

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE UN ACERO AISI-SAE 4140 IMPLANTADO CON IONES DE NITRÓGENO

EXPERIMENTAL EVALUATION OF CORROSION RESISTANCE OF AN AISI - SAE 4140 STEEL IMPLANTED WITH NITROGEN IONS

DARIO PEÑA

Escuela Ing. Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, GIC, Universidad Industrial de Santander, dypena@uis.edu.co

PAOLA FONTALVO

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, paolen20@hotmail.com

HUGO ESTUPIÑAN

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, ugodoc@gmail.com

DANNIER NIÑO

Grupo de Física y Tecnología del Plasma, Escuela de Física, Universidad Industrial de Santander, danniers@ciencias.uis.edu.co

WILSON VESGA

Escuela Ing. Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Industrial de Santander, wvesga@uis.edu.co

Recibido para revisar julio 25 de 2008, aceptado octubre 28 de 2008, versión final noviembre 4 de 2008

RESUMEN: Se estudió la resistencia a la corrosión de un acero AISI-SAE 4140 implantado con iones de Nitrógeno mediante la técnica 3DII (Implantación Iónica Tridimensional). Se evaluaron diferentes rugosidades de las muestras implantadas mediante técnicas electroquímicas de Rp, EIS y Tafel en una salmuera al 3% de NaCl, donde se obtuvo la mayor resistencia a la corrosión para el material implantado con menor rugosidad. Se produjo la formación de una posible capa protectora estable con la inmersión de las muestras en el electrolito de trabajo para tiempos superiores a 240 horas.

PALABRAS CLAVE: Implantación Iónica Tridimensional, corrosión, rugosidad, acero AISI-SAE 4140.

ABSTRACT: The corrosion resistance of AISI SAE 4140 steel implanted with nitrogen ions was studied by using the technique 3DII (Three Dimensional ion implantation). Different roughness of the samples implanted by electrochemical techniques as Rp, EIS and Tafel in a 3% NaCl brine, were evaluated, obtaining the best corrosion resistance for the material implanted with lower roughness. There was the formation of a possible protective layer stable with the immersion of the samples in the electrolyte for experimental time above 240 hours.

KEYWORDS: Three-dimensional ionic implantation, corrosion, roughness, steel AISI-SAE 4140.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de implantación de iones aceleradas tiene lugar la modificación en las capas

superficiales y sub-superficiales del material original, sin cambio en las dimensiones geométricas de la pieza tratada, y no se presenta como en el caso de chisporroteo, una frontera

definida capa-material original con diferentes características físicas (coeficiente de expansión térmica). En este sentido este método es próximo a los procesos tradicionales de saturación de superficies de materiales sólidos con adición de aleados tales como nitruración, carbonización, cementación con boro, etc. [1].

Sin embargo, el mecanismo de adición difiere radicalmente ya que la concentración de aditivo se determina no por las constantes de difusión del proceso en equilibrio de saturación de la superficie, sino por las interacciones cinéticas del ion acelerado hasta decenas kilo-electrón-voltios con la red cristalina del material a tratar. Una consecuencia de esta diferencia es que la concentración del elemento implantado puede alcanzar desde un 20 hasta un 70 % en comparación con 3 a 7% que es común para los procesos de difusión [2].

El tratamiento por implantación no genera un calentamiento significativo del material tratado, lo que significa una gran ventaja frente a otros métodos, en los cuales la temperatura del tratamiento es alta, alcanzándose en algunos casos la temperatura de transformación de fase, produciendo la deformación de las piezas tratadas. La implantación iónica causa deformaciones de estructura y composición sobre las superficies de los materiales, produciendo un aumento en la resistencia al desgaste y a la corrosión.

Los iones implantados se distribuyen en una profundidad que oscila entre 200 y 2000 capas atómicas (0.05 μ m, 0.5 μ m) dependiendo del tipo de ion, del material base y de la energía del bombardeo. La máxima concentración para los iones ligeros como Carbono o Nitrógeno supera el 50%. Los iones que penetran en una capa sub-superficial provocan cambios estructurales en la escala atómica desplazando los átomos de red cristalina y formando aleaciones.

La implantación es un proceso en no-equilibrio, por lo tanto, la composición superficial de los materiales no se ajusta a las reglas que dicta el diagrama de fases en equilibrio. Este procedimiento puede producir materiales con buenas propiedades mecánicas y tribológicas. La forma más adecuada y utilizada para caracterizar la calidad de las muestras implantadas, es por medio de los perfiles de concentración de elementos por profundidad (depth profile). Para

obtener estos perfiles existen varias técnicas de análisis superficial como la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS o ESCA), espectroscopia electrónica Auger (AES), espectrometría de masas de iones secundarios (SIMS) [3].

Rueda et al (2006) [4], calcularon las velocidades de corrosión a partir de las pendientes de Tafel, sobre un acero AISI/SAE 1020 implantado y no implantado. Los resultados reportaron que la velocidad de corrosión calculada para las muestras implantadas fue cuatro veces menor que la obtenida sobre las muestras sin implantar [4].

Martínez et al (2005) [5], estudiaron el efecto de la implantación iónica de nitrógeno en el comportamiento de la corrosión de un acero inoxidable austenítico (AISI 304) y uno ferrítico (AISI 430) en el medio de cloruros. Las dosis implantadas se evaluaron con ensayos de resistencia a la polarización y de extrapolación de Tafel. Los resultados demostraron que la implantación de Nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión aumentando la resistencia a la polarización y polarizando la reacción anódica del proceso de la corrosión. Se compararon con medidas electroquímicas de espectroscopia de impedancia (EIS).

Niño (2004) [1], realizó un estudio sobre el comportamiento del acero AISI/SAE-4140 implantado con iones de nitrógeno en ambientes hidrogenados, aplicando la tecnología de implantación iónica tridimensional para disminuir la fragilidad de un acero industrial producida por la disolución de hidrógeno y oxidación. El mejor resultado fue con descargas de 10 y 20 kV.

Silva (2004) [2], estudió la implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión como protección de aceros a la permeación de hidrógeno en láminas de acero AISI/SAE 1010 implantadas con iones de nitrógeno y evaluadas en pruebas de permeación electroquímica para establecer su comportamiento como barrera o como catalizador a la entrada y salida de nitrógeno. Encontró, una relación crítica entre el espesor de la zona implantada y el espesor de la muestra Bc, para el cual la permeabilidad del hidrógeno en estado estacionario es igual tanto para el sustrato como para el acero implantado.

Corengia et al (2002) [6], investigaron el comportamiento a la corrosión de los aceros AISI

4140 y AISI 410 nitrurados por plasma, encontrando que los nitruros de hierro formados disminuyen la velocidad de corrosión.

El acero industrial AISI-SAE 4140 es utilizado en la fabricación de herramientas especializadas y piezas de maquinarias que han sido mejoradas con la técnica de implantación iónica. Sin embargo, estas piezas cuando son fabricadas no presentan un tipo de rugosidad específico; por tal motivo, se estudió su influencia en la resistencia a la corrosión del acero industrial AISI-SAE 4140 implantado con iones de Nitrógeno mediante la técnica 3DII (Implantación Iónica Tridimensional).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las muestras empleadas fueron discos de diámetro de 1.58 cm y espesor de 0.5 cm de acero AISI 4140. La preparación metalográfica se realizó con base en la norma ASTM E3-01. Cada muestra se desbastó utilizando papel de SiC número 240, 320, 400 y 600. Luego cada muestra fue llevada a un pulido preliminar con paño Ultra-pol con abrasivo de pasta de diamante 6μ , pañol trident con 3μ y para el pulido final se trabajó con paño microcloth y pasta de diamante de 1μ y sílice coloidal de 0.06μ . Para el análisis microestructural, se realizó un ataque químico sobre las muestras con Nital al 2%, y posteriormente fueron observadas a diferentes aumentos en un microscopio óptico cofocal Hirox 3D.

La composición química se determinó por Espectroscopia de Emisión Óptica (EEO). Se realizaron tres medidas de rugosidad con el rugosímetro Hommel Tester T500 antes y después del tratamiento superficial en las superficies de las muestras desbastadas con papel abrasivo 320, 600 y 1200.

La implantación iónica 3DII con iones de nitrógeno se realizó sobre las muestras de acero AISI 4140 variando los acabados superficiales de las muestras con papel abrasivo de 320, 600 y 1200. Se desarrolló en el equipo JUPITER (Joint Universal Plasma and Ion Technologies Experimental Reactor) de la escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander de acuerdo a los parámetros constantes [3]: energía aplicada

de 20 keV, presión 0.45 Pa, tiempo de exposición de las muestras 60 minutos, frecuencia de 30 Hz y duración del pulso de 0.40 ms. La experimentación se llevó a cabo en sólo una de las caras de los discos.

Las muestras se ubicaron en los agujeros equidistantes de un portamuestras hexagonal fabricado del mismo material (acero AISI 4140). El portamuestras se ubicó en la cámara de vacío, la cara número 1 quedó ubicada frontalmente. Las caras fueron enumeradas en sentido contra horario, como se observa en la figura 1. Se realizó una clasificación para cada posición de las muestras a implantar denotadas como a, b y c para las caras 1, 3 y 5; y a, b, c y d para las caras restantes.

Los ensayos electroquímicos para obtener los valores de R_p , pendientes Tafel y la medición de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en un potenciostato-galvanostato marca GAMRY. En el montaje se utilizó una celda plana de tres electrodos: trabajo, referencia (Calomel Saturado SCE) y auxiliar (grafito) y como electrolito de trabajo una solución de NaCl al 3% a $27 \pm 2^\circ\text{C}$. Las pruebas electroquímicas se realizaron según las normas ASTM G1, G5, G59, G102 y G106.

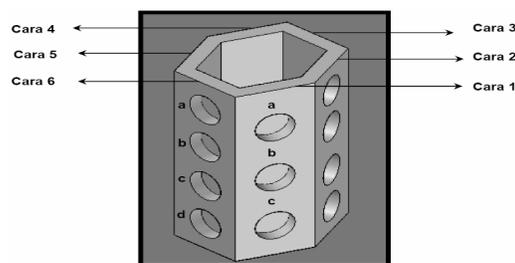


Figura 1. Esquema de numeración para la ubicación de las probetas en el portamuestras hexagonal
Figure 1. Numbering scheme for the location of the test sample in the hexagonal holder

El área expuesta del electrodo de trabajo fue $0,81\text{cm}^2$, densidad de $7,87\text{g/cm}^3$ y un peso equivalente de 27,92. Los primeros ensayos electroquímicos se llevaron a cabo para determinar el efecto de la rugosidad en el proceso de implantación de iones de nitrógeno y su efecto sobre la velocidad de corrosión, con el fin de

establecer la rugosidad superficial como variable independiente en los siguientes experimentos.

Posteriormente se realizaron 18 ensayos de acuerdo al diseño experimental presentado en la tabla 2, cuya variable respuesta corresponde al valor obtenido de Rp. Además se determinaron las pendientes Tafel y la medición de EIS para obtener la velocidad de corrosión del material estudiado. Los perfiles aproximados de la concentración de los iones de nitrógeno en las muestras implantadas se analizaron por métodos electroquímicos utilizando velocidades de barrido muy bajas [4].

Tabla 1. Diseño experimental para realizar los ensayos electroquímicos

Table 1. Experimental design to carry out the electrochemical tests

Variable independiente	Niveles	Descripción
Rugosidad	3	320, 600 y 1200
Posición longitudinal	2	Superior e inferior
Posición radial	3	Cara 2, 4 y 5

Como último estudio, se realizó el ensayo de degradación de una muestra a las mejores condiciones obtenidas para la variable respuesta (mayores valores de Rp). La muestra se expuso al electrolito durante 14 días y se evaluó su comportamiento electroquímico mediante EIS, Rp y Tafel. Los tiempos de ensayos fueron: 0, 1, 2, 4, 16, 24, 72, 120, 168, 240, 288 y 336 horas.

La caracterización química se desarrolló por Difracción de Rayos X (DRX) en un difractor de polvo marca RIGAKU modelo D/MAX IIIB de la UIS. Se evaluaron químicamente las fases y compuestos presentes en las muestras implantadas.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el análisis de EEO, determinaron que la muestra corresponde a un acero de composición química a un acero reportado por la norma ASTM A-322. El análisis metalográfico reveló una microestructura de martensita revenida (ver figura 2).

Las mediciones de la rugosidad realizada al material antes y después de la implantación iónica de nitrógeno, se muestran en la tabla 2.

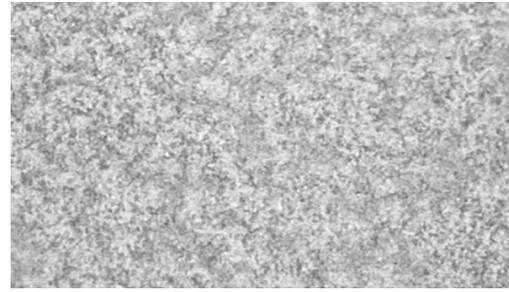


Figura 2. Microestructura del acero en estado de entrega a 200x

Figure 2. Microstructure of as-received steel. 200x

Tabla 2. Medidas del perfil de rugosidad de las muestras de acero AISI 4140

Table 2. Measurement of roughness profile of 4140 steel samples

Papel abrasivo	Rz (μm)		Ra (μm)		Rmax (μm)	
	N.I.	I	N.I.	I	N. I.	I
320	1,34	0,71	0,15	0,09	1,53	1,03
600	0,37	0,31	0,04	0,03	0,46	0,43
1200	0,27	0,22	0,02	0,01	0,40	0,32

*B- Blanco, MI-Muestra implantada

*N.I. - No implantado I - Implantado

Como se observa en la tabla 2, la superficie del material implantado presenta una disminución en la rugosidad en comparación con el material no implantado por efecto del decapado que ocurre en el proceso debido al sputtering o pérdida de material de la superficie.

3.1 Caracterización electroquímica: Resistencia a la polarización y pendientes Tafel

Para la determinación del efecto de la rugosidad en el proceso de implantación de iones de nitrógeno, se utilizó las técnicas de la resistencia a la polarización, Tafel y EIS. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Resultados de Rp y Tafel para las muestras de acero AISI 4140 implantadas y no implantadas, lijadas en papel abrasivo N° 320 y N° 1200

Table 3. Results of Tafel and Rp tests for non-implanted and implanted samples, polished in emery paper 320 and 1200

Muestra	Rp (Ωcm ²)	Ba (mv/déc)	Bc (mv/déc)	i _{corr} (μA/cm ²)	Vel _{corr} (mpy)
B- 320	633.7	26.9	-38.5	10.85	4.95
MI-320	1167.4	25.9	-38.9	5.78	2.64
B- 1200	1435.7	30.2	-27.9	4.39	2.01
MI-1200	2732.8	13.3	-12.15	1.01	0.46

*B- Blanco, MI-Muestra implantada

*N.I. - No implantado I - Implantado

En los datos presentados en la tabla 3 se puede observar que en las muestras cuyo acabado superficial es similar, la velocidad de corrosión disminuye cuando la muestra se ha expuesto a implantación iónica. En los casos estudiados, las muestras desbastadas con papel abrasivo N° 320, revelaron un valor de velocidad de corrosión menor (casi la mitad), que aquellas muestras implantadas en relación con las no implantadas. Las muestras de menor rugosidad (desbastadas con papel abrasivo N°1200) e implantadas, alcanzaron un valor de velocidad de corrosión cuatro veces menor, en comparación con la velocidad de las muestras sin implantación. Con base en los resultados, se puede asumir que existe una relación entre la rugosidad y la implantación: a menor rugosidad los iones nitrógeno llegan mejor a la superficie y la velocidad de corrosión disminuye.

En las pruebas EIS, para las muestras de acero AISI 4140 desbastadas con papel abrasivo N° 320 y 1200 implantadas y no implantadas, pudo observarse que a una misma rugosidad, las muestras implantadas presentaron mayores valores de resistencia a la polarización. Los mayores valores de resistencia a la polarización, por lo tanto una menor velocidad de corrosión, se lograron en el material con acabado superficial más fino. Los resultados obtenidos de esta prueba se reportan en la tabla 4.

Tabla 4. Medidas de impedancias para muestras de acero AISI 4140 implantadas y no implantadas, lijadas en papel abrasivo N° 320 y N° 1200

Table 4. Impedance measurements of implanted and non-implanted samples, polished in emery paper 320 and 1200

Muestra	Rs (Ω)	Rp (Ω)	C (μF)
B- 320	8.97	607.27	692.28
MI-320	31.55	1603.27	303.59
B- 1200	15.48	2110.23	107.02
MI-1200	17.51	4007.79	64.58

*B- Blanco, MI-Muestra implantada
 *N.I. - No implantado I - Implantado

Se desarrollaron los ensayos de acuerdo al diseño experimental de la tabla 1 en el cual se tienen en cuenta las posiciones de las probetas en el portamuestras hexagonal. La resistencia a la polarización se llevó a cabo sobre seis muestras de acero AISI 4140 desbastadas superficialmente en lija N° 320: 5 muestras implantadas ubicadas en las caras 2, 4 y 5 del portamuestras hexagonal pero en diferentes posiciones (a, b y c) y una

muestra sin implantar (Blanco-B). Los resultados de esta prueba son mostrados en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de la prueba de resistencia a la polarización y Tafel para muestras de acero AISI 4140 sin y con implantación, lijadas en papel abrasivo N° 320

Table 5. Results of Tafel and Rp tests for AISI 4140 samples with and without implantation, polished in emery paper 320

Muestra	Rp (Ωcm ²)	Ba (mv/déc)	Bc (mv/déc)	i corr (μA/cm ²)	Vel _{corr} (mpy)
B	630.58	28.5	-38.5	11.28	5.15
2b	2175.6	31.1	-46.2	3.71	1.69
2c	1784.9	32.5	-34.3	4.06	1.85
4a	629.16	28.4	-29.5	9.99	4.56
4c	1431	27.9	-38.2	4.89	2.23
5b	750.28	27.3	-36.0	8.98	4.10
5c	1241.1	34.7	-37.8	6.33	2.89

De acuerdo a los resultados reportados en la tabla 5, se observa que todas las muestras implantadas tienen una mayor resistencia a la corrosión, que puede atribuirse al efecto del nitrógeno implantado, debido a la formación de una capa protectora en el orden de las unidades atómicas, en la superficie del material hacia adentro impidiendo su reacción anódica. El comportamiento de la resistencia a la polarización de muestras implantadas a lija N°600 se reporta en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados de Rp y Tafel para muestras de acero AISI 4140 sin y con implantación, lijadas en papel abrasivo N° 600

Table 6. Results of Tafel and Rp tests for AISI 4140 samples with and without implantation, polished in emery paper 600

Muestra	Rp (Ωcm ²)	Ba (mv/déc)	Bc (mv/déc)	i corr (μA/cm ²)	Vel _{corr} (mpy)
B	1057.2	28.1	-35.4	6.43	2.94
2b	3437.4	40.7	-21.3	1.77	0.81
2c	799.33	30.1	-22.8	7.05	3.22
4a	1548.9	36.6	-34.3	4.96	2.26
4c	1629.6	35.1	-33.1	4.54	2.07
5b	1023.6	33.8	-29.7	6.71	3.06
5c	2664.2	28.4	-32.1	2.45	1.12

La disminución de la densidad de corriente de corrosión, y por lo tanto de la velocidad de corrosión de las muestras tratadas, sugiere que el tratamiento superficial con nitrógeno disminuye la disolución anódica del hierro del acero en la solución de NaCl. Aquellas muestras que presentaron una disminución en la resistencia a la corrosión (muestras 2c y 5c de la tabla 6), podría deberse a impurezas de oxígeno presentes en los procesos de preparación, implantación y caracterización debido a que no es un proceso

continuo, formándose posiblemente una capa de óxido.

El comportamiento de la resistencia a la polarización de las muestras de menor rugosidad (lijadas a N° 1200), revela que el material implantado presenta valores de resistencia a la polarización menores comparados con aquellos del material sin implantar. En la tabla 7 se observan los valores obtenidos de las pruebas de resistencia a la polarización y de Tafel para estas muestras.

Tabla 7. Resultados de Rp y Tafel para muestras de acero AISI 4140 sin y con implantación, lijadas en papel abrasivo N° 1200

Table 7. Results of Tafel and Rp tests for AISI 4140 samples with and without implantation polished in emery paper 1200

Muestra	Rp (Ωcm^2)	Ba (mv/déc)	Bc (mv/déc)	i corr ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Vel _{corr} (mpy)
B	1167.4	25.9	-38.9	5.76	2.64
2b	2291.1	24.9	-28.7	2.53	1.15
2c	2701.8	24.44	-32.2	2.23	1.02
4a	3179.8	19.4	-17.4	1.25	0.57
4c	2732.6	19.2	-20.4	1.57	0.72
5b	3475.8	34.4	-22.8	1.71	0.78
5c	3295.8	23.1	-26.2	1.62	0.74

Al comparar los resultados obtenidos de velocidad de corrosión para las diferentes rugosidades de las muestras implantadas, se observa que para el acabado más rugoso se lograron resultados de disminución en los valores de la velocidad de corrosión un poco mayores del 50 por ciento, comparados con los de la muestra no implantada. Para las muestras con implante de iones a una rugosidad intermedio, los resultados obtenidos mostraron diferentes tendencias de disminución de la velocidad de corrosión, en un caso se redujo casi en un tercio del valor de la muestra implantada, en el otro, una disminución del 30% de este valor, y como se explicó anteriormente, se presentó la disminución de la resistencia a la corrosión en dos muestras debido posiblemente a la presencia del oxígeno el cual contribuyó a la formación de un óxido metálico superficial [5].

Por último, para el material implantado con un acabado superficial más fino, la velocidad de corrosión disminuyó en valores mucho menores a la mitad del reportado por la muestra no implantada; en cuatro ensayos se lograron valores menores a un tercio y en el caso de la muestra 4a, menos de la cuarta parte. En general, se observó que la implantación iónica disminuye la

velocidad de corrosión, por lo que podría concluirse que la rugosidad superficial influye en la implantación iónica con nitrógeno, puesto que las muestras con acabado superficial con papel abrasivo 1200 lograron la mayor disminución de la velocidad de corrosión.

Un acabado superficial fino beneficia la implantación de los iones de nitrógeno en la red cristalina del material a implantar. El desbaste superficial remueve más partículas de metal de la superficie y también disminuye el área superficial disponible para la reacción de oxidación debido a que se disminuyen los sitios anódicos que promueven la corrosión, ya que no existen protuberancias (sitios de alta energía) que permiten iniciar la corrosión.

3.2 Ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta técnica permite estudiar el comportamiento electroquímico de cualquier material. Se realizaron pruebas en un electrolito de NaCl al 3% a $27 \pm 2^\circ\text{C}$, las cuales mostraron resultados que se observan en los diagramas de Bode y de Nyquist, en donde se presentan los datos de impedancia barridos desde una frecuencia de 100000 Hz hasta 0,01 Hz a una amplitud de señal de 20mV. La figura 3 presenta los diagramas de Bode obtenidos a través de EIS, de las muestras ubicadas en la posición 5c desbastadas a las tres rugosidades de trabajo.

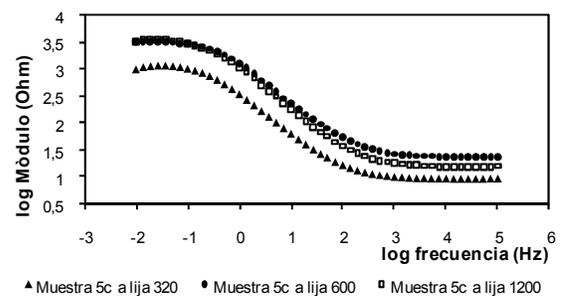


Figura 3. Diagrama de Bode para muestras de acero AISI 4140 implantado con nitrógeno a igual posición longitudinal y radial a diferentes rugosidades

Figure 3. Bode Diagram for AISI 4140 samples implanted with nitrogen at the same radial and longitudinal position and at different roughness

En el diagrama de Bode se observa que la resistencia a la polarización para la posición 5c a una rugosidad alta (lija N° 320) es menor con relación a las muestras con rugosidad intermedia y con una alta rugosidad. Para las muestras implantadas a lija N° 600 y 1200 no se observa un comportamiento electroquímico marcado, sin embargo, en el diagrama de Nyquist, figura 4, se logra percibir con más detalle las diferencias en los valores de Rp para las diferentes rugosidades.

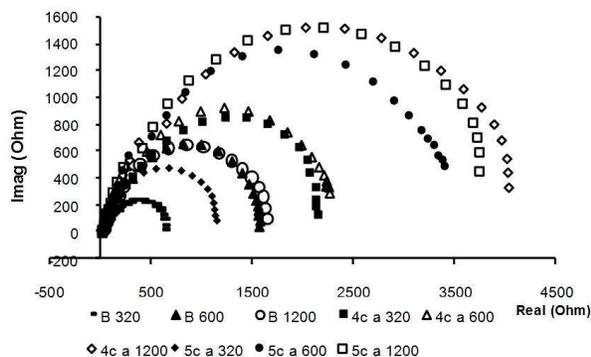


Figura 4. Diagrama de Nyquist para muestras de acero AISI 4140 implantado con nitrógeno a igual posición longitudinal y radial a diferentes rugosidades

Figure 4. Nyquist diagram for AISI 4140 samples implanted with nitrogen at the same radial and longitudinal position and different roughness

En el diagrama de Nyquist se observa que para las muestras implantadas en la posición 4c, el valor de la resistencia a la polarización (diámetro del domo) aumenta con la disminución de la rugosidad, igual caso se presenta para la muestra implantada en la posición 5c. Se presume que este aumento en la resistencia a la polarización indica que el nitrógeno implantado redujo la velocidad de corrosión, debido a la disminución de la transferencia de masa a través de los sitios en donde penetró dentro de la red. A menor rugosidad, aumentó el diámetro de las semicircunferencias en los diagramas de Nyquist, por lo que se deduce la presencia de un comportamiento capacitivo en la interfase solución-metal. A partir de las gráficas anteriores se calcularon los valores de resistencia a la solución (Rs), capacitancia de la doble capa (Cdl) y Resistencia a la transferencia de carga (Rct). Por medio de las ecuaciones 1 y 2 se determinan las capacitancias del circuito equivalente mostrado.

$$\omega = 2\pi * f \left[\frac{rad}{s} \right] \quad (1)$$

$$C = \frac{1}{\omega * Z} [F] \quad (2)$$

Donde: frecuencia f (Hz), frecuencia angular ω (rad/s), Capacitancia C (μF) y Z resistencia a la transferencia de carga (Ω). Del diagrama de Bode se observa que sólo hay un solo cambio de pendiente, y por lo tanto una sola constante de tiempo que indica un circuito simple tipo Randles. En la figura 5 se observa el modelo del circuito equivalente cuyos elementos resistivos y capacitivos describen el comportamiento electroquímico referido a la superficie de una capa sobre un metal.

El comportamiento de la mayoría de las muestras implantadas corresponden a este modelo, la diferencia radica en los valores de los elementos resistivos y capacitivos. Los resultados obtenidos por EIS para cada rugosidad se reportan en las tablas 8, 9 y 10.

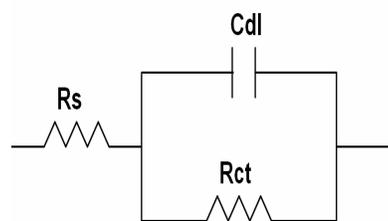


Figura 5. Circuito equivalente empleado para modelar el comportamiento electroquímico del material implantado

Figure 5. Equivalent circuit used for modeling the electrochemical behavior of implanted steel

Tabla 8. Resultados de la prueba EIS para muestras de acero AISI 4140, lijadas en papel abrasivo N° 320

Table 8. EIS results for samples polished in emery paper 320

Muestr a	Rs (Ω)	Rp (Ω)	C (μF)
B	8.974	607.271	692.284
2b	19.393	2919.517	39.906
2c	9.784	1632.713	234.208
4a	14.571	909.841	55.949
4c	15.481	2110.226	107.015
5b	27.299	912.286	668.985
5c	15.481	1138.508	333.919

Tabla 9. Resultados de la prueba EIS para muestras de acero AISI 4140, lijadas en papel abrasivo N° 600

Table 9. EIS results for samples polished in emery paper 600

Muestra	Rs (Ω)	Rp (Ω)	C (μ F)
B	22.744	1555.525	135.142
2b	11.788	4379.715	89.881
2c	18.644	1183.910	96.550
4 ^a	14.615	1903.623	51.139
4c	23.056	2258.066	91.694
5b	17.559	1198.782	512.222
5c	23.235	3414.133	78.247

Tabla 10. Resultados de la prueba EIS para muestras de acero AISI 4140, lijadas en papel abrasivo N° 1200

Table 10. EIS results for samples polished in emery paper 1200

Muestra	Rs (Ω)	Rp (Ω)	C (μ F)
B	31.552	1603.271	303.595
2b	22.105	4199.689	73.478
2c	17.471	3728.025	174.741
4a	15.715	4085.047	38.029
4c	17.508	4007.791	64.583
5b	11.311	3829.313	97.411
5c	16.065	3780.993	95.026

Según las tablas anteriores se observa que para las muestras lijadas con el papel abrasivo N° 320, se presenta un aumento en el valor de la resistencia a la polarización, indicando que el sistema presenta un comportamiento capacitivo. Para las muestras implantadas a lija 600, hay un incremento en el valor de resistencia a la polarización a excepción de la muestras 2c y 5b. Finalmente para las muestras implantadas a la rugosidad más baja (lija N° 1200), se presentan valores hasta dos veces mayores en relación a la muestra blanco.

3.3 Perfiles de Implantación

La profundidad de la penetración alcanzada por los iones implantados puede evaluarse por la exploración a través de métodos electroquímicos y se obtiene mediante la relación entre el cociente de las densidades de corriente de las muestras no implantadas e implantadas en función del sobrepotencial [4]. En la figura 6, se puede observar la distribución de los iones de nitrógeno por profundidad.

Como se puede apreciar en la figura 6, se observa un máximo en el comportamiento de las curvas. El máximo para muestras implantadas a lija N° 320 (curva 6a), corresponde a un sobrepotencial de aproximadamente 80mV; este máximo equivale a una profundidad de 625,16 Angstrom. Para las muestras implantadas a lija N° 600 la

dosis de iones de nitrógeno máxima implantada se presenta a una mayor profundidad, equivalente a 498,54 Angstrom. Finalmente para las muestras con un acabado superficial más fino (Lija N°1200), la profundidad a la cual se encuentra una máxima concentración de iones de nitrógeno por unidad de área es 341,46 Angstrom.

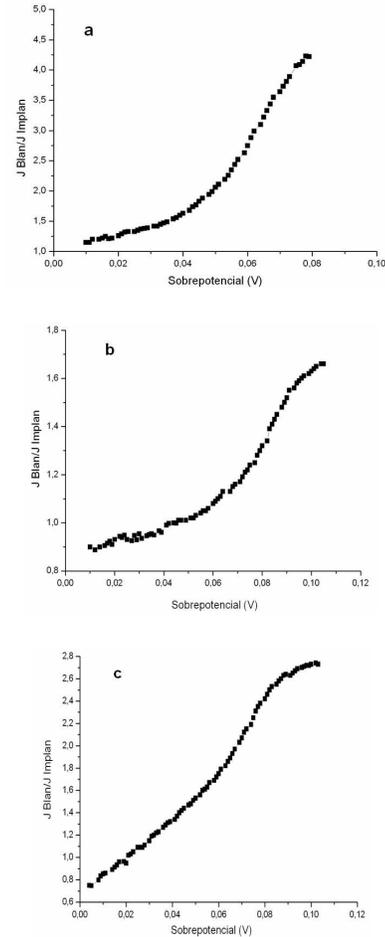


Figura 6. Perfiles aproximados de implantación para muestras implantadas lijadas en papel abrasivo a) N°320, b) N°600 y c) N°1200

Figure 6. Implantation profiles for samples polished in emery paper a) N°320, b) N°600 and c) N°1200

Adicionalmente se observa que a menores profundidades (menor sobrepotencial), la cantidad de iones de nitrógeno implantado es baja, aumentado progresivamente hasta llegar a alcanzar un máximo, para finalmente, a una cierta profundidad comenzar a disminuir. Los valores reportados de las aproximaciones de las profundidades de la concentración de los iones de

nitrógeno son muy similares a los reportados por las técnicas experimentales XPS, SIMS, AES y de simulación TRIM y DM [4].

Los ensayos de DRX se realizaron para caracterizar químicamente las muestras implantadas. Sin embargo, esta técnica no fue suficiente para determinar la formación de algún compuesto presente en el material, debido a que el nitrógeno o posiblemente algún nitruro que se haya formado, se encuentra en poca proporción como una fase amorfa o apantallado. Al observar la figura 7, se evidencia el efecto en la variación tanto en la intensidad como en las posiciones 2 theta producido en el material blanco una vez realizado el proceso de implantación.

La degradación de las muestras se realizó para evaluar la estabilidad electroquímica del material implantado. En la figura 8 se observa la variación de la resistencia a la polarización con el tiempo de exposición de la muestra, los resultados son reportados en la tabla 11. La tendencia al aumento de la resistencia a la polarización en los tiempos iniciales de exposición, podría ser atribuida a la formación de una capa protectora en la superficie del material; sin embargo, con el transcurso del tiempo dicha capa comienza a deteriorarse, razón por la cual puede ser considerada de baja estabilidad electroquímica.

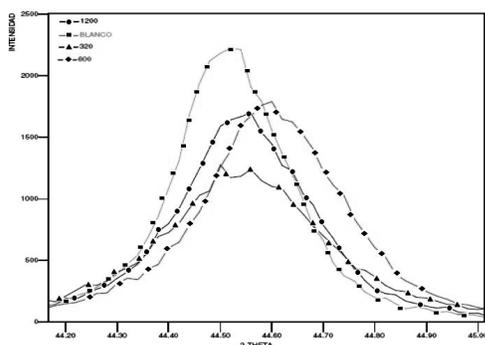


Figura 7. Superposición de los espectros DRX obtenidos para cada muestra implantada
Figure 7. Overlap of the DRX spectra obtained for each sample implanted

La fluctuación en el valor de Rp en tiempos intermedios del ensayo se atribuye a la aparición y desaparición de una capa semiestable y de baja adherencia en la superficie de la muestra. Finalmente, a tiempos de exposiciones mayores de 240 horas, se presenta la formación de una

nueva capa de óxido debido a la tendencia de aumento en los valores de Rp, es decir, se hace más resistente al medio de exposición. Los datos de los valores de la resistencia a la polarización por las técnicas electroquímicas de EIS y Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) (tabla 11) presentan una diferencia significativa, debido a que la prueba de Rp no ofrece resultados confiables cuando se realiza a muestras cuya superficie ha sido modificada; sin embargo, el comportamiento del material expuesto en el electrolito es el mismo.

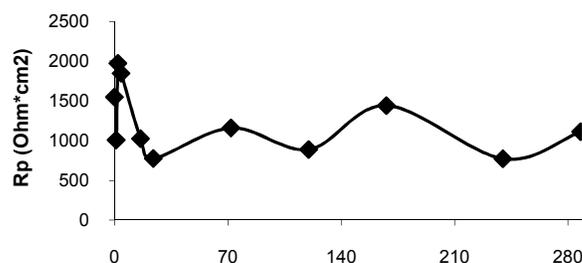


Figura 8. Resistencia a la polarización para un acero AISI 4140 implantado con iones de nitrógeno expuesto a una solución de NaCl en función del tiempo de exposición

Figure 8. Polarization resistance for implanted AISI 4140 steel with nitrogen ions sample exposed in 3%NaCl solution in function of exposure time

Como se observa en la figura 9, el valor de la resistencia a la polarización por la técnica de EIS, desde el inicio de la exposición del material en el electrolito empieza a disminuir; para un tiempo de 72 horas, dicho valor aumenta hasta un punto donde tiene una caída significativa; sin embargo, para el tiempo final de 336 horas el valor de la resistencia a la polarización aumenta.

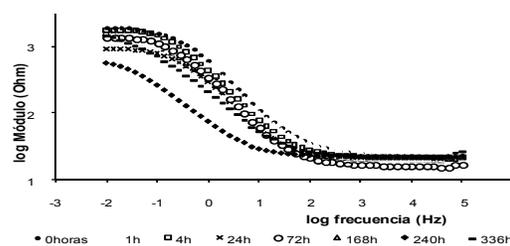


Figura 9. Diagrama de Bode para un acero AISI 4140 implantado con iones de nitrógeno expuesto a una solución de NaCl en función del tiempo de exposición

Figure 9. Bode Diagram for AISI 4140 sample implanted with nitrogen ions exposed in a 3%NaCl solution in function of exposure time

Tabla 11. Valores de resistencia a la polarización en función del tiempo de degradación

Table 11. Polarization resistance values in function of degradation time

Tiempo de Exposición	Rp por LPR	Rp por EIS
0	1547.6	1938.93
1	1005.7	1382.69
2	1970.8	2326.88
4	1846.4	1811.62
16	1025	1326.92
24	774.35	944.45
72	1157.9	944.45
120	887.42	1023.37
168	1439.7	1595.01
240	772.29	545.75
288	1111.6	1163.11
336	1542.1	1427.27

4. CONCLUSIONES

La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión y alto voltaje modifica superficialmente el acero AISI 4140, y como consecuencia, altera su comportamiento electroquímico. Además genera cambios en la topografía del material, al producirse un alisamiento en la superficie por efecto del decapado que ocurre en el proceso debido al sputtering que causa una pérdida de material.

Las mediciones electroquímicas indican que la implantación iónica del acero AISI 4140, bajo las condiciones de proceso utilizadas, muestran una disminución en la velocidad de corrosión en comparación con las muestras no implantadas.

Los resultados de las pruebas electroquímicas indican que la velocidad de corrosión disminuye considerablemente a medida que la rugosidad superficial en el material implantado disminuye. Las muestras con las menores velocidades de corrosión reportadas, fueron aquellas con el acabado superficial más fino (lija N° 1200), con velocidades de corrosión hasta cuatro veces menores en relación con la muestra no implantada con el mismo acabado.

Mediante técnicas electroquímicas se pueden obtener los perfiles de implantación con resultados similares a los obtenidos por otras

técnicas. La implantación iónica tridimensional (3DII) en descargas a baja presión y alto voltaje produce perfiles de implantación iónica (profundidad vs. iones implantados) con altas dosis de iones implantados en comparación con otras técnicas de implantación.

REFERENCIAS

[1] NIÑO, Ely Dannier. Comportamiento del Acero SAE-4140 Implantado con Iones de Nitrógeno en Ambientes Hidrogenados; Tesis de Pregrado en Física; Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004.

[2] SILVA, M. Estudio de la implantación iónica Tridimensional (3D II) en descargas a baja presión pulsadas como protección de aceros a la permeación de hidrógeno. Tesis de Magister. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004.

[3] DULCE, H. Implantación Iónica Tridimensional mediante descargas de alto voltaje a bajas presiones del dispositivo Júpiter. Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002.

[4] RUEDA, A., DULCE, H., PEÑA, G. y TORRES, P. Comportamiento de la corrosión de un acero de bajo Carbono implantado con nitrógeno. En: Revista Colombiana de Física, Vol. 38, No. 2, 2006.

[5] MARTÍNEZ, L. y PÉREZ F. The effect of nitrogen ion implantation on the corrosion behaviour of stainless steels in chloride media. En: surface and coating technology 200, 2005.

[6] CORENGIA, P., EGIDI, D.; QUINTEIRO, M. Comportamiento frente a la corrosión de aceros nitrurados por plasma. Materiales: 4° Jornadas de Desarrollo e Innovación, Noviembre 2002. Available: http://www4.inti.gov.ar/GD/4jornadas2002/pdf/ce_mec-006.pdf [citado 10 de Julio de 2009]