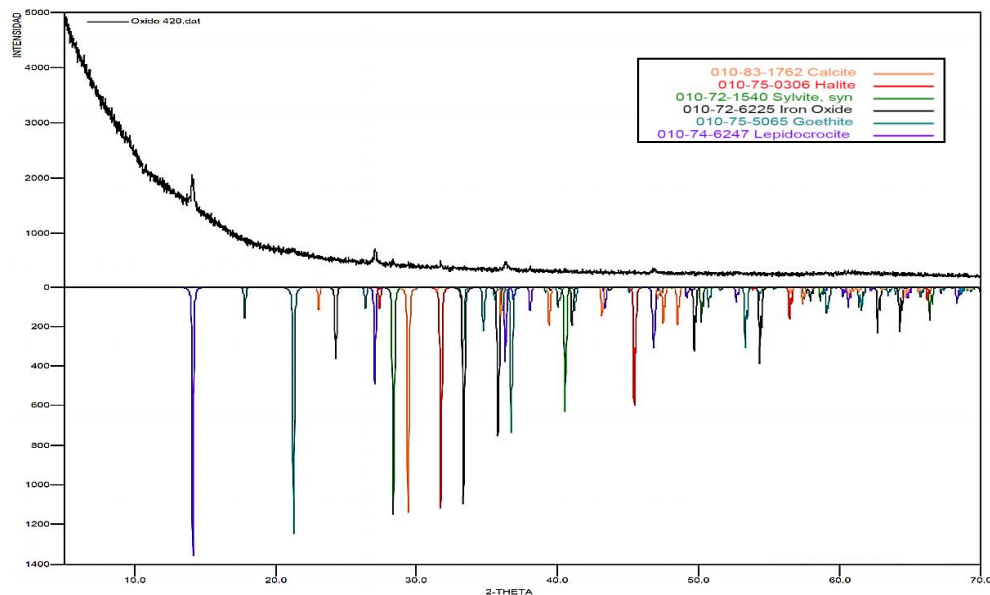


Fuente: CARMEZIM, M.J.; CARVAHLO, F.H.; FIGUEIREDO, M.O. Improving the passivating efficiency of conversion films on stainless steel by thermal treatment. *Thin Solid Films*. Vol.258, 1995, p.194-197.

Las muestras coloreadas de acero AISI 420 se representan en el difractograma de la figura 27 b, en la cual, se observa los picos característicos de la fase austenita y

$\text{Fe}_3\text{N}$ , además de la modificación cristalina martensita [32]. Lo cual confirma una estructura amorfa en la capa anodizada, por la emisión únicamente del sustrato. Se observa una mayor intensidad emitida producto de una estructura poco compacta, en relación al difractograma de la Figura 27a.

**Figura 29.** Difractograma del compuesto espontáneo liberado en solución Ringer, desde las muestras de acero AISI 420 anodizadas con 25 días de inmersión.



Fuente: Autores/DRX.

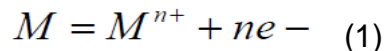
La capa espontánea generada por contacto del acero AISI 420 coloreado con el electrolito Ringer durante 25 días de inmersión, se caracterizó debido al desprendimiento de dicho compuesto con el transcurso del tiempo de inmersión hacia el electrolito. En la figura 29 se observa la emisión de rayos-x percibida de los polvos de las muestras tomadas, en la cual se observa la presencia de Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Goetita y Lepidocrocita ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), lo cual concuerda con los apartados anteriores, además se observa las sales provenientes del electrolito,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  y  $\text{CaCO}_3$ , que están en contacto directo con la capa anodizada

inicialmente y se depositan con el tiempo de inmersión en la capa espontánea producida.

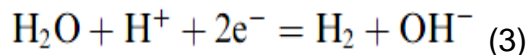
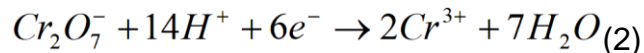
#### 4.2.6. Mecanismo de crecimiento de la capa anodizada.

El proceso de coloración por pulso triangular alterno para los dos tipos de aceros utilizados, se constituye de dos sistemas electrolíticos marcados para cada ciclo, los cuales con ayuda de la caracterización fisicoquímica realizada y la bibliografía consultada <sup>[8][9]</sup>, se determina de la siguiente manera:

Al efectuarse el proceso con densidad de corriente positiva, el electrodo de trabajo se comporta como ánodo, oxidando los principales elementos metálicos Ni, Cr y Fe, como se muestra en la reacción (1):



Por otra parte, al invertir la polaridad, el acero a anodizar pasa a hacer el cátodo del sistema, efectuando la reducción del óxido de cromo y del solvente (H<sub>2</sub>O) presentes en el electrolito (ecuación 2 y 3) y ejerciendo la tarea adicional de sellado de los poros formados en la electrodeposición de los anteriores ciclos, generando capas mas compactas.



Como se observa, en los análisis de DRX, la capa anódica está formada principalmente por óxidos amorfos de cromo, debido a que el cromo precursor proviene de las dos partes de cada ciclo. La inquietud general sobre este

mecanismo de crecimiento, se centra en la distribución elemental y los procesos de difusión.

En estudios realizados mediante análisis de  $^{18}\text{O}$  [11], plantean diferentes mecanismos de formación, teniendo en cuenta las reacciones anteriormente nombradas y la posible movilidad tanto de los cationes metálicos como de los aniones. Se pre-oxidan las muestras por el método de coloración hasta conseguir una tonalidad marrón (equivalente a 100nm). Después se realiza una re-oxidación en solución rica en  $^{18}\text{O}$  y mediante análisis nuclear se realiza un seguimiento de la penetración de  $^{18}\text{O}$ , generando un fenómeno experimental en el cual la velocidad migración de los aniones de oxígeno es mayor que los cationes en el comienzo de la oxidación. Con el incremento del espesor, disminuye la velocidad de los aniones y el encuentro con los cationes se produce a una cierta profundidad de la superficie donde se sigue formando la capa anódica.

### **4.3. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD ELECTROQUÍMICA**

#### **4.3.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica**

El enfoque de una prueba pseudo-estacionaria de este tipo, depende en gran medida de la cinética y por lo tanto del control dominante entre la velocidad de las posibles reacciones químicas y la difusión de las especies que jueguen un papel importante en dichas reacciones.

En el presente caso se estudiaron las posibles variaciones de los componentes eléctrico-químicos de las muestras electrodepositadas, constituidos por óxidos resistivos con variabilidad en defectos internos en contacto directo con un electrolito que presentan migración de iones principalmente cloruros a la capa dieléctrica formada, generando cambios en las características fisicoquímicas del

material con el tiempo de inmersión, para las muestras de aceros AISI 420 y ASTM F-138 anodizadas.

Los datos de espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) son estudiados de dos formas, mediante un análisis gráfico usando diagramas de Bode con sus dos representaciones (logaritmo módulo de la impedancia frente al logaritmo de la frecuencia y ángulo de fase  $\theta$  en función del logaritmo de la frecuencia), así como diagramas de Nyquist (parte imaginaria negativa de la impedancia ( $-Z_i$ ) en función de la parte real de la misma ( $Z_r$ )) y de otra manera, con una interpretación numérica, por medio de un ajuste no lineal a circuitos equivalentes.

El análisis de los diferentes diagramas de Bode y Nyquist, presenta el comportamiento de la doble capa electroquímica y la interfase sustrato/capa anodizada de los recubrimientos formados por pulso alterno de corriente, sobre los aceros AISI 420 y ASTM F138, en condiciones iniciales y en el transcurso del periodo de 5, 10, 15, 20 y 25 días de exposición al electrolito de simulación corporal Ringer con pH 7.4 y temperatura de 37°C.

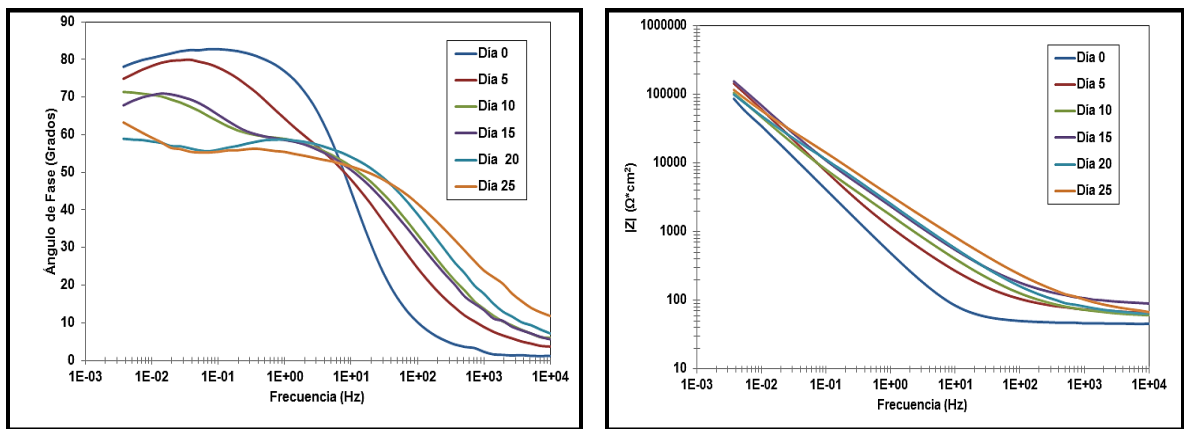
#### **a) Diagramas de Bode**

En el análisis de los diagramas de bode para las muestras de acero ASTM F-138 coloreadas, se determinaron dos comportamientos electroquímicos definidos de acuerdo a las relajaciones de la transferencia de carga observadas en los diferentes espectros (figura 30). Para las muestras de 0 y 5 días se evidenciaron dos relajaciones, a frecuencias altas ( $10^4$ - $10^2$  Hz) y frecuencias bajas ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  Hz), adicionalmente para las muestras con tiempos de inmersión de 10, 15, 20 y 25, se suma una zona activa a frecuencias medias ( $10^2$  –  $10^{-1}$ Hz).

A frecuencias altas, el cambio de pendiente representa el carácter capacitivo-resistivo de la interfase capa anodizada-electrolito Ringer, con un diferencial a medida que el tiempo de inmersión aumenta, siendo las muestras de día cero las de mayor variación de pendiente y con menor ángulo de fase, tendiendo a 0°, lo

que se ajusta al comportamiento de las muestras con mayor resistencia al paso de corriente. La pérdida de estabilidad de la capa dieléctrica se dio de forma proporcional al aumento del periodo en inmersión.

**Figura 30.** Diagramas de Bode del acero ASTM F-138 anodizado con variación en el tiempo de inmersión en solución Ringer.



Fuente: Autores.

La relajación correspondiente a frecuencias bajas, evidencia el comportamiento de la interfase sustrato/capa anodizada, con ángulos de fase mayores para las muestras de día cero, debido posiblemente a la alta protección del sustrato a reacciones corrosivas por las propiedades capacitivas de la capa anodizada, variando con el tiempo de inmersión y corroyendo los iones de hierro, cromo y níquel en el sustrato. Se observa adicionalmente un mínimo valor de ángulo de fase de  $58^\circ$  en las muestras de 25 días, probablemente producido por la tendencia difusional de los iones de oxígeno.

El comportamiento transitivo presente en las zonas medias de los espectros, puede corresponder a la inestabilidad del óxido de cromo de la capa anodizada desde el decimo día de inmersión, mediante el cambio de estado iónico de  $\text{Cr}^{+3}$  a

$\text{Cr}^{+6}$ , siendo mas notoria en las muestras correspondientes al día 25 de inmersión; Esta mayor inestabilidad, se alcanza posiblemente por la difusión iónica del oxígeno, a través de los defectos de la capa anodizada, al reaccionar los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$  acidificando la interfase electrolito-capa anodizada para facilitar la reducción del oxígeno.

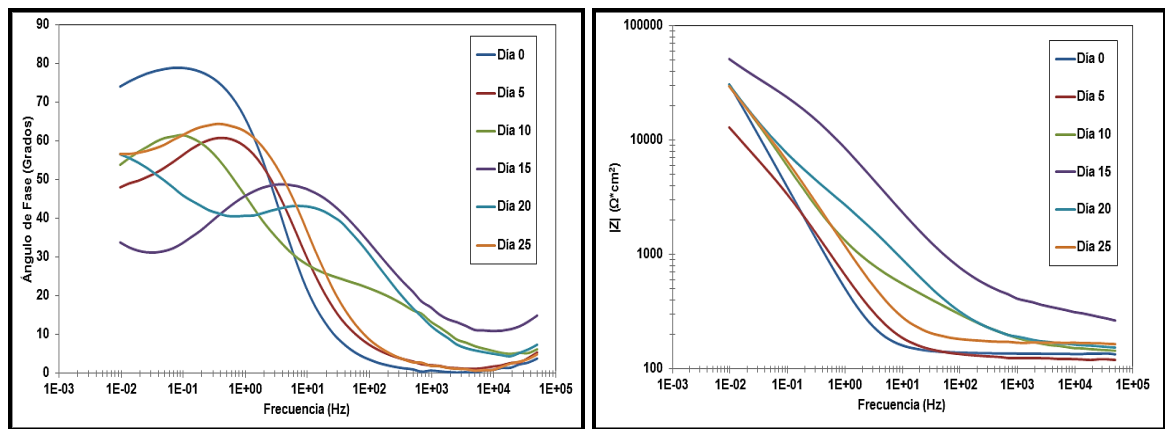
El comportamiento electroquímico de las muestras coloreadas del acero AISI 420, apreciado en las gráficas de bode (figura 31), presenta una continua variación debido a la generación espontánea de la capa de oxi-hidróxido/óxido, formada desde los primeros días de inmersión y evolucionando con el transcurso del tiempo.

Se identifican dos relajaciones de transferencia de carga para las muestras anodizadas e inmersas en Ringer, a altas frecuencias ( $10^5$ - $10^3$  Hz) y a bajas frecuencias ( $10^0$ - $10^{-2}$  Hz) con un comportamiento distinto para la muestra con 15 días de exposición, al presentar una concavidad inversa en el espectro de ángulo de fase. Adicionalmente, para las muestras de 10, 15 y 20 días, se presenta una región de estado activo a frecuencias medias ( $10^3$ - $10^0$  Hz).

A altas frecuencias, la variación en la pendiente corresponde a la interfase entre el electrolito utilizado y el material expuesto, siendo para las muestras de día cero la capa anodizada, para las muestras de 5, 10 15 y 20 días zonas parciales entre la capa anodizada y el compuesto espontáneo depositado progresivamente sobre el electrodo de trabajo, hasta conformarse en el día 25 de inmersión en un compuesto (principalmente de hematita) sobre toda la capa anodizada. Se aprecia un comportamiento resistivo-capacitivo, con mayor resistencia a la transferencia de carga para la muestras de día cero con el menor ángulo de fase (cercano a  $0^\circ$ ). Además, una superficie más inestable en tiempos de inmersión de 15 días, tiempo en el cual, los compuestos de corrosión activos adquieren los picos de formación máximos (apartado 4.2.2.), generando nuevas nucleaciones en la capa anodizada aun no cubierta. La estabilidad de la doble capa para las muestras de 20 y 25 días

presentaron ángulos de fase que tienden a  $0^\circ$  al generarse la capa de hematita espontánea de forma homogénea sin que su crecimiento dependa de los óxidos de cromo y hierro preexistentes en la capa formada electrolíticamente.

**Figura 31.** Diagramas de Bode del acero AISI 420 anodizado con variación en el tiempo de inmersión en solución Ringer.



Fuente: Autores.

El comportamiento electroquímico de la relajación correspondiente a bajas frecuencias, se atribuye a la estabilidad de la interfase de la capa anodizada con el sustrato de acero AISI 420. Evidenciándose capacitancias más altas para las muestras de día cero y por ende una mayor protección del sustrato frente a los procesos corrosivos (similar a las muestras coloreadas de acero ASTM F138), disminuyendo la estabilidad de esta zona en el transcurso del periodo de inmersión, como posible consecuencia del transporte de iones metálicos Fe y Cr desde el sustrato.

La posible actividad en el electrodo de trabajo a frecuencias medias, se facilita para las muestras de 5, 10, 20 y 25 días por la transferencia iónica desde la interfase sustrato/capa anodizada, entre la amplia defectología planar y

volumétrica presente en las capas de óxido generadas electrolíticamente (apartado 4.2.1). Lo cual produce un estado propenso a la difusión de masa en las muestras correspondiente al día 15 de inmersión, por la formación de áreas con picos máximos de goetita y lepidocrocita que impulsan la nucleación en zonas aledañas y la transformación de los compuestos espontáneos a un estado más estable de hematita.

**b) Diagramas de Nyquist**

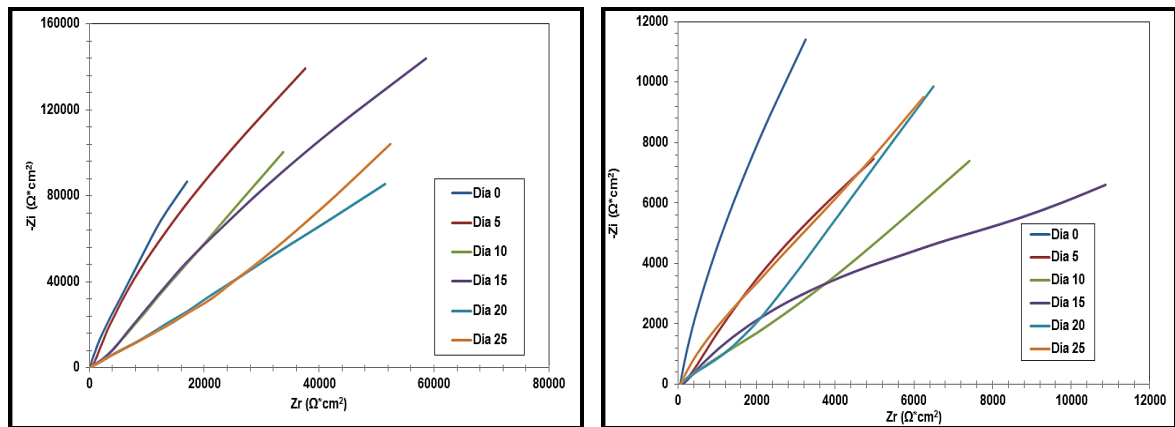
La interpretación de los diagramas de Nyquist, fue necesaria para entender de forma completa el comportamiento electroquímico de las muestras estudiadas, y en especial para poder correlacionar entre los dos tipos de aceros, la resistencia y degradación que se da por la exposición en Suero Ringer de las capas de óxidos generadas por el proceso de coloración con pulso alterno de corriente.

Tal como se aprecia en la figura 32, los medios domos típicos de recubrimientos porosos presentes en los dos tipos de aceros, muestran una capa anodizada más compacta para el acero ASTM F138 a diferencia del acero AISI 420; y a su vez, se corrobora un mayor deterioro con el aumento del tiempo de inmersión para el acero coloreado AISI 420, establecido por los valores determinados en los medios domos.

En la figura 32 a se relaciona para las muestras de acero ASTM F138 coloreadas, un mayor diámetro del domo de las probetas correspondiente al día cero, evidenciando la mayor resistencia a la transferencia de carga y perdiendo estabilidad con el aumento del tiempo de inmersión. De igual manera, se evidencia un comportamiento similar para el acero coloreado AISI 420 (figura 32 b), mayor resistencia electroquímica de las muestras sin previa inmersión y disminución del diámetro de los domos, siendo mas notorio con el aumento de la deposición de los productos de corrosión y siendo el menos resistivo, en la muestra de 15 días de

inmersión, que incluso presenta una linealidad posterior característica de procesos de difusión.

**Figura 32.** Diagrama de Nyquist para aceros inoxidable anodizados con variación en el tiempo de inmersión en solución Ringer. (a) ASTM F-138. (b) AISI 420.



(a)

(b)

Fuente: Autores

### c) Circuitos equivalentes

En la figura 33 y 34 se presentan los tres circuitos equivalentes que mejor se ajustaron al comportamiento electroquímico durante el periodo de inmersión de los aceros anodizados ASTM F-138 y AISI 420. Estos se desarrollaron con ayuda de estudios hechos anteriormente <sup>[21]</sup> y del software ZVIEW 3.1 C.

En la tabla 8 y 9, se muestran los valores de los elementos de los circuitos eléctricos calculados mediante regresión no lineal, que simulan la variación de la estabilidad electroquímica con el aumento del tiempo de inmersión de los aceros inoxidable coloreados ASTM F138 y AISI 420 respectivamente.

Se puede describir los elementos constituyentes del circuito descrito en la Figura 33 como:

**R1:** Resistencia del electrolito y los precipitados de sal formados sobre la capa anodizada

**CP1:** Capacitancia asociada a la capa dieléctrica, formada entre el electrolito y el recubrimiento de óxido de cromo

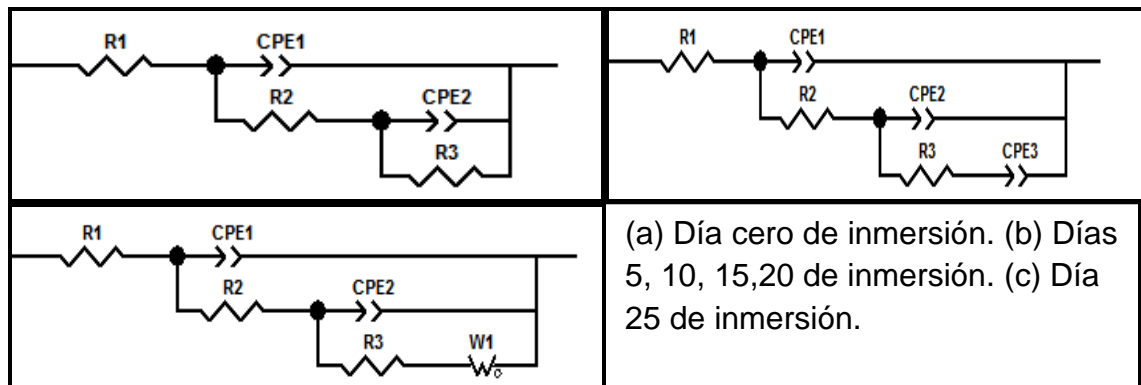
**R2:** Resistencia a la transferencia de carga por parte de la capa anodizada.

**CPE2 y R3:** La capacitancia de la interfase recubrimiento óxido de cromo/sustrato ASTM F-138 y su respectiva resistencia a la transferencia desde el recubrimiento al metal base.

**CPE3:** Elemento de fase constante, referente a la actividad generada en el óxido de cromo de la capa anodizada.

**W1:** Transición de la difusión del oxígeno iónico, por medio de la capa anodizada.

**Figura 33.** Circuitos equivalentes ajustados al comportamiento electroquímico del acero ASTM F-138 anodizado, durante el periodo de inmersión.



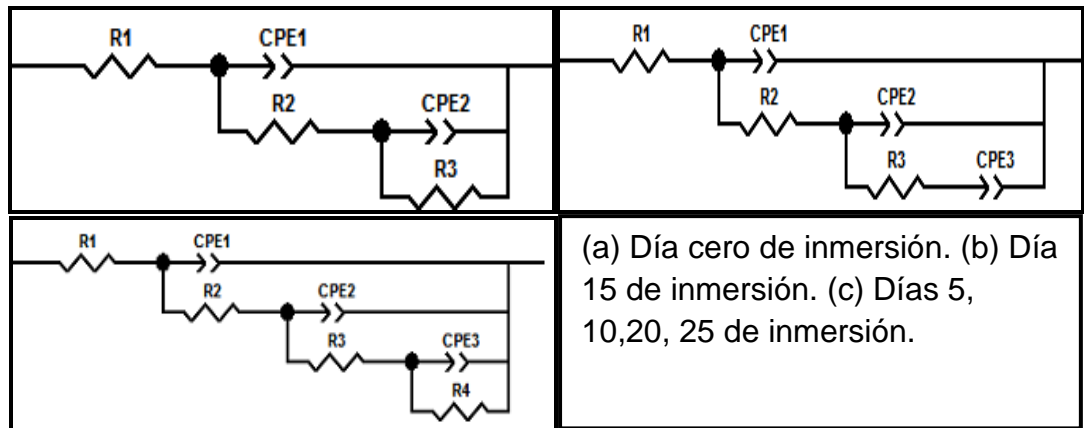
Fuente: Autores.

**Tabla 8.** Valores asociados a los elementos simulados, acero ASTM F138 anodizado.

Elementos del Circuito/Días de inmersión	DIA 0	DIA 5	DIA 10	DIA 15	DIA 20	DIA 25
<b>R1</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	119,3	175,4	158,4	233,8	153,2	145
<b>CP1</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	2,69E-8	2,36E-8	2,91E-8	2,04E-8	2,63E-8	1,51E-8
<b>R2</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	859,4	277	649,9	767,3	65,23	225,9
<b>CP2</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	1,41E-4	2,67E-5	2,25E-5	1,78E-5	4,25E-5	1,66E-5
<b>R3</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	53777	43170	30296	43514	28624	10016
<b>CP3</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	-----	2,47E-5	2,16E-5	1,38E-5	0,069	-----
<b>W1-R</b>	-----	-----	-----	-----	-----	1,06E6
<b>W1-T</b>	-----	-----	-----	-----	-----	25,25
<b>CHI-CUADRADO</b>	5,48E-4	2,25E-4	1,20E-4	1,13E-4	3,30E-4	1,00E-4

Fuente: Autores

**Figura 34.** Circuitos equivalentes ajustados al comportamiento electroquímico del acero AISI 420 anodizado, durante el periodo de inmersión.



Fuente: Autores

Se puede describir los elementos constituyentes del circuito descrito en la Figura 34 como:

**R1:** Resistencia del electrolito y del óxido espontáneo (hematita) depositado sobre la capa anódica formada por el proceso electrolítico.

**CP1:** Capacitancia asociada a la capa dieléctrica, formada entre el electrolito y la superficie del electrodo de trabajo expuesta.

**R2:** Resistencia a la transferencia de carga por parte de la capa anodizada.

**CPE2 y R3:** La capacitancia de la interfase recubrimiento óxido de cromo/sustrato AISI 420 y su respectiva resistencia a la transferencia desde el recubrimiento al metal base.

**CP3:** Transferencia de los iones metálicos a través de la defectología de la capa anodizada.

**R4:** Resistencia a la transferencia de carga por la transformación del oxi-hidróxido sobre el electrodo de trabajo.

**Tabla 9.** Valores asociados a los elementos simulados, acero AISI 420 anodizado.

Elementos del Circuito/Días de inmersión	DIA 0	DIA 5	DIA 10	DIA 15	DIA 20	DIA 25
<b>R1</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	136,6	146,4	126,55	233,8	164,5	168,5
<b>CP1</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	1,01E-8	9,10E-9	1,12E-8	1,02E-8	9,95E-9	9,90E-9
<b>R2</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	57,64	122,8	186,1	767,3	15,48	30,75
<b>CP2</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	1,99E-4	1,25E-4	9,62E-5	6,78E- 5	8,38E-5	9,02E-5
<b>R3</b> ( $\Omega/\text{cm}^2$ )	239310	88770	33575	4351	6015	23939
<b>CP3</b> ( $\text{F}/\text{cm}^2$ )	-----	8,81E-5	7,08E-5	3,04E-5	1,41E-4	1,11E-4
<b>R4</b>	-----	-----	-----	61631	-----	-----
<b>CHI-CUADRADO</b>	2,25E-4	1,02E-4	2,75E-5	8,56E-4	1,40E-4	7,47E-5

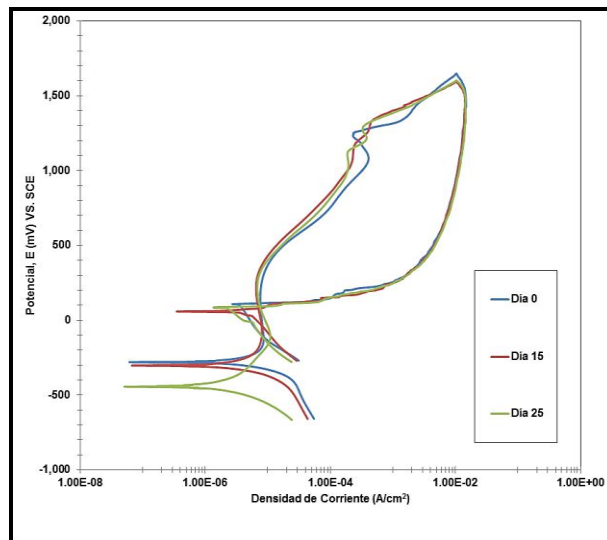
Fuente: Autores

### 4.3.2. Curvas de polarización potenciodinámica cíclica.

Mediante esta técnica, se busca conocer experimentalmente el comportamiento de los aceros ASTM F-138 y AISI 420 anodizados expuestos en suero Ringer, aplicando un barrido de voltaje para simular de forma catalizada, un proceso corrosivo a largo plazo. Los pruebas se realizaron con el fin de determinar y comparar, las propiedades de las muestras frente a la corrosión generalizada o localizada y según sea el caso, la posible repasivación.

En la figura 35, se plantea para el acero ASTM F-138, una reducción del potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), a medida que el estado inicial de las muestras varia de 0 a 15 y 25 días de inmersión debido a la pérdida parcial en la estabilidad de la capa anodizada por el aumento de la reactividad del óxido de cromo y leve oxidación del sustrato. Sin embargo, el comportamiento pasivo del electrodo de trabajo es equivalente para las tres muestras al alcanzar el potencial de pasivación.

**Figura 35.** Curva de polarización potenciodinámica acero ASTM F-138.



Fuente: Autores.

Adicionalmente, presentan un cambio en la pendiente de la zona pasiva a partir de potenciales de 185 milivoltios que no se atribuyen a una reacción por picadura, debido a la ligera y progresiva variación de potencial vs log densidad de corriente, pero evidenciando un aumento de la actividad de la capa anódica hasta generar una transformación iónica en la capa de óxido por la pérdida de estabilidad termodinámica del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{CrO}_4^{-2}$ , observada como convoluciones a potenciales aproximados de 900 milivoltios (transpasivación).

El cambio en la polaridad del sistema, evidencia la formación de una película protectora sobre la zona afectada, al interceptar la curva de polarización anódica en la zona pasiva del material. En la tabla 8 se presentan los valores correspondientes a  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{pit}}$  y  $E_{\text{prot}}$  determinados de la figura 35.

**Tabla 10.** Potenciales característicos de la curva de polarización potenciodinámica cíclica aceros coloreados ASTM F-138.

Día	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$E_{\text{pit}}$ (mV)	$E_{\text{prot}}$ (mV)
0	-277	207	-90.2
15	-303	229	51.5
25	-442	238	72.9

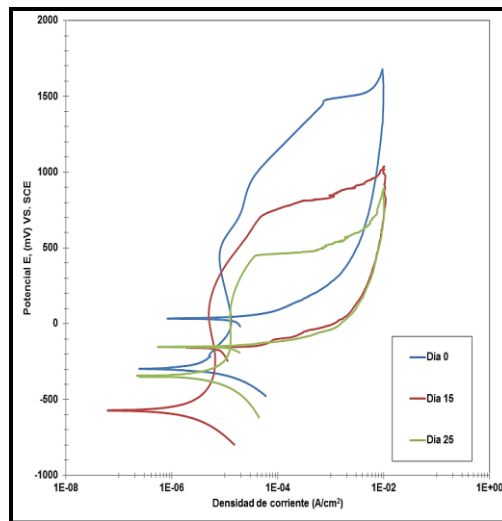
Fuente: Autores.

Las curvas de polarización cíclica del acero AISI 420 nitrurado y anodizado, presenta grandes variaciones con el transcurso del tiempo de inmersión, observados en la figura 36, para las muestras de 0, 15 y 25 días

Mediante el transcurso del barrido, se observa diferencias entre los potenciales de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ); para la muestra de 15 días de inmersión, se evidencia mayor

susceptibilidad a la corrosión generalizada, por la presencia de los compuestos metaestables goetita y lepidocrocita. En las muestras correspondientes a 25 días la capa espontánea que se ha formado en su mayoría hematita, que al estar en contacto con el electrolito de suero Ringer, posee una cinética lenta de crecimiento y formación de óxidos, alcanzando un potencial de corrosión similar al de las muestras anodizadas sin inmersión (ver tabla 9).

**Figura 36.** Curva polarización potenciodinámica cíclica acero inoxidable AISI 420.



Fuente: Autores

La pasivación de las muestras de igual manera difiere para el día cero alcanzando rápidamente el potencial de pasivación y reduciendo la densidad de corriente en comparación con las muestras de 15 y 25 días. La zona de pasivación disminuye proporcionalmente al periodo de inmersión, evidenciando una rápida corrosión localizada para las muestras de 25 días. Esta pérdida en la pasivación de los electrodos de trabajo, se debe al comienzo leve y progresivo en la inestabilidad del óxido de cromo de la capa anodizada, convirtiéndose rápidamente en un proceso de corrosión por picado, justificado por el rápido aumento de la densidad de

corriente sin variación del potencial aplicado. El proceso de degradación localizada aumenta con el transcurso del periodo de inmersión, debido a que el compuesto formado sobre la capa anodizada tiene mayor área superficial que las muestras sin inmersión, permitiendo que los iones de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$  se almacenen en las irregularidades cóncavas con menor diámetro, en las muestras de 25 días, que aumenta la criticidad del picado autocatalítico.

Con el barrido inverso de la curva, se presenta el comportamiento de repasivación para las 3 muestras, para el día cero, un cruce en la zona pasiva más alejado del Epit evidenciando menor probabilidad de crecimiento de los pits ya existentes a potenciales por encima de  $E_{\text{prot}}$  [33]. A diferencia de las muestras de 15 y 25 días, al presentar lazos de histéresis mas cerrados con menor diferencia entre el Epit- $E_{\text{prot}}$  (tabla 9)

**Tabla 11.** Potenciales característicos de la curva de polarización potenciodinámica cíclica aceros AISI 420.

Día de inmersión	E corr (mV)	Epit (mV)	E prot (mV)	Ecorr-Epit (mV)	Epit-Epro  (mV)
0	-287.42	1434	-122.72	658.80	1062.62
15	-570.62	642.48	-166.22	829.70	383.40
25	-342.12	404.08	-145.12	558.90	187.30

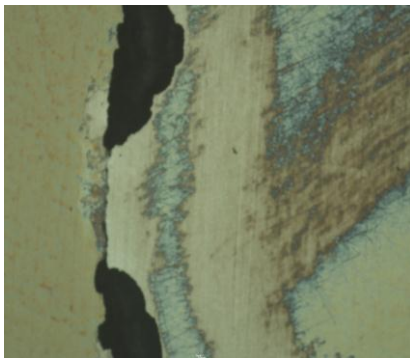
Fuente: Autores.

Con el objetivo de apreciar las diferencias que se presentan sobre la capa anodizada después del procedimiento de polarización para cada uno de los aceros estudiados, se tomaron microfotografías de la superficie con ayuda del microscopio óptico olympus de referencia GX-41, proporcionado por la universidad Industrial de Santander.

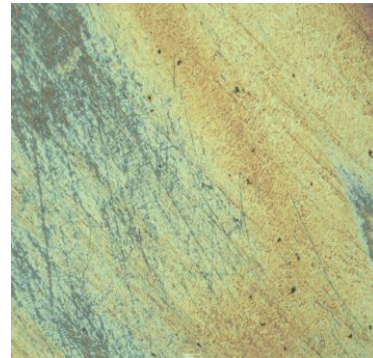
Se observa en la figura 37b, ausencia de picado en el centro de las probetas después del ensayo de polarización para las muestras del acero anodizado ASTM F138 con 25 días en inmersión y solo una presencia de pequeños poros. Igualmente se observa un desgaste de la capa anodizada generada electroquímicamente, presenciando dos colores sobre la superficie, el dorado característico del anodizado y una capa primaria de color verde-grisáceo que se puede apreciar mucho mejor en la figura 37a.

Los profundos y alargados pits, ubicados sobre el borde del área en la cual se realizó la prueba potenciodinámica (figura 37a), no se tienen en cuenta para los análisis debido a la posición que presentan dentro de la probeta <sup>[33]</sup>.

**Figura 37.** Fotografías acero ASTM F-138 anodizado con 25 días de inmersión después de la prueba de polarización, 100 aumentos.



(a)



(b)

Fuente: Autores.

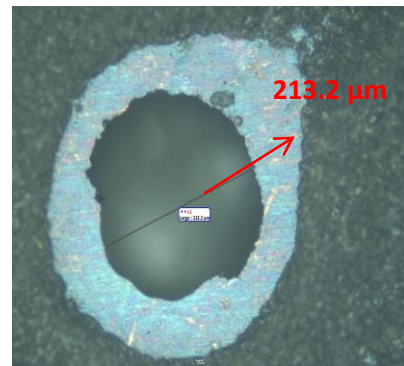
En el caso de los aceros AISI 420 (figura 38 a y b), se observan profundos pits ordenados aleatoriamente sobre la probeta y no sobre el borde del área en el que se realizó la prueba. Estos poseen características de forma principalmente

redondeada y con un diámetro del pit de 213.2  $\mu\text{m}$ . Se determinó que hacen parte del proceso de corrosión por picadura autocatalítica presente en estas muestras, a diferencia de lo visto en el acero ASTM F 138.

**Figura 38.** Fotografía acero AISI 420 anodizado con 25 días de inmersión después de la prueba de polarización. (a) 50 aumentos. (b) 100 aumentos



(a)



(b)

Fuente: Autores.

## 5. CONCLUSIONES

El comportamiento corrosivo en las películas de óxido formadas sobre los aceros inoxidables AISI 420 y ASTM F-138 por el proceso de pulso alterno de corriente, fue evaluado en solución Ringer con pH 7,4 y temperatura de 37°C mediante técnicas de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica, demostrando que la resistencia a la corrosión localizada y generalizada son dependientes del tipo de acero utilizado.

El análisis de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica, muestran que la corrosión localizada en el acero ASTM F-138 coloreado se presenta aparentemente como consecuencia de la transformación del óxido de cromo a su forma activa, comportamiento que no varía significativamente durante el periodo de inmersión, a diferencia de las características de corrosión por picadura observadas en las películas formadas sobre el acero AISI 420, en el cual se incrementa el daño localizado con el aumento del tiempo de inmersión.

De acuerdo a los resultados de las técnicas de caracterización, se observó la formación de una capa gruesa y espontánea formada sobre el acero AISI 420 anodizado compuesta principalmente por hematita, goetita y lepidocrocita con picos máximos para los 15 días de inmersión. En la aleación ASTM F-138, se observó la precipitación de sales provenientes de la solución Ringer hacia la película de óxidos formada electrolíticamente.

A partir de los resultados obtenidos de transferencia de carga en el ensayo de impedancia electroquímica, se observa en la zona de activación, comportamientos diferentes para cada tipo de acero que se puede atribuir a la difusión de oxígeno desde el electrolito hacia los óxidos de cromo presentes en la capa anodizada del acero ASTM F-138, diferente al acero AISI 420, en el cual ese comportamiento es atribuido a la transferencia iónica de Fe y Cr desde el sustrato hasta la interfase capa anodizada/electrolito.

A partir de los diagramas de Bode, se estableció que la variación en la relajación de transferencia de carga con respecto al tiempo de inmersión, tanto a frecuencias bajas como a altas, corroboran el deterioro del sustrato y la capa anodizada formada por el proceso de pulso triangular de corriente. Este comportamiento es más notorio para el acero AISI 420.

Desde la perspectiva biomédica, se determinó que el recubrimiento sobre el acero AISI 420, al observarse la afectación desde el punto de vista electroquímico, limita el posible uso a cortos plazos en contacto con fluidos corporales. Mientras la capa anodizada sobre el acero ASTM F-138, no presentó ningún deterioro o degradación aparente; sin embargo, a partir del décimo día de inmersión, pasó de un comportamiento transitivo del óxido de cromo o de un estado inerte a uno activo, que podría llevar a la transpasivación del material para tiempos más extensos o para condiciones en ambientes más agresivos de lo normal. Esto fue corroborado con el análisis de la liberación de Cr y Ni desde la capa anodizada, arrojando como resultado una aparente o inconclusa restricción de usar este material en presencia de fluidos a tiempos intermedios de exposición.

## 6. RECOMENDACIONES

Debido a la baja estabilidad electroquímica del acero AISI 420 nitrurado y anodizado, es recomendable reemplazar el proceso NGAT preliminar a la coloración por pulso alterno, por un tratamiento superficial que no implique una expansión volumétrica drástica pero que a su vez mantenga la resistencia tribológica, tal como es el caso de la implantación iónica de nitrógeno.

Para futuras investigaciones de coloración de aceros inoxidable por el método de corriente alterna, es preciso modificar las condiciones operativas, aumentando la temperatura del baño de inmersión entre 70-80°C y sustituir el potencióstato/galvanostato GAMRY 600 utilizado, por una fuente de corriente alterna, así mismo para el acero ASTM F-138, con el fin de disminuir el efecto negativo en la salud humana del Cr<sup>+6</sup>, cambiar la composición del electrolito.

Caracterizar las capas de óxidos generadas mediante la evaluación cromática, utilizando una fuente de luz ultravioleta y una esfera integradora que ilumine la muestra con un menor ángulo, para de esta manera calcular el espesor de los recubrimientos de una forma precisa, no destructiva y para superficies con variada geometría de acuerdo a una menor longitud de arco.

Realizar ensayos complementarios, para preestablecer los posibles usos de los aceros inoxidable coloreados en su estado final dentro del campo biomédico, entre los cuales están; ensayos tribológicos integrados con pruebas de esterilización en función de los cambios colorimétricos, para establecer la implementación del material como instrumental quirúrgico. Igualmente, pruebas mecánicas, estudios de agregación plaquetaria y de citotoxicidad, son necesarias

para ajustar los parámetros hacia implantes de cortos y medios tiempos de exposición.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] APRAIZ, J. Tratamientos térmicos de los aceros. Editorial Dossat. Madrid, (1968), p. 642.
- [2] BERNS, H; LUEG. J. *Corrosion Behaviour and Mechanical Properties of Martensitic stainless steels Containing Nitrogen. INTERNATIONAL CONFERENCE OF HIGH NITROGEN STEELS "HNS 88" Lille*, (1989), p. 288 – 292.
- [3] NAKAMURA, N.; TAKAKI, S. *Structural Control of Stainless Steels by Nitrogen Absorption in Solid State. ISIJ International, Vol. 36, No 7*, (1996), p. 922-926.
- [4] GRABKE, H.J. *The role of Nitrogen in the Corrosion of Steels. Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Conference on High Nitrogen Steel, Kyoto, Japan*, (1995), p. 28.
- [5] MESA, DAIRO; TSCHIPTSCHIN, ANDRÉ. Caracterización de propiedades mecánicas en Aceros Inoxidables Martensíticos Nitrurados en alta temperatura. *Scientia et Technical*. Año XIII, No 34, (2007).
- [6] NARANJO, DIANA ISABEL; LOZANO, EDWIN GIOVANY. Evaluación Del Endurecimiento Superficial Del Acero AISI 420 Empleado Para Fabricar Herramientas De Corte Quirúrgico Para La Empresa Quirúrgicos Especializados S.A. Trabajo de grado para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico. Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, (2011).
- [7] SA Sygeoda, Belgian Patent 869 885, (1979); CA, 91 (1979) 43346.

- [8] Evans, T E; Hart, A C; James, H. New Process For Colouring Stainless Steel. Trans. Inst. Metal. Finishing. Vol. 50, No. 2, Pp. 77-79. (1972).
- [9] Evans, T E; Hart, A C; Skedgell, A N. Nature of the Film on Coloured Stainless Steel .Trans. Inst. Metal Finishing, Summer (1973).
- [10] Y. Sone, K. Shimizu, S. Kurahashi, M. Ishii, S. Hasuno and S. Suzuki, Mater. Process., 1 (1988)
- [11] K. OGURA; M. TSUJIGO; K. SAKURAI. Electrochemical Coloration of Stainless Steel and the Scanning Tunneling Microscopic Study J. Electrochem. Soc., Volume 140, Issue 5, pp. 1311-1315 (1993)
- [12] J.H. Wang<sup>1</sup>; J.G. Duh. Colour tone and Chromaticity in a Coloured film on Stainless Steel by Alternating Current electrolysis method. Surface and Coatings Technology 73 (1995)
- [13] J.H. Wang <sup>1</sup>, J.G. Duh\*, H.C. Shih. Corrosion Characteristics of coloured films on Stainless Steel formed by Chemical, INCO and a.c. processes. Surface and Coatings Technology 78 (1996)
- [14] CONRRADO, R.; BOCCHI, NERILSO. Corrosion Resistance of Colored films grown on Stainless Steel by the Alternating Potential Pulse Method. Electrochemical Acta 48 (2003).
- [15] PINTO, SOLEDAD SANTOS. Coloración de acero inoxidable austenítico. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència de los Materiales i Enginyeria Metallúrgica, (2008).

[16] DIÁZ, MARTHA. Coloración del acero inoxidable y caracterización del recubrimiento para aplicaciones biomédicas. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència de los Materiales i Enginyeria Metallúrgica, (2004).

[17] KELLY, ROBERT G.; SCULLY, JOHN R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering. Editorial Marcel Dekker, Inc. New York, p 104-110, (2003).

[18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. ASTM F-2129, (2008).

[19] COTTIS, ROBERT; TURGOOSE, STEPHEN. Electrochemical Impedance and Noise. B.C. Syrett, Series Editor. NACE International, (1990).

[20] FLORES, L.; ROMERO, R. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica En Corrosión. Instituto Mexicano del Petróleo. Facultad de Química, UNAM

[21] PACHON, ADRIANA; VEGA, ADRIANA. Crecimiento de Óxidos en Aceros AISI 420 Nitrurado Y AISI 316L por la Técnica de Corriente Pulsante Triangular para Fines Quirúrgicos. Trabajo de grado para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico. Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (2011).

[22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Specification for Wrought Stainless Steels for Surgical Instruments. ASTM F-899, (2009).

[23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implant. (UNS S31673). ASTM F-138, (2009).

[24] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM E3, (2007).

[25] PADILLA, LUIS F. Coloración de aceros inoxidables AISI 304 y AISI 316L para uso biomédico. Trabajo de grado para optar el Título de Ingeniero Metalúrgico. Escuela Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (2011).

[26] OHMAN, CAROLINE. Caracterización Superficial de un Cemento de Fosfato de Calcio. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament de Ciència de los Materiales i Enginyeria Metallúrgica.(2005)

[27] LAGUARTA BERTRAN, FERRAN; CADEVALL ARTIGUES, CRISTINA. Dual Technology (confocal and interferometric) Optical Profilometer for the Inspection and three-dimensional Measurement of Surfaces. PCT/ES2005/000204. November, (2005).

[28] RUIZ, FRANCES. Sistemas Audiovisuales. Editorial Edicions UPC.Barcelona. p 50. (2000).

[29] OGURA, K., LOU, W. and NAKAYAMA, M. Coloration of Stainless Steel at Room Temperature by Triangular Current Scan Method. Department of Applied

Chemistry, Yamaguchi University, Japan. *Electrochimica Acta*. Vol 41, (1996), p. 2849-2853.

[30] SMIALOWICZ, RALPH J., ROGERS, RONALD R., RIDDLE, MARIE M. Immunologic Effects of Nickel: I. Suppression of Cellular and Humoral Immunity Stott. Immunobiology Section, Experimental Biology Division, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina 27711 USA.

[31] CARMEZIM, M.J.; CARVAHLO, F.H.; FIGUEIREDO, M.O. Improving the passivating efficiency of conversion films on stainless steel by thermal treatment. *Thin Solid Films*. Vol.258, 1995, p.194-197.

[32] CORENGIA, P.A., EGIDI, D.A. y QUINTEIRO, M.O. Microestructura y Comportamiento Frente a la Corrosión de un Acero Inoxidable Martensítico Nitrurado por plasma. Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica (CEMEC), Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). Buenos Aires, Argentina, (2002).

[33] ECHEVARRIA, ANA EMILSE. Evaluación de la Modificación de elementos (Mo,Ni,Ti) en el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.