

**PELÍCULAS DELGADAS DE CARBONITRURO DE TITANIO SOBRE  
CARBURO DE TITANIO COMO BARRERAS PREVENTIVAS DE CORROSIÓN  
PARA ACEROS 316**



**DANIEL ALBERTO BUITRAGO  
JUAN CARLOS LOAIZA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS  
POPAYÁN  
2013**

**PELÍCULAS DELGADAS DE CARBONITRURO DE TITANIO SOBRE  
CARBURO DE TITANIO COMO BARRERAS PREVENTIVAS DE CORROSIÓN  
PARA ACEROS 316**

**DANIEL ALBERTO BUITRAGO  
JUAN CARLOS LOAIZA**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial  
para optar el título de Ingeniero Físico**

**DIRECTOR: DR. CARLOS ALBERTO RINCÓN LÓPEZ**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
INGENIERÍA FÍSICA  
GRUPO DE FÍSICA DE BAJAS TEMPERATURAS  
POPAYÁN  
2013**

## TABLA DE CONTENIDO

	Página
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b><u>CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA CORROSIÓN .....</u></b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. BARRERAS PREVENTIVAS DE CORROSION .....</b>	<b>4</b>
<b>1.2. LA CORROSION .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN EN METALES .....</b>	<b>7</b>
<b>1.4 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>9</b>
1.4.1    Corrientes de reacción. ....	13
1.4.1.1. Ley de tafel .....	14
1.4.1.2. Método de las pendientes de Tafel.....	16
1.4.2. Velocidad de corrosión .....	18
1.4.3. Potencial de corrosión .....	20
<b>1.5. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA .....</b>	<b>21</b>
1.5.1. Principio de funcionamiento de la espectroscopia de impedancia electroquímica.....	22
1.5.2. Teoría de circuitos AC y representación de valores de impedancia .....	22
1.5.3. Presentación de datos .....	24
1.5.4 Circuitos eléctricos equivalentes (CE) .....	.26
<b>1.6. EL CARBURO DE TITANIO COMO CAPA INTERMEDIA.....</b>	<b>31</b>
<b>1.7. EL CARBONITRURO DE TITANIO TiCN.....</b>	<b>32</b>
<b>1.8. OXIGENO DISUELTO EN LA SANGRE Y EN EL AGUA.....</b>	<b>33</b>
1.8.1. Presión parcial de oxígeno <i>P</i> O <sub>2</sub> .....	33
1.8.2 Contenido de oxígeno.....	34
1.8.3 Transporte de oxígeno disuelto físicamente en el plasma.....	34
<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>36</b>

<b><u>CAPITULO 2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BICAPAS DE TiCN/TiC.</u></b> .....	<b>39</b>
<b>2.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>39</b>
<b>2.2. PROCESOS DE DEPOSICIÓN PARA LA ELABORACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS</b> .....	<b>39</b>
2.2.1. Técnica de pulverización catódica asistida con campo magnético de radio frecuencia .....	40
<b>2.3. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiC y TiCN</b> .....	<b>41</b>
2.3.1. Parámetros de crecimiento empleados en la elaboración de los recubrimientos de TiCN/TiC .....	43
<b>2.3.1.1. Blanco binario</b> .....	<b>43</b>
<b>2.3.1.2. Sustratos</b> .....	<b>44</b>
<b>2.3.1.3. Potencia de ignición para el plasma</b> .....	<b>45</b>
2.3.1.4. Temperatura del sustrato.....	45
2.3.1.5. Presión y flujo de gases de argón y nitrógeno.....	45
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>47</b>
<b><u>CAPITULO 3. TECNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BICAPAS DE TiCN/TiC.</u></b> .....	<b>48</b>
<b>3.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>48</b>
<b>3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL</b> .....	<b>48</b>
3.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	48
3.2.1.1. Equipo de difracción de rayos X empleado .....	49
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	50
3.2.2.1. Principio de funcionamiento de la SEM .....	50
3.2.2.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) .....	51
3.2.2.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido empleado ..	52
<b>3.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA</b> .....	<b>52</b>
3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	52
3.3.1.1. Principio de funcionamiento de la AFM .....	53
3.3.1.2. Equipo de microscopía de fuerza atómica empleado .....	54

3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	54
3.5. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA .....	55
3.5.1. Equipo de espectroscopia de impedancia empleado .....	55
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>58</b>
<b><u>CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.....</u></b>	<b>59</b>
<b>4.1. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL .....</b>	<b>59</b>
4.1.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD) .....	59
4.1.2. Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) .....	61
4.1.3. Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC.....	65
<b>4.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO .....</b>	<b>68</b>
4.2.1. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM).....	68
<b>4.3. ANÁLISIS DE PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS .....</b>	<b>71</b>
4.3.1. Análisis EIS.....	71
4.3.2. Análisis Tafel .....	83
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1. Elementos básicos para establecer reacciones redox</b> .....	<b>6</b>
<b>Figura 1.2. Clasificación de los procesos de corrosión</b> .....	<b>8</b>
<b>Figura 1.3. Representación esquemática de las diferentes formas de corrosión. En todos los casos el metal es visto en corte.</b> .....	<b>9</b>
<b>Figura 1.4. Equilibrio eléctrico en la interface metal-medio</b> .....	<b>10</b>
Figura 1.5. Diagrama de energía libre en la interface metal-solución, en función del potencial .....	13
Figura 1.6. Reacciones electroquímicas de acuerdo al tipo de polarización. ....	14
Figura 1.7. Representación semilogarítmica donde se aprecian las zonas correspondientes a la ley de Tafel, y su intersección que determina la densidad de corriente de intercambio. ....	17
Figura 1.8. Frente de avance de la corrosión con disolución general .....	18
Figura 1.9. Situación de un electrodo de hierro en una solución aireada. ....	21
Figura 1.10. Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R y C. RI representa el elemento resistivo y $jX_C$ representa el elemento capacitivo. ....	23
Figura 1.11. Gráfico de Nyquist con vector de impedancia. A frecuencias bajas el sistema se comporta de una manera más resistiva, a frecuencias altas el sistema es más capacitivo. ....	25
Figura 1.12. Gráfico de Bode en el que se muestra la relación de la impedancia, frecuencia y ángulo de fase. ....	25
Figura 1.13. Circuito de Randles. ....	27
Figura 1.14. Espectros de impedancia (a) Nyquist (b) Presencia de impedancia Warburg (c) Bode: $ Z $ vs $f$ (d) Bode: ángulo de fase vs $f$ . ....	29
Figura 1.15. Circuito equivalente para un electrodo con recubrimiento protector. ..	30
Figura 1.16. Espectros de impedancia para un sistema recubrimiento-sustrato (a) Nyquist y (b) Bode. ....	31
Figura 1.17. Diferentes estructuras del sistema Ti-N, donde las esferas más grandes representan las disposiciones de Ti y las esferas más pequeñas oscuras son el nitrógeno. ....	33
Figura 2.1. Sistema de Pulverización catódica asistida con campo magnético. ....	41
Figura 2.2. Equipo de pulverización catódica Balzers BAE 250 (Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas - Universidad del Cauca). ....	42

Figura 2.3. Blanco binario de Titanio/grafito empleado para la producción de recubrimientos compuestos de TiCN...	40
Figura 2.4. Esquema del sistema de pulverización catódica empleado para la fabricación de recubrimientos compuestos de TiC/TiCN. ....	46
Figura 3.1. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.....	49
Figura 3.2. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (Laboratorio de física del plasma - Universidad Nacional sede Manizales).....	50
Figura 3.3. Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie....	51
Figura 3.4. Equipo de microscopía electrónica de barrido ESEM XL30 TMP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales).....	52
Figura 3.5. . (a) Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. (b) La fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra.....	53
Figura 3.6. Equipo de microscopía de fuerza Easyscan 2 AFM fabricado por Nanosurf, (Laboratorio de películas delgadas de la Universidad Javeriana - Sede Bogotá).....	54
Figura 3.7. EIS Gamry PCI-4/750(Laboratorio de Física de la Universidad Nueva Granada - Sede Bogotá).....	56
Figura 3.8. Celda electroquímica para obtención de espectros de impedancia EIS (Laboratorio de Física de la Universidad Nueva Granada - Sede Bogotá).....	56
Figura 4.1. Espectro DRX de recubrimientos de TiCN crecidos mediante diferentes flujos de N <sub>2</sub> y una potencia de 80 W.....	60
Figura 4.2. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de (a) 1 sccm y (b) 2 sccm de N <sub>2</sub> .....	62
Figura 4.3. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de 3 y 4 sccm de N <sub>2</sub> .....	62
Figura 4.4. Espectro EDS y micrografía SEM de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de 7 sccm de N <sub>2</sub> .....	63
Figura 4.5. Eficiencia de pulverización en función del número atómico.....	63
Figura 4.6. Concentración de Ti, C, y N en los recubrimientos de TiCN/TiC.....	64
Figura 4.7 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 1sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.....	65
Figura 4.8 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 2sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.....	66
Figura 4.9 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 3sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.....	66

Figura 4.10 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 4sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.....	66
Figura 4.11 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 7sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.....	67
Figura 4.12. Imagen de un recubrimiento de TiCN/TiC crecido con un flujo de: (a) 1sccm, (b) 2 sccm, (c) 3 sccm de nitrógeno.....	68
Figura 4.13. Imagen de un recubrimiento de TiCN/TiC crecido con un flujo de: (a) 4 sccm, (b) 7 sccm de nitrógeno. ....	69
Figura 4.14. Imagen de la línea central y la rugosidad promedio.....	70
Figura 4.15. a. Diagrama Nyquist que representa la medición EIS de todas las muestras con un tiempo de inmersión de 0 días. ....	72
Figura 4.15. b. Diagrama Nyquist que representa la medición EIS de todas las muestras con un tiempo de inmersión de 7 días. ....	72
Figura 4.16. Gráfico de Bode para recubrimientos TiCN/TiC con variación en flujo de nitrógeno según el tiempo de inmersión. a) 7 horas y b) 7 días.....	73
Figura 4.17. (a) Circuito eléctrico equivalente usado para ajustar los datos EIS experimentales de las muestras 1,2 y 7 sccm. (b) Modelo físico del CE.....	75
Figura 4.18. Circuito eléctrico equivalente usado para ajustar los datos EIS experimentales de las muestras 3 y 4 sccm.....	76
Figura 4.19. Gráfico de Bode de la muestra crecida con 3sccm de nitrógeno con un tiempo de inmersión de 0 horas, el ajuste que hace el software se muestra con la línea azul y roja. Los puntos negros representan el módulo de impedancia y las cruces azules representan el ángulo de fase contra la frecuencia. ....	77
Figura 4.20. Grafico Bode de muestra con flujo 1sccm que ha reaccionado durante 6 horas con la solución de Hank, en cruces se muestra el ángulo de fase y en puntos se muestra el módulo de la impedancia. ....	79
Figura 4.21. Figura 4.21. Diagrama Tafel obtenido para bicapas de TiCN/TiC variando el flujo de nitrógeno. ....	83
Figura 4.22. Grafico Tafel de la muestra con flujo de nitrógeno 3sccm donde se muestra el método de extrapolación-intersección para determinar los valores de potencial y corriente de corrosión.....	88
Figura 4.23. Gráfico de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión (b) versus flujo de nitrógeno para bicapas TiC/TiCN sobre acero AISI 316....	90

## LISTA DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Elementos eléctricos usados en un CE .....	30
Tabla 2.1. Características del acero AISI 316. ....	44
<b>Tabla 2.2. Composición química (% en peso).....</b>	<b>45</b>
<b>Tabla 2.3. Diseño experimental de las bicapas de TiCN/TiC crecidos sobre los sustratos de acero 316... ..</b>	<b>46</b>
<b>Tabla 3.1. Composición química del electrolito (solución de Hanks).....</b>	<b>57</b>
<b>Tabla 4.1. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento de TiCN/TiC crecido con flujos desde 1 sccm a 7sccm de N<sub>2</sub>.. ..</b>	<b>.64</b>
Tabla 4.2. Datos promedio de las imágenes en función el flujo de nitrógeno.....	69
<b>Tabla 4.3. Resultados obtenidos de los valores de la resistencia a la polarización antes y después de la inmersión.... ..</b>	<b>77</b>
<b>Tabla 4.4. Muestra los resultados obtenidos de la medición Tafel del recubrimiento bicapa TiC/TiCN variando el flujo de Nitrógeno.....</b>	<b>86</b>

## INTRODUCCIÓN

El carbonitruro de titanio TiCN, en película delgada viene estudiándose desde hace más de dos décadas en muchos grupos de investigación por sus excelentes propiedades mecánicas y tribológicas. Para su crecimiento se usan diferentes métodos por plasma, así por ejemplo en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca se ha explorado el método de co-sputtering para estudiar este material como recubrimiento antidesgaste en aceros M2 [1]. Este material es considerado de alto impacto tecnológico comúnmente usado en industria aeroespacial, microelectrónica, tecnología de semiconductores debido a sus características sobresalientes como alta dureza y módulo de Young, baja fricción, alta estabilidad química, alta conductividad térmica y eléctrica y una alta temperatura de fusión. En la literatura científica son pocos los trabajos que se reportan de este material en cuanto a sus propiedades y aplicaciones como barreras anticorrosivas, por lo que el objetivo general de este trabajo es enfatizar la caracterización en este tópico. Se explora el crecimiento de este material usando el método de co-sputtering con un blanco binario (mitad titanio/mitad grafito), sobre aceros AISI 316 con el propósito de estudiar sus características como barrera preventiva de corrosión. Este método de crecimiento es de bajo costo y permite crecer películas delgadas de este material sobre cualquier tipo de sustrato.

Para el propósito de nuestro estudio se obtuvieron bicapas de carburo de titanio (TiC) y carbonitruros de titanio (TiCN) con el fin de promover el desarrollo de interfaces altamente adherentes entre ellos [2]. Esta estructura de capas está relacionada con el concepto de multicapas que en la tecnología de recubrimientos es muy importante debido a que el recubrimiento de la primera capa, en contacto con el sustrato, tiene como función promover una buena adherencia y la capa o capas superiores siguientes se eligen con el fin de obtener las propiedades deseadas tales como tribológicas, mecánicas, eléctricas, magnéticas, ópticas, decorativas, anticorrosivas entre otras. [3].

Los recubrimientos en bicapa de TiC y TiCN pueden combinar sus propiedades para lograr un mejor aprovechamiento de éstas que las observadas solo en monocapa. Las bicapas, o multicapas, además ofrecen mayor ligadura en la interfase como resultado de la interdifusión de una capa sobre otra, como también una mejor adherencia sobre sustratos de acero con contenido de carbono debido a la interdifusión del carbono al sustrato [4]. Las propiedades generales de los recubrimientos en monocapa como multicapas son función de sus parámetros de crecimiento. Por lo que en este trabajo se obtuvieron y se caracterizaron películas delgadas en bicapa de carbonitruro de titanio (TiCN) sobre carburo de titanio (TiC) sobre aceros tipo 316 (AISI). Durante el crecimiento, se aplicaron diferentes flujos de nitrógeno dentro de la cámara, con el fin de observar el efecto que tiene el flujo de nitrógeno sobre las propiedades corrosivas del recubrimiento.

En este trabajo se exponen los siguientes capítulos. Inicialmente en el capítulo 1, se habla de las generalidades de las barreras preventivas de corrosión propiamente dicha. En el capítulo 2, se describe el funcionamiento del equipo empleado para la fabricación de los recubrimientos, se detallan los parámetros estudiados. Posteriormente, en el capítulo 3, se describen cada una de las técnicas de caracterización empleadas, su principio de funcionamiento y el equipo empleado para cada una de ellas. En el capítulo 4, se detallan los resultados obtenidos y se hace un análisis respectivo para cada uno de ellos; finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo y se recomiendan algunos trabajos futuros.

# CAPITULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE LA CORROSIÓN

## 1. INTRODUCCION.

La utilización de metales en implantes biomédicos se basa fundamentalmente en las condiciones extremas a los que éstos están sometidos en servicio [5]. Idealmente un implante metálico debería ser completamente inerte en el cuerpo humano; sin embargo, rara vez sucede así. Los fluidos orgánicos son extremadamente hostiles a los materiales metálicos y su efecto sobre los implantes y de éstos sobre los tejidos circundantes es de fundamental importancia.

Los metales tienen tendencia termodinámica a corroerse, sin embargo poseen en común la formación de una película protectora que es capaz de mantener los niveles de corrosión en valores aceptables, de manera que estos valores sean bajos para una aplicación concreta. No obstante, la eficacia de esta película es limitada y la capacidad anticorrosiva del metal depende también de la microestructura de la superficie [6]. A pesar de los numerosos avances realizados en cirugía ortopédica, los materiales para estas aplicaciones están aún en estudio. Como ejemplo, los aceros inoxidable son mayoritariamente usados a nivel mundial en implantes temporarios, mientras que otras aleaciones como Cromo-Cobalto (Cr-Co) y Titanio (Ti), se usan para implantes permanentes.

Con respecto a los aceros inoxidable en el mercado colombiano existen una diversidad de composiciones químicas las cuales le otorgan cualidades particulares y deseadas; desde el grado de implantes médicos, instrumentos quirúrgicos, como en la industria de alimentos y productos químicos, por citar otros. Como ejemplo se encuentran comúnmente los siguientes: 17-4, 304, 316, 316L, 455 y 589. Los aceros inoxidable son aleaciones de acero con un 10% de contenido de cromo en masa. Otros metales que pueden contener por ejemplo son molibdeno y el níquel. El contenido de cromo produce en los aceros inoxidable una alta resistencia a la corrosión, dado que el cromo, u otros metales aleantes que contienen, poseen gran afinidad por el oxígeno y reaccionan con él formando

una capa pasivadora, evitando así la corrosión del hierro. Sin embargo, esta capa puede ser afectada por algunos ácidos, dando lugar a que el hierro sea atacado y oxidado por mecanismos intergranulares o picaduras generalizadas en la superficie del acero. La biocompatibilidad por lo tanto de los metales utilizados en implantología o en otras aplicaciones está íntimamente relacionada con las características superficiales de los implantes. El objetivo de este trabajo, por lo tanto, es realizar un tratamiento superficial usando recubrimientos duros de TiCN/TiC al acero inoxidable AISI 316 y estudiar el potencial de este sistema como barrera anticorrosiva.

### **1.1 BARRERAS PREVENTIVAS DE CORROSION**

Una barrera preventiva de corrosión, es una capa protectora que se sobrepone a la superficie de una pieza de uso técnico con el fin de proporcionarle una mayor resistencia a la corrosión provocada por el entorno en el cual se encuentra. Esta capa también puede aportar propiedades importantes como disminuir el coeficiente de fricción, el desgaste, aumentar la dureza entre otras.

La corrosión produce un deterioro de las superficies metálicas a través de la interacción de éste con el medio, y se produce por diferentes causas dependiendo del medio y de los mecanismos, como se mostrará más adelante. Existen diferentes métodos para mitigar el fenómeno de corrosión que depende de la aplicación en particular. Para el caso que nos ocupa en este trabajo está el de procesos de pasivación y/o recubrimientos. El primer caso se logra mediante la transformación superficial del metal, formándose una capa de óxido, esta capa debe ser impermeable para evitar la penetración del electrolito. Esta capa pasivante puede formarse en algunos casos naturalmente como en el aluminio, cuando se forma sobre su superficie una capa de óxido de aluminio que protege de la corrosión y en otros casos se puede generar intencionalmente.

Los recubrimientos protectores o capas pasivadoras pueden ser obtenidos actualmente por técnicas de plasma, tales como el sputtering, ablación laser, descargas pulsadas, entre otras. Debido a la relación costo-efectividad-simplicidad

estas técnicas son consideradas hoy en día alternativas viables en comparación con otros métodos. La técnica de Sputtering en particular, permite obtener recubrimientos duros anticorrosivos de muchos metales de transición con espesores de unos pocos nanómetros hasta unas cuantas micras como también recubrimientos en forma de bicapas o multicapas. Esta técnica permite crecer por ejemplo, materiales nanocristalinos con tamaños de grano menores que 100 nm. Los pequeños tamaños de grano y la alta fracción en volumen de las fronteras de grano pueden resultar en un buen comportamiento a la corrosión.

Los recubrimientos de carburos y/o nitruros de metales de transición han mostrado un excelente desempeño para aplicaciones en condiciones extremas de altas temperaturas y ambientes corrosivos, son químicamente inertes y más nobles que los aceros.

## **1.2 LA CORROSIÓN**

En el caso de elementos metálicos, la corrosión es un proceso electroquímico en el que hay transferencia de electrones; uno de esos procesos en electroquímica se conoce como reacción de óxido-reducción en el que agentes oxidantes y agentes reductores presentes en el medio intercambian electrones y ocurre el cambio de estados de oxidación en cada agente. Este intercambio de electrones durante algún tiempo en una superficie metálica cambia la estructura física y química del material dañándolo y finalmente destruyéndolo. El proceso de corrosión se presenta con el fin de reducir el nivel de energía libre de un sistema; ocurre a lo largo de un periodo ya sea a altas o en bajas temperaturas [7]. Así mismo, la mayoría de los elementos metálicos y no metálicos se obtienen a partir de sus minerales por procesos de oxidación o de reducción [8]. Los componentes esenciales para que se establezca la corrosión, figura 1.1 son:

1. El ánodo cede los electrones al sistema y se corroe (oxidación).
2. El cátodo recibe los electrones por medios químicos o reacciones con iones.

El cátodo y ánodo deben estar eléctricamente conectados para permitir la libre transferencia de electrones. A continuación se hace una breve descripción de cada una de las principales etapas en el proceso de redox.

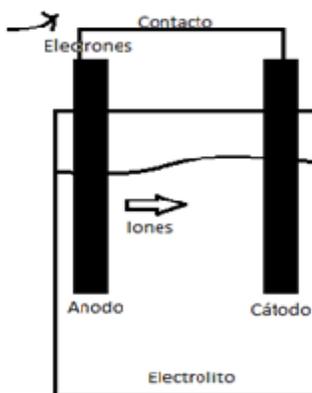
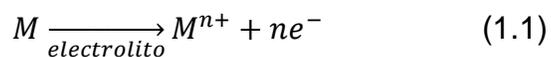


Figura 1.1. Elementos básicos para establecer reacciones redox

*Reacción anódica:* cuando el ánodo (M) es sometido a entregar sus electrones, estos iones metálicos entran en la solución electrolítica y entonces ocurre la oxidación, como en la siguiente reacción:



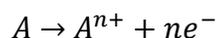
M es el material anódico, n es el número de electrones cedidos,  $e^{-}$  es la carga eléctrica.

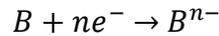
*Reacción catódica:* reacción inversa a la anódica, en ésta, los electrones desprendidos del ánodo (iones) en combinación con los electrones en el cátodo se establecen en su superficie haciendo que el cátodo se reduzca.



La nomenclatura es igualmente adoptada que en el caso anterior para esta semireacción.

La suma de las semireacciones produce la reacción global; sean las especies A y B en una reacción redox, donde A es el material del ánodo y B el material del cátodo. Las siguientes ecuaciones muestran las reacciones de oxidación y reducción de cada especie respectivamente:





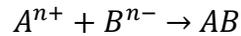
La suma de las semireacciones es:



Cuyo resultado es:



Por último los iones se combinan para formar AB:



Esta nueva especie AB se encuentra presente en forma de óxido en los metales y perjudican o benefician los procesos redox generando otros elementos procedentes de la reacción que son perjudiciales para los órganos en implantes biomédicos e incluso para la vida del usuario. Por otra parte, si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras [7].

### 1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN EN METALES

Existen varios criterios para clasificar los procesos de corrosión. Los más importantes, descritos en la Fig. 1.2 son los basados en la morfología y en el mecanismo según el cual se produce.

La corrosión se presenta en formas diversas, según se aprecia en la Fig. 1.3; algunas veces consiste en una disolución general de la materia, que se expresa en pérdida de peso o adelgazamiento de pared; en otras, el deterioro es localizado, asumiendo formas distintas según el caso. En la Fig. 1.3 se describen algunas de las principales apariencias que ofrece el fenómeno en distintas circunstancias.

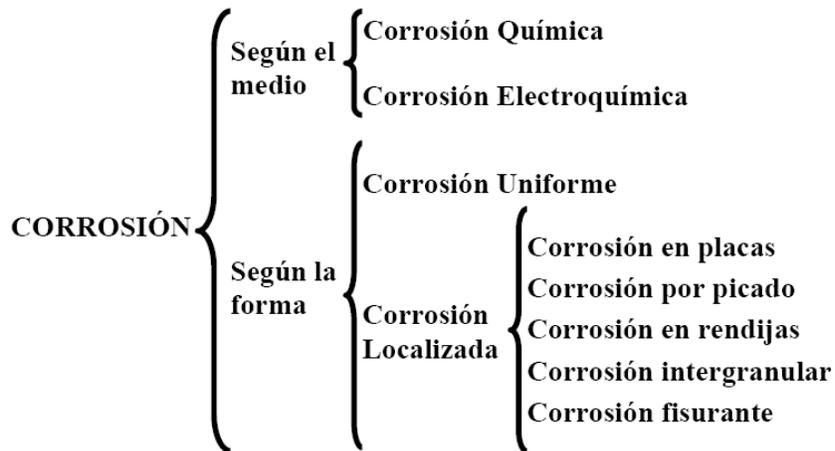


Figura. 1.2 Clasificación de los procesos de corrosión

Corrosión uniforme: El ataque es parejo en toda la superficie del elemento, de modo que se puede evaluar su avance por medio de la detección de la reducción en el espesor y por la pérdida de peso.

Corrosión por picado (pitting corrosion): El ataque es muy localizado en algunas zonas aisladas de la superficie, mientras que el resto puede presentar un aspecto incólume.

Corrosión por rendijas: Se produce en zonas donde el medio corrosivo tiene acceso restringido, como grietas que quedan entre superficies solapadas.

Corrosión intergranular: La corrosión avanza por entre los granos cristalinos que conforman la microestructura del material metálico.

Corrosión bajo tensiones: Es un fenómeno sinérgico entre la acción química del medio corrosivo y las acciones mecánicas sobre una determinada pieza.

Otras formas de corrosión: Ya sea por la morfología o el mecanismo de ataque, se clasifican también los siguientes tipos de corrosión: corrosión-erosión, cavitación, corrosión filiforme, corrosión microbiológica, corrosión por placas, corrosión fatiga, corrosión galvánica, daño por hidrógeno, entre otras.

Las formas de corrosión más comunes son las de bajo tensión, por picadura e intergranular.

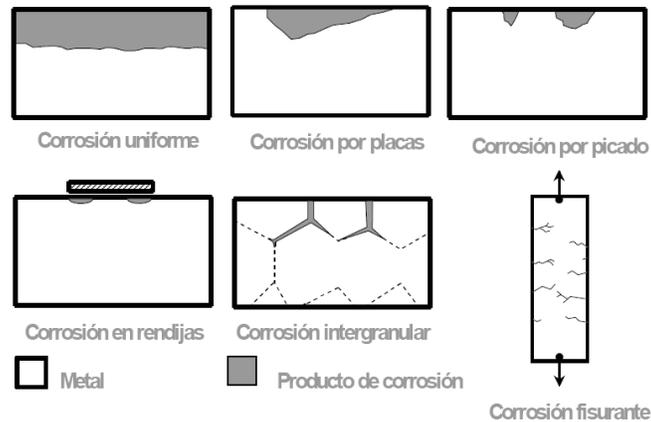


Figura. 1.3. Representación esquemática de las diferentes formas de corrosión. En todos los casos el metal es visto en corte.

#### 1.4 CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

Este tipo de corrosión se refiere, principalmente, a los casos en que el metal es atacado por el agente corrosivo en presencia de un electrolito. Esta clase de corrosión puede producirse sin fuerza electromotriz exterior, constituyendo la corrosión galvánica, y por la acción además de una fuerza electromotriz exterior, constituyendo la corrosión electroquímica propiamente dicha. Cualquiera sea la forma en que ocurre, siempre implica la extracción de átomos del metal o aleación afectada. Esto ocurre debido a la afinidad química del metal con el agente corrosivo, por ejemplo, en el oxígeno, el átomo metálico prefiere encontrarse combinado que en el estado original. En términos energéticos, el estado corroído es de menor energía libre que el no corroído. Normalmente, para extraer un átomo de metal en el vacío se requiere suministrarle una energía del orden de 5 eV. Sin embargo, en presencia de un medio corrosivo, como podría ser una solución salina en agua, este valor se reduce a la décima parte, o sea, al orden de 0,5 eV. Ahora bien, los átomos de un metal se encuentran formando parte de la estructura cristalina, cuando se produce el salto de átomos fuera de ésta por el proceso de corrosión, deja atrás algunos de sus electrones en el metal. Este cambio de estado, llamado reacción de disolución, se puede representar por la ecuación (1.1).

Esta es una reacción electroquímica, ya que involucra la transferencia de carga a través de la interface metal-medio corrosivo. Esta transformación tiene un punto de equilibrio por la atracción electrostática entre los iones disueltos y los electrones en el cristal, la cual está caracterizada por una diferencia de potencial eléctrico específico  $E$  a través de la interfase correspondiente a la acumulación de cargas producidas, según se ilustra en la Fig.1.4. Una vez accedido al equilibrio, energéticamente le dará lo mismo a los átomos disolverse o permanecer en el metal, este intercambio de cargas establece una corriente de intercambio. Este potencial  $E$  de equilibrio puede ser calculado a partir de la termodinámica. Para determinar de una manera cuantitativa el intercambio de carga se determina lo que se llama comúnmente la velocidad de corrosión.

Dependiendo de las condiciones eléctricas del material para realizar la corrosión, el metal se puede comportar como oxidante o como reductor. De producirse la oxidación del metal, los electrones presentes en su superficie se separan del metal y se produce la oxidación de la superficie. En el proceso de reducción, el metal recibe electrones del medio y por tanto la superficie del metal se reduce. El proceso mediante el cual hay transferencia de electrones de una superficie a otra se conoce como Farádico, produciendo la disolución del acero.

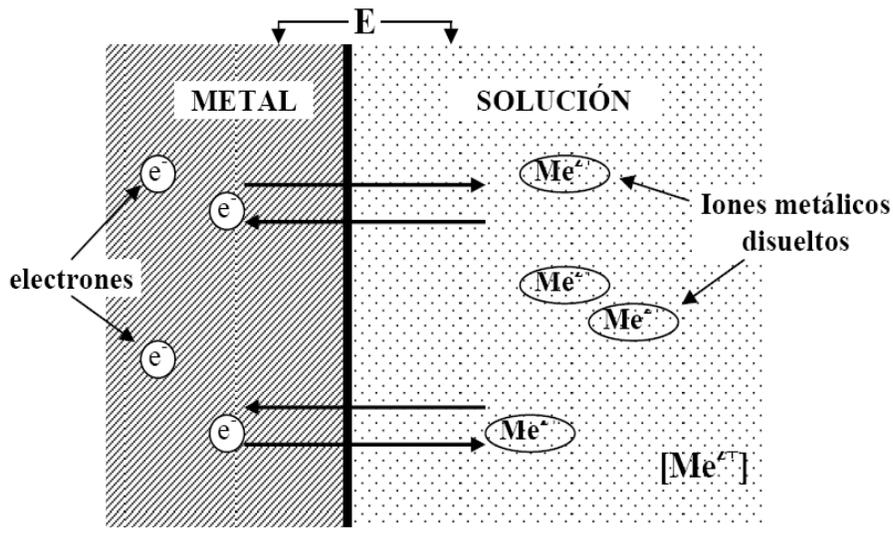


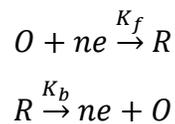
Figura. 1.4. Equilibrio eléctrico en la interface metal-medio

Como se había mencionado anteriormente la corrosión puede visualizarse como una reacción redox, el equilibrio químico para una especie en estado oxidado y reducido es:



Donde O es la especie oxidada, R es la especie reducida,  $n$  y  $e$  es la cantidad y la carga del electrón, respectivamente.

Al igual que en el caso de una reacción en solución, donde están presentes los reactivos, productos y un medio, se establecen unas constantes de velocidad para cada sentido de la reacción:



Estas constantes determinan la velocidad de reacción, así:

$$v_f = k_f * C_O$$

$$v_b = k_b * C_R$$

Donde  $v_f$  es la velocidad de reacción en sentido reactivo-producto,  $v_b$  es la velocidad de reacción en sentido producto-reactivo,  $k_f$  y  $k_b$  son las constantes velocidad de reacción,  $C_O$  y  $C_R$  son las concentraciones de los reactivos y de los productos, respectivamente.

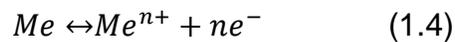
Se debe tener en cuenta de qué manera las concentraciones de estas especies definen el potencial de equilibrio de la reacción. Para estimar el potencial de reducción de un electrodo fuera de sus condiciones estándar se usa la ecuación de Nernst [8,9], partiendo de una condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constante), la ecuación de Nernst es:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_P]}{[C_R]} \quad (1.3)$$

Donde E es el potencial de reducción del electrodo,  $E^{\circ}$  potencial en condiciones estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C), R constante de gas, T temperatura en Kelvin, n cantidad de electrones que

participan en la reacción,  $F$  constante de Faraday (96500 C/mol),  $C_R$  concentración de reactivos y  $C_P$  concentración de productos.

De acuerdo a la ecuación (1.3), cuando la concentración de productos sea igual a la de reactivos en la reacción, se tendrá que:  $E = E^o$ . En ese momento el potencial del electrodo será igual al potencial estándar. Por esto, a la constante  $E^o$  se la denomina Potencial Normal de Electrodo, ya que corresponde a la situación “normalizada” de concentración de iones disueltos. La situación de equilibrio se representa por la reacción 1.4.



Si un electrodo no se encuentra a su potencial de equilibrio, se dice que está “polarizado”. Si por alguna razón el potencial de electrodo se encuentra por arriba del potencial de equilibrio (polaridad eléctrica más positiva), esto tenderá a provocar el rechazo de los iones metálicos (de carga también positiva) y favorecer, por lo tanto, la disolución del metal, representada por la ecuación (1.1). Si, por el contrario, el potencial de electrodo se encuentra por debajo del de equilibrio, esto tenderá a provocar el retorno de los iones disueltos y su redeposición en el electrodo, lo que constituye una reacción inversa a la expresada en (1.1), tratándose de una reacción de deposición, reacción (1.2).

Energéticamente, la polarización del electrodo altera la tendencia de los saltos iónicos, favoreciendo un sentido o el otro, según esquematiza la Fig. 1.5.

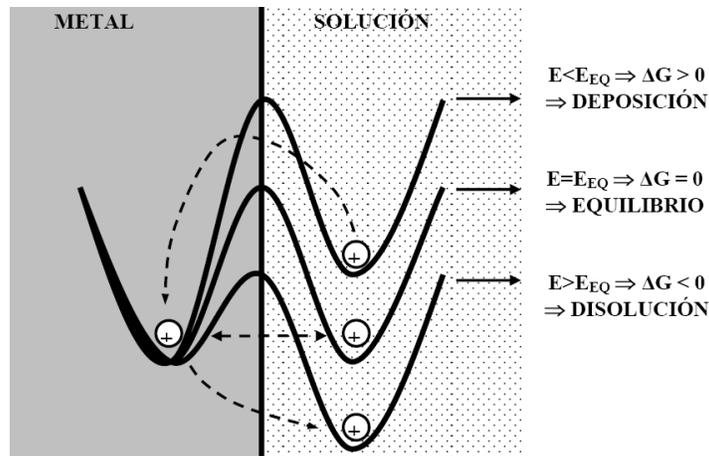


Figura. 1.5. Diagrama de energía libre en la interfase metal-solución, en función del potencial

Las reacciones de disolución también llevan el nombre de reacciones anódicas o reacciones de oxidación, mientras que las reacciones de deposición se denominan asimismo reacciones catódicas o reacciones de reducción. La Fig. 1.6 esquematiza las distintas situaciones electroquímicas que se producen de acuerdo al tipo de polarización. En todos los casos, las reacciones indicadas son posibles de acuerdo a la termodinámica, pero ésta nada dice acerca de la velocidad a la cual ocurrirán. Esto dependerá de la cinética de cada proceso. Lo que sí se puede afirmar, es que aquellas reacciones que termodinámicamente no son posibles no van a ocurrir nunca.

De acuerdo a este criterio, aquellos metales que tengan un potencial de equilibrio más alto (y que por lo tanto tienen menos probabilidad de encontrarse polarizados anódicamente) van a estar menos sujetos a situaciones de probable disolución.

#### 1.4.1 Corrientes de reacción.

Cuando un electrodo se encuentra fuera de su equilibrio se producirán reacciones de disolución o de reducción, que implicarán la transferencia de cargas eléctricas a través de la interfase metal-solución. Esto configura un pasaje de corriente eléctrica  $i$  que será proporcional a la carga del electrón  $e$ , a la cantidad de iones  $N$  que se disuelven por unidad de tiempo  $t$ , y a la cantidad de carga  $n$  que transporte cada ion:

$$i = ne \frac{N}{t} \quad (1.5)$$

La intensidad de corriente dependerá de cuán alejado del equilibrio se encuentre. Si se define como **sobrepotencial**  $\eta$  a la diferencia entre el potencial de un electrodo y el de su equilibrio ( $\eta = E - E_{EQ}$ ), se puede demostrar a partir de la ecuación de Butler-Volmer (se verá mas adelante) la siguiente relación, conocida como **Ley de Tafel**:

$$\eta_{\pm} = a_{\pm} + b_{\pm} \ln i \quad (1.6)$$

Los subíndices  $\pm$  indican sobrepotenciales catódicos o anódicos, correspondiendo en cada caso distintas constantes **a** y **b**.

Para determinar la corriente de intercambio o densidad de corriente que presenta un recubrimiento (en este caso TiCN) frente a la variación de potencial por medio de una señal DC se usa el diagrama de Tafel.

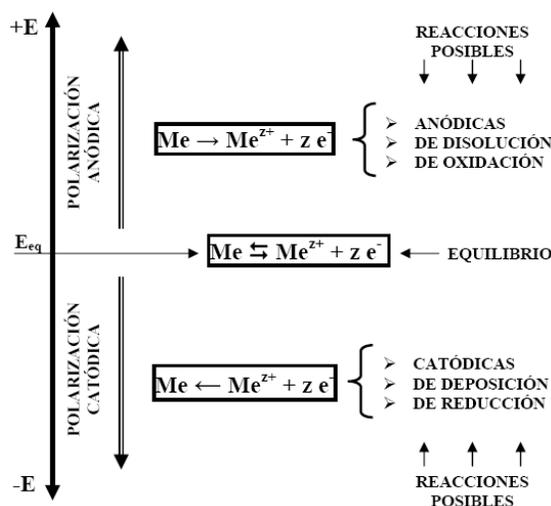


Figura. 1.6. Reacciones electroquímicas de acuerdo al tipo de polarización

#### 1.4.1.1 LEY DE TAFEL

La observación y el establecimiento de la relación existente entre la corriente y el potencial del electrodo datan de hace más de un siglo, desde que Tafel, en 1905, dedujo de manera teórica la ecuación de polarización de un electrodo reversiblemente polarizable, en el cual se desarrolla un sistema casi reversible. Como en cualquier proceso electroquímico, la velocidad de corrosión viene dada

por la corriente. En cuanto a la corriente de corrosión, estará limitada por el paso más lento de toda la secuencia de etapas que tienen lugar; las posibilidades son:

- La transferencia electrónica en el ánodo.
- El transporte de especies a través del electrolito.
- La transferencia electrónica en el cátodo.

En el caso de la corrosión, el área disponible es fundamental. Hay que entender que la corriente neta es cero. Pero se define la corriente de corrosión cómo la corriente cuando se alcanza un estado estacionario. La ecuación que relaciona la corriente eléctrica con cambios en el potencial del metal causados por una fuente externa es la ecuación de Butler-Volmer; cuya forma matemática es:

$$i = i_{COR} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp^{-\left(\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right)} \right] \quad (1.7)$$

Donde:

R= constante de los gases.

T= temperatura

n= número de electrones en el proceso anódico

n´= número de electrones en el proceso catódico

F= constante de Faraday

i= densidad de corriente que fluye debido a que se aplica un potencial externo.

$i_{COR}$ = densidad de corriente de corrosión

$\alpha$  y  $\beta$ = coeficientes de transferencia

$\eta$ = sobrepotencial.

Este sobrepotencial que no es más que la diferencia entre un potencial del electrodo de trabajo (en este caso del recubrimiento TiCN) y uno de referencia se define como:

$$\eta = E - E_{eq}$$

Donde  $\eta$  es sobrepotencial,  $E$  potencial de electrodo de trabajo,  $E_{eq}$  potencial de equilibrio. La curva corriente-potencial puede ser simplificada mostrando solo la parte lineal, a estos diagramas se les llama de Tafel y son diagramas donde se representa el potencial eléctrico en función del logaritmo de la densidad de corriente neta o total. Estos diagramas pueden ser utilizados para el cálculo de la intensidad de corriente de corrosión.

#### 1.4.1.2 Método de las pendientes de Tafel.

La ecuación 1.6, conocida como ley de Tafel tiene un papel importante en electroquímica y es en la búsqueda de su justificación teórica que se han podido encontrar las hipótesis correctas para el mecanismo de una reacción electroquímica. Los diferentes tratamientos matemáticos que se pueden involucrar en esta ecuación sugieren valores límites en el sobrepotencial, esto es, que la variación del potencial del electrodo con respecto a uno de referencia, sea por encima del valor del potencial propio del sistema sustrato-recubrimiento y por debajo de éste mismo.

La ecuación para sobrepotencial alto supone el despreciar una corriente frente a otra obteniendo de la ecuación 1.6:

$$i_T = i_{COR} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad \text{Si } \eta \geq 120mV$$

$$i_T = i_{COR} \left[ -\exp\left(-\frac{\beta n' F}{RT} \eta\right) \right] \quad \text{Si } \eta \leq -120mV$$

Si aplicamos logaritmos obtenemos:

$$\begin{aligned} \ln(i_T) &= \ln\left(i_{COR} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right)\right) \Rightarrow 2.3 \log i_t = 2.3 \log i_{COR} + \frac{\alpha n F}{RT} \eta \Rightarrow \log i_t \\ &= \log i_{COR} + \frac{\alpha n F}{2.3 RT} \eta \end{aligned}$$

Despejando  $\eta = f(\log i_t)$

$$\eta = \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \log(i_t) - \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \log(i_{COR})$$

De esta misma manera cuando se usa  $\eta \leq -120mV$  , esto es:

$$\eta = \frac{2.3RT}{\beta n'F} \log(i_{COR}) - \frac{2.3RT}{\beta n'F} \log(|i_t|)$$

De estos últimos cálculos se obtienen los valores de pendientes de Tafel:

$$b_a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad \text{Pendiente Tafel anódica.}$$

$$b_c = -\frac{2.3RT}{\beta n'F} \quad \text{Pendiente Tafel catódica.}$$

Para una reacción anódica ( $i > 0$ )

$$n_a = a + b_a \log i \quad (1.8)$$

Para una reacción catódica ( $i < 0$ )

$$n_c = a' - b_c \log |i| \quad (1.9)$$

En coordenadas semilogarítmicas, estas relaciones se representan por las rectas de la figura 1.7:

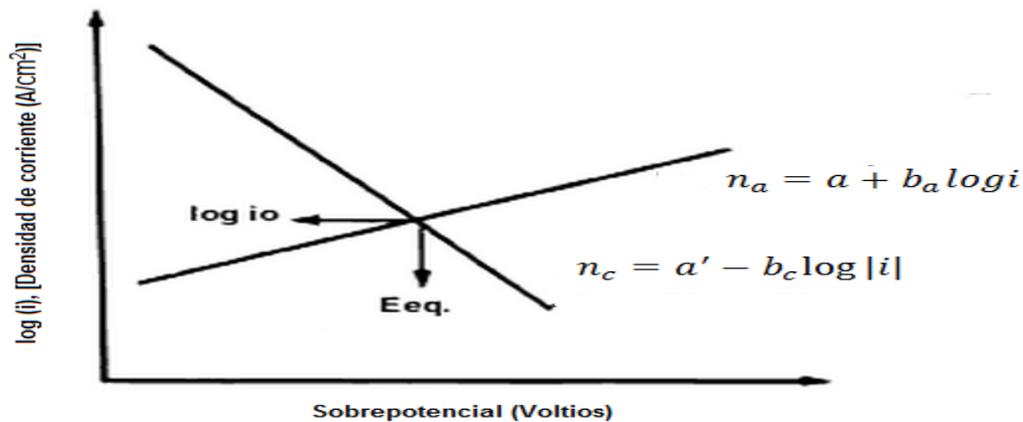


Figura 1.7. Representación semilogarítmica donde se aprecian las zonas correspondientes a la ley de Tafel, y su intersección que determina la densidad de corriente de intercambio. La prolongación de las pendientes de Tafel en el diagrama, intersecan en un punto tal que su ordenada corresponde al potencial de equilibrio, mientras que su abscisa tiene el valor de la corriente de intercambio  $i_0$ .

### 1.4.2 Velocidad de corrosión

De acuerdo a la ecuación (1.5), expuesta anteriormente, en donde se pretende calcular la velocidad de corrosión para un proceso con corrosión homogénea, se puede escribir  $N=n_m N_a$ , donde  $n_m$  es el número de moles disueltos y  $N_a$  el número de Avogadro. Si se tiene en cuenta que la constante de Faraday es  $F = eN_a = 96.500 \text{ C}$ , y a la cantidad de carga  $n$  que transporte cada ion, resulta:

$$I = \frac{nn_m F}{t}$$

Ahora bien, el número de moles se puede expresar como  $n_m=m/M$ , donde  $m$  es la masa total disuelta y  $M$  es el peso atómico, quedando la fórmula como:

$$I = \frac{nmF}{Mt}$$

Si se considera que  $m=\rho\Delta v$  donde  $\rho$  es la densidad de masa y  $\Delta v$  el volumen disuelto de la superficie véase figura 1.8, se tiene:

$$I = \frac{n\rho\Delta VF}{Mt}$$

Si el área expuesta a la corrosión es  $A$ , la penetración de la corrosión  $L$ , será  $L=\Delta V/A$ , según el esquema de esta misma figura.

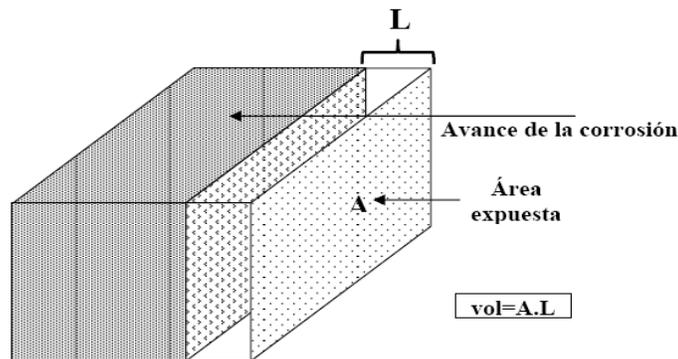


Figura. 1.8. Frente de avance de la corrosión con disolución general

Finalmente, la velocidad de corrosión se puede definir como:

$$v = \frac{L}{t} = \frac{M}{n\rho AF} I$$

Consideremos tres casos distintos a manera de ejemplo, con valores de corriente del orden de 1 microamperio, 1 miliamperio y 1 amperio, teniendo también en cuenta que 1 cm/seg =  $3.15 \times 10^7$  cm/año, la velocidad de avance será, de acuerdo a la fórmula anterior:

$$1\mu A \rightarrow v = 1.16 \times 10^{-3} \text{ cm/año}$$

$$1mA \rightarrow v = 1.16 \times 10 \text{ cm/año}$$

$$1A \rightarrow v = 1.16 \times 10^3 \text{ cm/año}$$

Como se aprecia, corrientes del orden de 1 $\mu$ A y menores corresponden a una intensidad de disolución despreciable, mientras que corrientes de 1mA para arriba representan velocidades de corrosión enormes.

Se deduce entonces que es posible evaluar mediante unos ensayos eléctricos la velocidad de corrosión de materiales metálicos. Realizando un ensayo electroquímico como el expuesto anteriormente para estudiar dos materiales frente a un electrolito que simule el fluido corporal, se puede tener una idea de qué material se podrá emplear con mayores garantías, desde un punto de vista de resistencia a la corrosión.

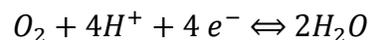
La velocidad de corrosión puede calcularse con un potencióstato. El potencióstato es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Este electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo, no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando. Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza la experiencia (platino o grafito, por ejemplo). Mediante la fuente externa de

potencial, aumentamos éste en la dirección positiva (anódica), o negativa (catódica) de tal manera que se puede llegar a obtener el llamado diagrama o curva de polarización potencioestática, o curva Tafel, la cual es de mucha utilidad para prever y predecir el comportamiento de materiales metálicos en unas condiciones dadas.

### 1.4.3 POTENCIAL DE CORROSION

Como se ha mencionado anteriormente (sección 1.4), la corrosión electroquímica es un flujo eléctrico masivo generado por las diferencias químicas entre las sustancias implicadas. La corriente eléctrica se establece cuando existe una diferencia de potencial entre un punto y otro (en este caso medio-recubrimiento), si separamos las especies y su semireacción, se le denominará *semipar electroquímico*, si juntamos ambos semipares, se formará un par electroquímico. Cada semipar está asociado a un potencial de reducción, cuando la diferencia de potenciales permite establecer la corriente eléctrica entre ánodo y cátodo, hay un punto en el cual la corriente para esta reacción es muy baja y en ese momento la concentración de iones disueltos y electrones compartidos no varía. Este potencial es conocido como *potencial de corrosión*.

Cuando se deja agua expuesta al aire la misma se satura con oxígeno disuelto, este elemento puede reaccionar electroquímicamente de acuerdo a la ecuación:



Cuyo potencial de equilibrio (normal-estándar) es de + 1.229 V, si se sumerge un elemento metálico como una chapa de hierro, la misma quedará en contacto con el oxígeno formando un par galvánico. Como el potencial de equilibrio (normal-estándar) del hierro es inferior de -0.447 V este metal actuara de ánodo y el oxígeno será el cátodo. Según se describe en la figura 1.9 el par asumirá un potencial mixto en un punto tal que es catódico para el oxígeno y anódico para el hierro y se producirá la disolución del metal.

Como se ve, una chapa de hierro sumergida en una solución aireada sufrirá corrosión aunque no esté conectada a ningún otro metal, ya que está formando un par galvánico invisible con el oxígeno del aire disuelto en la solución. El potencial de electrodo de esta chapa no será el de equilibrio si no el correspondiente potencial mixto o galvánico del par, al que se denomina “potencial de corrosión”  $E_c$  el potencial de corrosión puede estar, según la circunstancia por arriba o por debajo del potencial de equilibrio, lo que constituye situaciones con posibilidad de corrosión o inmunidad, respectivamente.

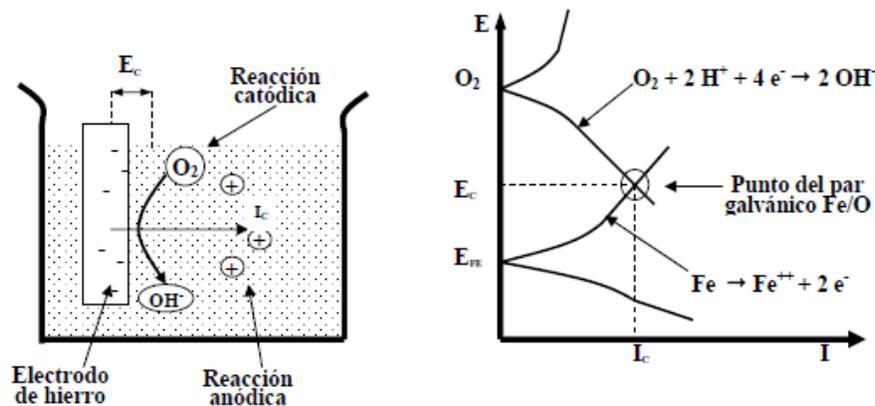


Figura. 1.9. Situación de un electrodo de hierro en una solución aireada.

### 1.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, se basa en el uso de una señal de potencial alterno que es aplicado a un electrodo (electrodo de trabajo) en una celda electroquímica y se determina la respuesta en corriente a diferentes frecuencias de la muestra [9]. La relación de valores de impedancias y frecuencia se denomina “espectro de impedancias” cuyos resultados se analizan mediante circuitos eléctricos equivalentes compuestos por resistencias, capacitores e inductancias que siguen la ley de Ohm:

$$E=IZ(\omega)$$

Donde E es potencial entregado que está en voltios (V), I corriente eléctrica en amperios (A), Z es la impedancia total de la celda electroquímica en  $\Omega$  que es

función de la frecuencia  $\omega$ . Para tratar de comprender la teoría que soporta el EIS, es conveniente describir la corriente y el voltaje como vectores giratorios o “fasores”, los cuales se representan en un plano complejo.

### **1.5.1. Principio de funcionamiento de la espectroscopia de impedancia electroquímica**

La técnica consiste en la aplicación de una señal senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad de corriente medida a la salida [10]. En muchos materiales y sistemas electroquímicos las impedancias varían con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales, esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por lo tanto, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias apropiado y los resultados se presentan en unos ejes acordes a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material analizado.

### **1.5.2. Teoría de circuitos AC y representación de valores de impedancia**

La impedancia electroquímica es medida usando una señal excitadora pequeña ya que el análisis puede hacerse de una forma lineal, en estos sistemas la respuesta de la corriente a un potencial sinusoidal será senoidal con la misma frecuencia pero con un ángulo de desfase [9].

La caída de potencial total para una resistencia R y un capacitor C es:

$$E_T = E_R + E_C = IR + \frac{I}{j\omega C}$$

Donde  $\omega$  es la frecuencia dada por  $\omega = 2 * \pi * f$ , si al término  $\frac{1}{j\omega C}$  lo llamamos  $X_C$ , que es la reactancia capacitiva, podemos hacer:

$$E_T = I(R - jX_c)$$

Cuya representación en el diagrama de Argand, para un punto a una frecuencia determinada se muestra en la figura 1.10.

En una celda electroquímica generalmente existe una resistencia  $R_p$ , llamada resistencia a la polarización, y una capacitancia  $C_{dl}$  (capacitancia de doble capa eléctrica) asociada al material, existe también una resistencia eléctrica asociada a la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), entre el punto en el cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se manifestará en la impedancia total del sistema.

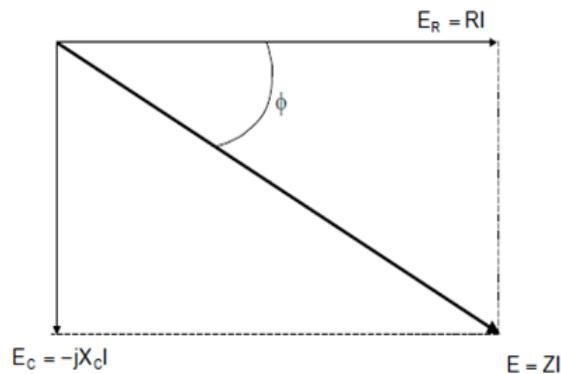


Figura. 1.10. Diagrama fasorial para una resistencia (R) y un capacitor (C) en serie. E corresponde al potencial total a través de la combinación de R Y C.  $RI$  representa el elemento resistivo y  $jX_C$  representa el elemento capacitivo.

Con el fin de determinar los diferentes componentes en el circuito eléctrico equivalente (CE) se tiene en cuenta que:  $R_p$  es la resistencia a la polarización, que es una propiedad de la muestra relacionada con la resistencia al flujo de corriente entre las capas del recubrimiento,  $R_{sol}$  es la resistencia que pone el electrolito al flujo de corriente,  $C_{dl}$  corresponde la capacitancia de la doble capa y está relacionada con el electrodo y los procesos de difusión en el recubrimiento, algunos otros componentes pueden presentarse debido a varios factores:

- En procesos de corrosión el picado o pitting genera la presencia de una capacitancia que también influirá en la impedancia total del sistema.

- Los efectos de borde pueden intervenir en la medición de corriente de polarización y representan en conjunto de sistemas eléctricos más complejos en serie, paralelo o una combinación de ambos.
- La adherencia del recubrimiento en el momento de hacer mediciones de EIS cambia los parámetros a considerar, la corriente de polarización, la impedancia total del sistema, el potencial eléctrico en el caso que se aplique una corriente. Esto a su vez genera la presencia de otros componentes como inductancias.
- El mismo material, en este caso el metal, posee la capacidad de reducir o impedir completamente una reacción química o electroquímica, esta capacidad o propiedad del metal es conocida como pasivación y está involucrada en todos los análisis de EIS.
- Los procesos de adsorción en el electrodo de trabajo del electrolito e incluso impurezas [7].
- Los cambios de temperatura pueden generar grietas en el recubrimiento y por tanto se pueden observar cambios en la densidad de corriente [9].

### 1.5.3. Presentación de datos

Como se mencionó en la sección anterior, la corriente y el potencial pueden representarse como fasores en el plano complejo. Si la parte real de la impedancia total es graficada sobre el eje X y la parte imaginaria sobre el eje Y, obtenemos el **grafico de Nyquist** (Fig. 1.11) [11]. Note que en éste grafico el eje Y es negativo y que cada punto en este gráfico representa la impedancia real y compleja para determinada frecuencia. En esta misma figura se muestra que los puntos de baja frecuencia (1mHz) muestran aumento de la impedancia real y las frecuencias más altas (30000Hz) muestran una disminución de la impedancia real.

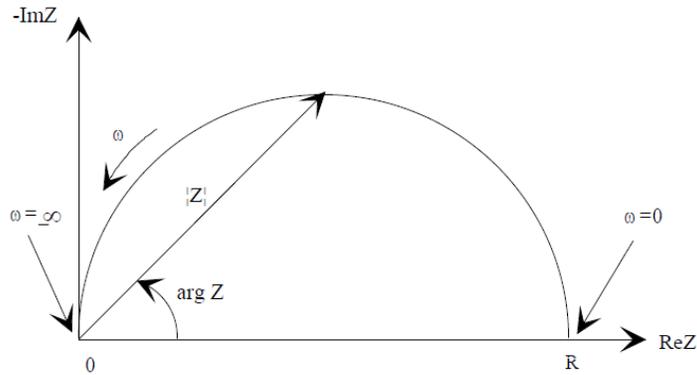


Figura 1.11. Gráfico de Nyquist con vector de impedancia. A frecuencias bajas el sistema se comporta de una manera más resistiva, a frecuencias altas el sistema es más capacitivo.

Sobre el grafico de Nyquist la impedancia puede ser representada como un vector de longitud  $|Z|$ , el ángulo que forma este vector entre el eje Y y el eje X es conocido como **ángulo de fase** ( $\arg Z$ ), una de las desventajas en el gráfico de Nyquist es que cada punto no muestra la frecuencia a la cual la impedancia fue medida.

El **diagrama de Bode** para el mismo circuito eléctrico se muestra en la figura 1.12, en éste gráfico a diferencia del Nyquist se muestra el rango de frecuencias usados en la medición.

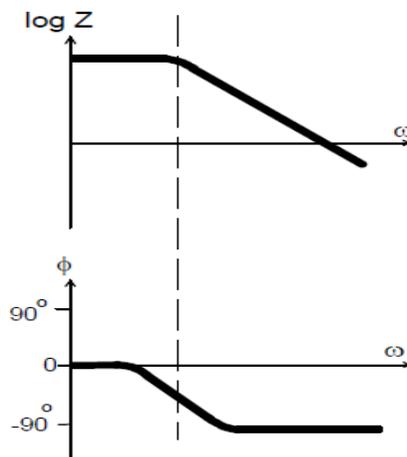


Figura 1.12. Gráfico de Bode en el que se muestra la relación de la impedancia, frecuencia y ángulo de fase.

La teoría eléctrica de circuitos distingue entre sistemas lineales y no lineales, el análisis de impedancia de circuitos lineales es más fácil que el de los no lineales, en éstos, la propiedad más importante es la de superposición, en la que las señales de entrada pueden considerarse como una suma y por tanto la señal de salida también, llevando esto al lenguaje matemático se considera la suma de las señales con el cálculo integral y la transformada de Fourier para cambiar los datos en dominio de tiempo y generar la equivalencia en el dominio de frecuencias [11]. Sin embargo las celdas electroquímicas no son lineales, en el estudio del EIS se intenta aplicar señales AC pequeñas (de 1 a 10mV) de potencial de manera que la celda puede considerarse pseudo-lineal.

#### **1.5.4 CIRCUITOS ELECTRICOS EQUIVALENTES (CE)**

Cuando los datos de EIS se simulan con un CE se obtienen diferentes parámetros eléctricos que se pueden utilizar para obtener información sobre la velocidad y los mecanismos de corrosión. En los CE los términos de impedancia  $Z$ , y resistencia  $R$ , se refieren a elementos que limitan el flujo de electrones o corriente en un circuito. En corriente directa solo las resistencias producen este efecto, mientras que en corriente alterna también lo producen los capacitores. Es importante notar, que al hacer análisis de EIS mediante CE, estos circuitos deben tener una explicación coherente con los procesos corrosivos que se llevan a cabo en la experimentación, es decir, cada uno de los elementos eléctricos usados debe representar un fenómeno (transferencia de carga, difusión de carga, entre otros) sobre los elementos del sistema real (electrolito, recubrimiento, sustrato).

El CE más común es el circuito de Randles, el cual es mostrado en la figura 1.13 este circuito simula el comportamiento de un metal sin recubrimiento expuesto a un medio corrosivo, el cual se basa en la transferencia de carga. Como se mencionó antes, a partir del circuito se pueden hacer inferencias del proceso electroquímico que se lleva a cabo, así, de este circuito se pueden analizar la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), el proceso sobre la interface electrodo/electrolito representado por un circuito en paralelo de un capacitor y un resistor ( $C_d$ ,  $R_p$ ) en donde la capacitancia representa la doble capa electroquímica que resulta del

ordenamiento de los iones adsorbidos y las moléculas de agua, mientras que el resistor es interpretado como la resistencia a la transferencia de carga [9,11].

El electrón es transferido a través de la interface electrificada, como se ilustra en la figura 1.13, en este proceso de transferencia de carga se manifiestan los componentes faradaicos y los no faradaicos. Los primeros surgen de la transferencia electrónica cuando el metal se oxida, cuyo valor define la resistencia a la polarización  $R_p$ . Los componentes no faradaicos surgen de la formación de la capacitancia de doble capa (Cdl) que se forma entre el electrodo y el electrolito, la cual está relacionada con la frecuencia entregada. El transporte de masa de los reactivos y productos genera otra impedancia  $Z_w$ , llamada impedancia de Warburg. Para determinar la equivalencia entre el sistema electroquímico y el sistema eléctrico (fig. 1.13) habrá que calcular la impedancia total del sistema de acuerdo al CE obtenido [12].

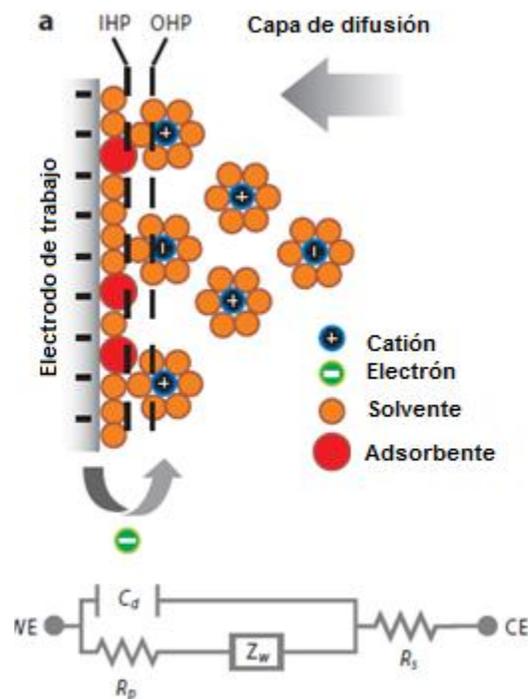


Figura 1.13. Circuito de Randles.

La impedancia en función de la frecuencia  $Z(\omega)$  en la interface electrodo-electrolito para el circuito en la figura 1.13 es:

$$Z(w) = R_s + \frac{R_p + \sigma w^{-1/2}}{\sigma w^{-1/2}(Cd+1)^2 + w^2 Cd^2 (Rp + \sigma w^{-1/2})^2} + j \left[ \frac{wCd(Rp + \sigma w^{-1/2})^2 + \sigma w^{-1/2}(Cd\sigma w^{1/2} + 1)}{(Cd\sigma w^{1/2} + 1) + w^2 Cd^2 (Rp + \sigma w^{-1/2})^2} \right] \quad (1.10)$$

Donde  $\sigma$  es coeficiente de difusión de las especies activas,  $\omega$  es frecuencia de entrada,  $Cd$  capacitancia de doble capa,  $R_p$  resistencia a la polarización; con respecto al coeficiente de difusión de acuerdo a otras publicaciones es [11]:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2}n^2F^2A} \left( \frac{1}{D_o^{1/2}C_o(x,t)} + \frac{1}{D_R^{1/2}C_R(x,t)} \right)$$

Donde  $D_o$  y  $D_R$  son coeficientes de difusión de los productos y reactivos respectivamente. En este trabajo se usan frecuencias desde 1mHz hasta 30KHz, por tanto es posible hacer un tratamiento de la ecuación 1.10 para hacer aproximaciones justo como en el proceso Tafel. En altas frecuencias la ecuación (1.10) queda:

$$Z(w) = R_s + \frac{R_p}{1+w^2Cd^2Rp^2} - j \left[ \frac{wCdRp^2}{1+w^2Cd^2Rp^2} \right] \quad (1.11)$$

Y para bajas frecuencias:

$$Z(w) = R_s + Rp + \sigma w^{-1/2} j (\sigma w^{-1/2} + 2\sigma^2 Cd) \quad (1.12)$$

La impedancia de Warburg está relacionada con  $\sigma$  de acuerdo a:

$$Z_w = \left( \frac{2}{w} \right)^{1/2} \sigma$$

La ecuación (1.11) muestra un semicírculo con radio en  $R_p/2$  e intercepto en el eje real  $Z$  en altas frecuencias en  $R_s$  y para bajas frecuencias en  $R_s+R_p$  (figura 1.14a), sin embargo en la región de bajas frecuencias ecuación (1.12) también se puede presentar una línea recta con pendiente unitaria e intercepto en  $(R_s + R_p - 2\sigma^2 Cd)$  que representa la impedancia de Warburg (figura 1.14b), en ésta el transporte de masa es limitado debido a la rápida transferencia electrónica mostrando el incremento en las impedancias.

Los espectros de impedancia para el circuito de Randles, tanto el de Nyquist como los de Bode se muestran en la figura 1.14, presentando también cómo los valores de cada uno de los elementos del CE se pueden determinar a partir de ellas de forma directa o indirecta usando solo el diagrama de Nyquist o haciendo uso del diagrama de Bode.

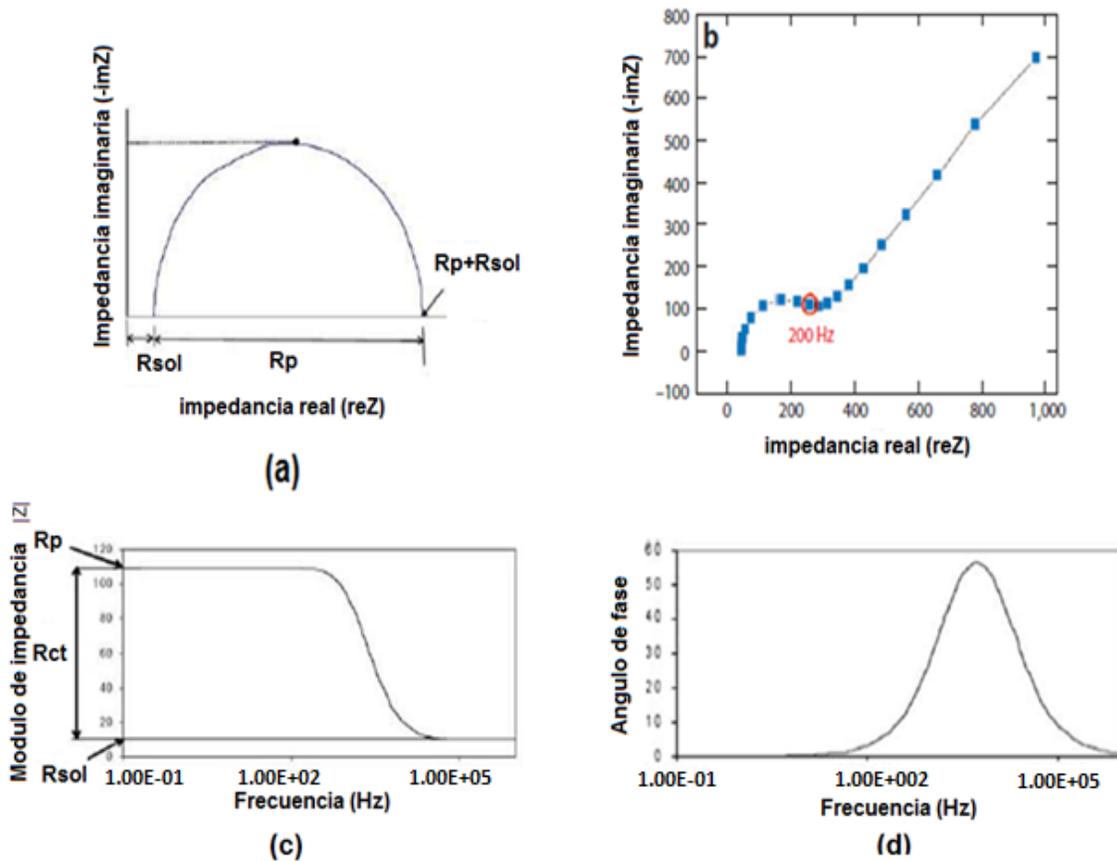


Figura 1.14. Espectros de impedancia (a) Nyquist (b) Presencia de impedancia Warburg (c) Bode:  $|Z|$  vs  $f$  (d) Bode: ángulo de fase vs  $f$ .

Por otra parte, la representación de algunos de los elementos presentes en un CE (tabla 1.1) podría ser de gran ayuda para construir el esquema del circuito eléctrico y por tanto, la forma del valor de impedancia en un CE.

**Tabla 1.1. Elementos eléctricos usados en un CE**

<b>ELEMENTO</b>	<b>IMPEDANCIA (Z)</b>	<b>ADMITANCIA (1/Z)</b>
Resistor (R)	R	1/R
Capacitor (C)	$1/j\omega C$	$j\omega C$

De la misma forma, para realizar un estudio de corrosión de piezas recubiertas, en donde el sistema es electrolito-recubrimiento-sustrato, se obtiene otro tipo de CE, el cual es mostrado en la figura 1.15.

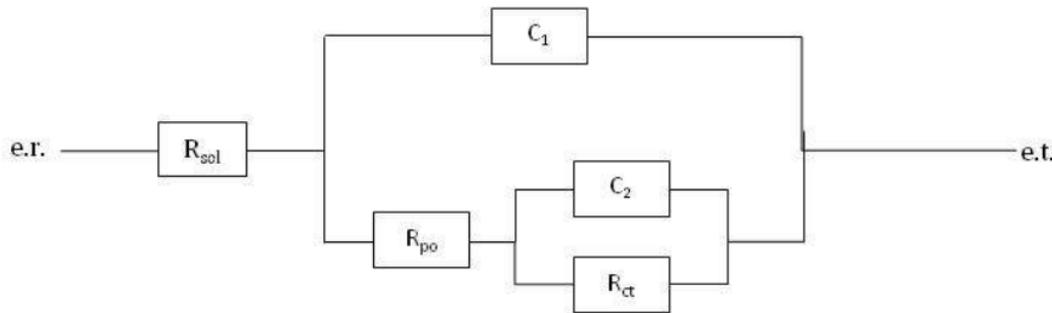


Figura 1.15. Circuito equivalente para un electrodo con recubrimiento protector [16].

El primer circuito en paralelo ( $R_{po}$ - $C_1$ ) representa las propiedades de un recubrimiento que protege al metal, el resistor es interpretado como la resistencia del recubrimiento debida a la penetración del electrolito a través de defectos permeables, tales como poros, áreas dañadas, o defectos del mismo [14]; y el capacitor es el comportamiento dieléctrico del recubrimiento en medio del electrolito y el sustrato [12]. Por esta razón, al observar los espectros de impedancia, en el diagrama de Nyquist se observan dos semicírculos y en los de Bode dos constantes de tiempo. La constante de tiempo  $\tau$  determina en cierta medida el tiempo en el cual el circuito se carga y descarga cuando los capacitores alcanzan su tensión máxima; también podría determinar la cantidad de circuitos RC, de acuerdo al cambio de concavidad en el ángulo de fase, como se observa en la figura 1.16.

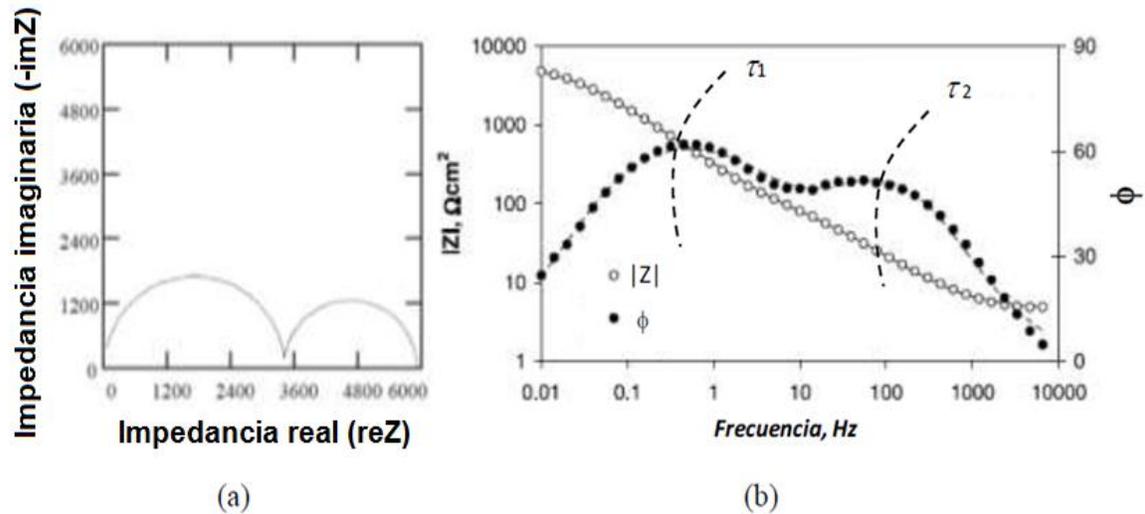


Figura 1.16. Espectros de impedancia para un sistema recubrimiento-sustrato (a) Nyquist [17] y (b) Bode [18].

Los diferentes tipos de recubrimientos para un acero en específico pueden variar en múltiples formas de acuerdo a las especificaciones requeridas, en este trabajo se usa el carbonitruro de titanio (TiCN) sobre una capa de carburo de titanio (TiC) sobre acero AISI 316 con el fin de evaluar la influencia en la cantidad de nitrógeno suministrado a TiCN sobre las propiedades corrosivas y evaluar su comportamiento frente a fluidos corporales simulados.

## 1.6. EL CARBURO DE TITANIO COMO CAPA INTERMEDIA.

El carburo de titanio es un material de interés comercial ya que es uno de los carburos más duros, tiene baja densidad, alta conductividad eléctrica y térmica, alta dureza, buena resistencia a la corrosión y térmicamente estable. Las aplicaciones del TiC han suscitado un gran interés investigativo, especialmente para estudiar las propiedades estructurales y superficiales del material y lograr el control de las mismas en función de los parámetros de síntesis y depósito. A diferencia de otros tipos de películas estas pueden ser producidas a bajas temperatura. Sus múltiples aplicaciones abarcan desde: multicapas, herramientas de corte y barreras anticorrosión [4]. Este tipo de película puede ser producida a bajas temperaturas.

El TiC se considera como un material refractario, es decir, tiene alto punto de fusión y es químicamente estable a altas temperaturas [7]. Sus estructuras intersticiales permiten la combinación de enlaces iónicos, covalente y metálico, por tal razón combinan las propiedades físicas de los cerámicos y las propiedades eléctricas de los metales, como es el caso de alta dureza y alta conductividad térmica. El porcentaje de carácter iónico para el TiC es 30,23% a diferencia del TiN con 51,44%, debido a esto el TiC tiene mayor dureza ya que sus átomos comparten enlaces covalentes y metálicos con respecto a TiN cuyo porcentaje de carácter iónico marca la tendencia de los átomos en compartir enlaces iónicos [17]. Teniendo en cuenta esto, se desarrolló una capa intermedia adherente entre sustrato-TiCN para evaluar las condiciones estructurales, eléctricas y morfológicas del recubrimiento en forma de bicapa (TiCN/TiC).

### **1.7. EL CARBONITRURO DE TITANIO TiCN**

Los recubrimientos de TiCN son tecnológicamente importantes debido a sus propiedades mecánicas superiores, estabilidad química y buena resistencia a la corrosión. Las propiedades del TiCN han sido estudiadas por muchos investigadores con el fin de mejorar sus propiedades tribológicas, mecánicas y resistencia a la corrosión. La similitud de los enlaces carbono-titanio en el TiC y titanio-nitrógeno en el TiN [7], permite establecer criterios para la obtención de estructuras TiCN compatibles con mejores propiedades que TiC y TiN como alta dureza, menor fricción, mayor resistencia al desgaste y altas densidades de interface [18]. La inclusión de átomos de carbono en la red de TiN resulta en un incremento sustancial de la dureza de la película y bajo coeficiente de fricción [20] con el contenido de carbono. Por esta razón los recubrimientos Ti(C, N) son usados en herramientas de corte, barreras de corrosión y recubrimientos duros.

La estructura del TiCN puede tener similitudes con la configuración de aleaciones de titanio, las cuales pueden ser FCC justo como la sal (NaCl) que muestran diferentes tipos de configuración. A continuación en la figura 1.17 se muestra las posibles estructuras de estas aleaciones:

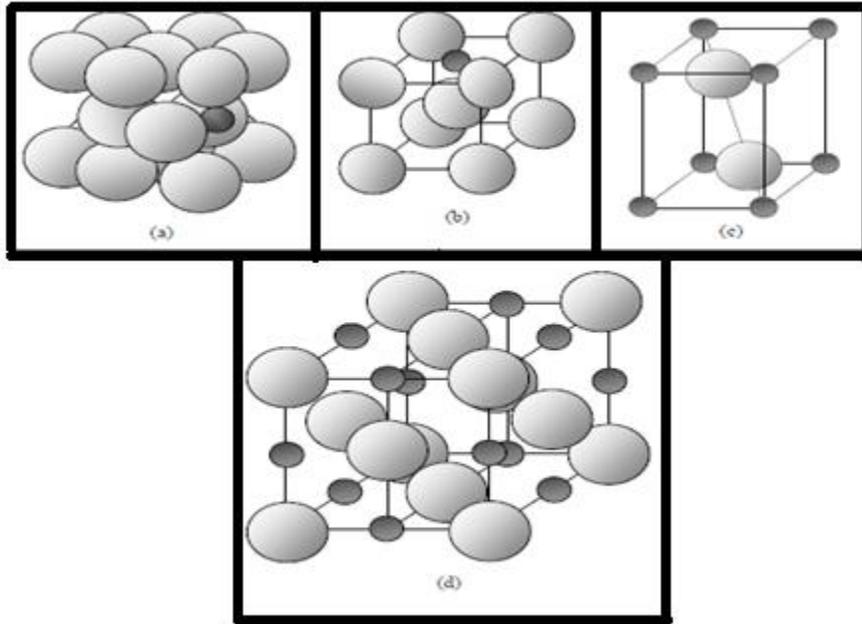


Figura 1.17. Diferentes estructuras del sistema Ti-N, donde las esferas más grandes representan las disposiciones de Ti y las esferas más pequeñas oscuras son el nitrógeno.

- (a) Estructura hexagonal compacta HCP (b) cubica centrada en el cuerpo BCC (c) ortorrómbica centrada en las bases (d) cubica centrada en las caras FCC

El nitrógeno puede sustituir al carbón en la estructura cubica centrada en las caras (FCC) pero también puede haber una alta fracción de vacancias en los sitios de nitrógeno y carbón, los cuales pueden afectar propiedades tales como la dureza y por supuesto la estructura electrónica la cual es clave para la toma de medidas. Los recubrimientos de TiCN presentan un cambio en la composición que es periódico desde la interface metal-recubrimiento hasta la superficie del recubrimiento [19]. Lo anterior fue incentivo para determinar el comportamiento frente a agentes externos como los fluidos corporales en las bicapas de TiCN/TiC variando el flujo de nitrógeno.

## 1.8. OXIGENO DISUELTO EN LA SANGRE Y EN EL AGUA

### 1.8.1. Presión parcial de oxígeno $P_{O_2}$

Las moléculas de oxígeno disueltas en la sangre ejercen una presión que se expresa en mmHg, en la sangre capilar pulmonar la presión de oxígeno está

determinada por la presión alveolar de oxígeno. En la sangre arterial, la presión de oxígeno es más baja en la capilar pulmonar por efecto de la admisión venosa anatómica y funcional. Como en las arterias no hay intercambio gaseoso, la presión de oxígeno es la misma en todas las arterias y su valor es un índice del estado de la función captadora de oxígeno del pulmón. En el territorio venoso, la presión de oxígeno cae por el paso de oxígeno de los capilares a los tejidos. Como existe una variación considerable en el consumo de oxígeno de los distintos órganos la presión de oxígeno en la sangre venosa que sale de cada órgano es distinta: el miocardio extrae casi todo el oxígeno que llega, mientras que la piel utiliza muy poco y los grupos musculares en actividad extraen mucho más que los que están en reposo [20].

### **1.8.2. Contenido de oxígeno**

Es el volumen de oxígeno contenido en un decilitro (dL) de sangre. En un individuo sano esta cantidad es de 16-20 mL/dL en la sangre arterial. De esto, solo 0.3 mL se encuentran físicamente disueltos y el resto está ligado químicamente a la hemoglobina. El contenido de oxígeno está determinado tanto por la presión parcial de oxígeno como por la cantidad de hemoglobina de la sangre e indica la eficacia con que la sangre cumple su rol transportador [20].

### **1.8.3 Transporte de oxígeno disuelto físicamente en el plasma**

El oxígeno disuelto constituye solo una pequeña fracción del contenido total de oxígeno en la sangre y está en directa relación con la presión parcial de oxígeno. Por cada mmHg de presión parcial de oxígeno, se disuelven 0.003 mL de  $O_2$  en cada 100 mL de sangre. Por ello, en condiciones normales, con una presión de oxígeno cercana a los 100 mmHg, esta cantidad es de 0.3 mL de oxígeno por cada 100mL de sangre [20], volumen absolutamente insuficiente para los requerimientos metabólicos.

Sin embargo, el oxígeno disuelto tiene una importancia fisiológica considerable ya que su presión es la que determina tanto el grado de saturación de la

hemoglobina, como la difusión o movimiento de oxígeno desde la sangre a los tejidos, además es la que miden los instrumentos más empleados.

La solubilidad del oxígeno en agua a 0 grados centígrados y una presión de 1 atmósfera es de 0.049 mL de oxígeno/ mL de agua [21], está relacionada con la temperatura, así entre mayor sea la temperatura menos será la concentración de oxígeno, adicionalmente para los trabajos realizados mediante el empleo del electrolito de Hank se realizan los estudios a condiciones atmosféricas ambientales como en los trabajos reportados por Y. Vesga [22] y F. Peña [23] razón por la cual no se tuvo en cuenta en este trabajo, además de acuerdo a lo relacionado anteriormente la concentración de oxígeno en el electrolito tendría a ser muy baja, y en la sangre como se dijo anteriormente la concentración de oxígeno disuelto en el plasma también [20].

## REFERENCIAS

- [1] C. Rincón. "Elaboración y caracterización de recubrimientos duros en multicapas". Tesis de Doctorado. Universidad del Valle. 2003.
- [2] D. Balzar, N. Audebrand, M. Daymond, A. Fitch. "Size-strain line broadening analysis of the Ceria round-robin sample". Journal of Applied Crystallography. Vol 37. 2004. Pp 911-924.
- [3] B. Culliti. "Elements of X- ray diffraction". Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Massachusetts, USA. 3ª edición. 1956.
- [4] D. Devia. "Producción y caracterización de películas de TiN/TiC por PAPVD por arco pulsado variando la temperatura del sustrato". Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2010.
- [5] D.A. López, A. Durán. "Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada". Congreso CONAMET/SAM. Universidad Nacional de Mar de Plata. Argentina. 2004.
- [6] Venugopalan, R. y Gaydon, J., "A Review of Corrosion Behaviour of Surgical Implant Alloys". Perkin Elmer Instruments. Princeton, USA (2001).
- [7] Askeland D. "Ciencia e ingeniería de los materiales". International Thomson Editores. Missouri, USA. 4ª edición. 1999.
- [8] Chang R. y College W. "*Química*". McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A. México. 7ª edición. 2002.
- [9] Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión disponible [online]: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, revisado el 5 de septiembre del 2013.
- [10] J. Macdonald, W. Johnson. "Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications". John Wiley and sons, Inc., Publication. New Jersey, USA. 2nd edition. 2005.
- [11] Y. Meas, J. Genescá. "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, en técnicas electroquímicas para el estudio de corrosión". Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM. México. 2008.

- [12] B. Chang, S. Park. "Electrochemical Impedance Spectroscopy". Annual Review of Analytical Chemistry. Ulsan National Institute of Science and Technology. Korea. Vol 3. 2010. Pp 207-220.
- [13] W. Hayt, J. Kemerly. "Circuitos RL y RC básicos". Analisis de circuitos en ingeniería. Editorial Mcgraw Hill, 2002.
- [14] C. Liu, A. Leyland. "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 NaCL aqueous solution part 1. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling". Corrosion Science. Vol 45. 2003. Pp 1243-1256.
- [15] PCI4 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. "Operator's Manual". Gamry Instruments, Inc. USA. Copyright. 1997.
- [16] C. Liu, A. Matthew. "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 NaCL aqueous solution part 2. EIS interpretation of corrosion behavior". Corrosion Science. Vol 45. 2003. Pp 1257-1273.
- [17] M. Arroyave. "Producción y caracterización de bicapas TiN/DLC en películas delgadas". Revista De La Sociedad Colombiana De Física. Vol 25. 2004. Pp 272-276.
- [18] R. Chen, J.P. Tu, D.G. Liu. "Microstructure, mechanical and tribological properties of TiCN nanocomposite films deposited by DC magnetron sputtering". Surface and Coatings Technology. Vol 205. 2011. Pp 5228-5234.
- [19] S.J. Bull, D.G. Bhat, M.H. Staia. "Properties and performance of commercial TiCN coatings. Part I: coating architecture and hardness modeling". Surface and coatings technology. Vol 163. 2003. Pp 589-726.
- [20] Aparato respiratorio disponible [online]: <http://escuela.med.puc.cl/publ/AparatoRespiratorio/Indice.html>. Revisado el 1 de septiembre del 2013.
- [21] Cryoinfra oxígeno disponible [online]: <http://www.cryoinfra.com/productos-y-servicios/gases/oxigeno>. Revisado el 2 de septiembre del 2013.

[22] Y. Vesga. “Cálculo de variables termodinámicas de la difusión de especies iónicas dentro de los poros de un recubrimiento bioactivo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica”. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, 2010.

[23] F. Peña. “Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma de base cobre para aplicaciones tecnológicas”. Universidad Politécnica de Cataluña, Departamento de ciencias de los materiales e ingeniería metalúrgica. Barcelona 2000.

## **CAPITULO 2. PROCESO DE FABRICACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BICAPAS DE TiCN/TiC.**

### **2.1. INTRODUCCIÓN**

En el presente trabajo se emplea el método de pulverización catódica para el crecimiento de los recubrimientos de TiCN/TiC. Se usa un blanco binario de titanio/grafito, que permite obtener carburo de titanio y carbonitruro de titanio mediante el proceso de deposición física en fase vapor (PVD). Como sustrato se emplea el acero (AISI) 316, debido a sus aplicaciones biomédicas. La ventaja de utilizar éste tipo de sustratos es que sobre ellos se pueden realizar un gran número de caracterizaciones del material fabricado.

En este capítulo se describe el proceso de fabricación de los recubrimientos. Primero, se habla del sistema empleado en este trabajo: La pulverización catódica por radiofrecuencia. Posteriormente se resaltan los parámetros de crecimiento empleados y se describen las características tanto del acero como el diseño de las bicapas empleadas.

### **2.2. PROCESOS DE DEPOSICIÓN PARA LA ELABORACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DUROS**

La técnica de pulverización catódica asistida con campo magnético, es una técnica por plasma mucho más eficiente que las convencionales, ya que la condición de no equilibrio del plasma, permite generar especies reactivas a bajas temperaturas y aumentar la velocidad de deposición por la presencia de iones que pueden ser acelerados eléctricamente hacia el sustrato [1]. Otra ventaja de la asistencia del plasma, sobre todo en las técnicas de deposición física, es la posibilidad de depositar compuestos de aleaciones, estructuras y composiciones multicapa, y la capacidad de variar las características del recubrimiento continuamente [2, 3]. A continuación se describe el método empleado en este trabajo.

### **2.2.1. Técnica de pulverización catódica asistida con campo magnético de radio frecuencia.**

En la figura 2.1 se puede observar un esquema del equipo utilizado para el crecimiento de los recubrimientos. En la parte inferior se tiene un electrodo llamado blanco, dicho material en estado sólido se evapora (sublimación) por medio de iones de argón generado por medio de un plasma y se depositan sobre un sustrato, que es el material a recubrir. Dado que el transporte de las especies del blanco se realiza por un medio físico, se hace necesario generar un alto vacío para que el camino libre medio de los átomos y moléculas supere la distancia entre el blanco y el sustrato [4]. La disposición del blanco y el sustrato es de tipo capacitivo por lo que el cátodo se utiliza para colocar el blanco y el ánodo para el sustrato. Los electrones del plasma acelerados por el campo eléctrico, son los encargados de mantener el plasma chocando con átomos del gas de argón, produciendo más iones del blanco. El campo eléctrico establecido a través de una fuente acelera los iones contra el blanco con la energía suficiente para desprender átomos de éste último, los cuales son recogidos en el sustrato en el proceso de crecimiento. Adicionalmente al campo eléctrico se coloca una radiofrecuencia de 13.56 MHz [5], la radiofrecuencia permite a los electrones adquirir nuevos mecanismos de ganancia de energía, y sus oscilaciones permiten al gas de argón alcanzar la suficiente ionización para mantener la descarga, aumentando por lo tanto las tasas de crecimiento de las películas. Adicionalmente se puede colocar un campo magnético para aumentar la efectividad del proceso de pulverización y reducir la presión necesaria para mantener el plasma. En este sistema se superpone un campo magnético a la descarga de manera que los electrones se ven afectados por la fuerza de Lorentz generada por el campo, quedando atrapados en orbitas helicoidales, aumentando así el camino recorrido y por lo tanto tienen mayor probabilidad de chocar con los átomos para ionizarlos. Éste efecto es el que permite disminuir la presión necesaria para mantener un plasma estable, permitiendo a su vez el crecimiento de películas en un medio más libre de impurezas. Además con el magnetrón se confinan los electrones en una zona próxima al cátodo aumentando la efectividad de la pulverización, ya que ionizan

principalmente los átomos cercanos al blanco. En la cámara se puede adicionar otros gases reactivos como en nuestro caso el nitrógeno, por lo cual la técnica se conoce como pulverización reactiva.

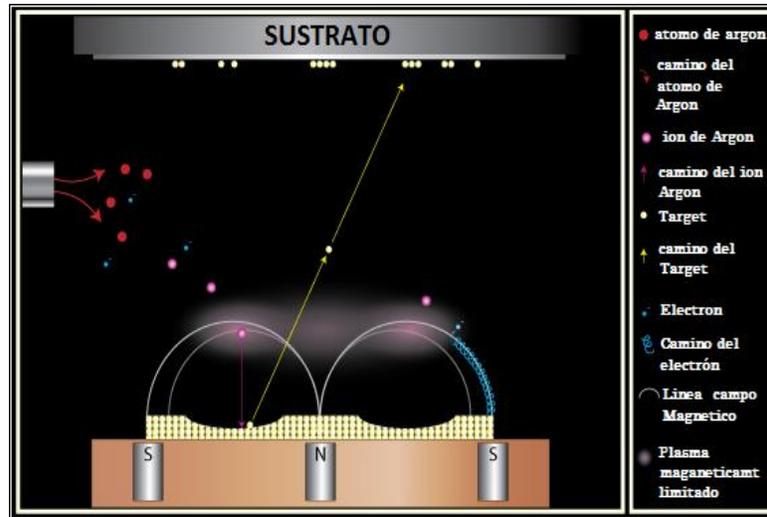


Figura 2.1. Sistema de Pulverización catódica asistida con campo magnético.

### 2.3. PROCESO DE ELABORACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE TiCN y TiC

Los recubrimientos de TiCN/TiC que se elaboraron en éste trabajo se obtuvieron en el Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas de la Universidad del Cauca. El equipo que se empleó, fue un sistema de pulverización catódica Balzers BAE 250 asistido con magnetrón y plasma reactivo de  $N_2$ , figura 2.2. Este equipo de pulverización cuenta con una cámara de vacío en forma de campana, la cual está hecha de acero, donde ocurre todo el proceso de fabricación del recubrimiento. Para la elaboración del TiC se usó un plasma con Argón y para el TiCN se empleó un plasma reactivo de Argón y Nitrógeno. Se debe tener en cuenta que la proporción de gas reactivo, como el nitrógeno, es un parámetro muy importante ya que afecta la estequiometría de la capa depositada. Para el crecimiento de las capas es indispensable que se realice inicialmente en la cámara un alto vacío. Para lograr la presión de vacío requerida, se empleó un sistema en serie de bombas, que cuenta con: una bomba mecánica SIEMENS que alcanza un pre - vacío de hasta  $8 \times 10^{-2}$  mbar y otra bomba turbo molecular PFEIFFER que alcanza un alto vacío de  $1 \times 10^{-5}$  mbar, sólo si es antecedida por la bomba mecánica. Para

la medición de este vacío, se emplearon dos manómetros Pirani-Cold Cathode Gauge Control, que se encuentran ubicados estratégicamente dentro de la cámara.



Figura 2.2. Equipo de pulverización catódica Balzers BAE 250 (Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas - Universidad del Cauca).

Una vez la cámara alcanzó una presión de alto vacío adecuada, se procedió a calentar el sustrato a una temperatura determinada, la cual debe mantenerse constante durante todo el proceso de deposición. Esta temperatura fue de  $100^{\circ}\text{C}$  para obtener todos los recubrimientos. El calentamiento del sustrato, contribuye de manera inminente al ordenamiento de los átomos del mismo y por consiguiente ayuda a alcanzar una mejor calidad del material depositado.

Con respecto a los flujos de argón y nitrógeno empleados en la fabricación de los recubrimientos compuestos, se tiene, que éstos atraviesan dos controladores de flujo automático o fluxómetros de marca MKS 247. Estos dispositivos permiten controlar el flujo de masa a la cámara hasta los 20 centímetros cúbicos estándar por minuto (o sccm por sus siglas en ingles). El control de los fluxómetros se hizo mediante un dispositivo digital MKS 247 de cuatro canales, que hace parte del mismo sistema de pulverización.

Como fuente de ignición del plasma se empleó un generador de radiofrecuencia RFX 600 de Advanced Energy, que alcanza una potencia máxima de 600 W. Para aplicar la potencia del generador de radiofrecuencia al blanco binario de titanio/grafito y desprender la mayor cantidad de átomos posibles se utilizó un sintonizador o red de acople de impedancias ATX 600 de la misma serie del generador. Éste consta de dos servomotores que mueven un conjunto de capacitores variables y permiten sintonizar el generador para que se disipe la menor cantidad de energía posible. El generador de radiofrecuencia dispone de un despliegue que permite verificar la potencia suministrada, la potencia aplicada al blanco y la potencia reflejada; una vez se logró el acople de impedancias y la potencia reflejada fue de 0 Watts, se pudo empezar con el proceso de deposición del material.

### **2.3.1. Parámetros de crecimiento empleados en la elaboración de los recubrimientos de TiCN/TiC**

En el sistema empleado se puede variar los siguientes parámetros: la potencia de ignición para el plasma, la temperatura del sustrato, el tipo y flujo de gases y la presión total en la cámara. Para este trabajo se mantuvo constante, la temperatura del sustrato, la potencia y se varió el flujo de nitrógeno.

#### **2.3.1.1. Blanco binario**

El blanco empleado, es un blanco binario de forma circular, de 5 cm de diámetro y 0.5 cm de espesor, compuesto de mitad titanio (con 99.7% de pureza) y mitad grafito (con 99.999% de pureza), con la disposición observada en la figura 2.3. Con la utilización de este único blanco, el crecimiento de películas delgadas en bicapas para formar recubrimientos de TiCN/TiC, depende únicamente de la variación del flujo de nitrógeno en la mezcla de Ar/N<sub>2</sub>. [6]



Figura 2.3. Blanco binario de Titanio/grafito empleado para la producción de recubrimientos compuestos de TiCN.

### 2.3.1.2. Sustratos

Se usó el acero AISI 316 el cual es un acero con disposición de la austenita, que presenta una configuración estable del hierro y el carbono. Estos aceros son los más empleados por su amplia variedad de propiedades, se obtienen agregando níquel a la aleación por lo que la estructura cristalina del material se transforma en austenita. En la tabla 2.1 y 2.2 se pueden observar las características correspondientes a este acero.

**Tabla 2.1. Características del acero AISI 316 [7].**

CARACTERÍSTICA		VALOR
Densidad	(g/cm <sup>3</sup> )	7,96
Módulo de Elasticidad	( GPa)	190-210
Conductividad Térmica	(W/m°C)	16,3
Resistencia eléctrica específica	(μΩcm)	70-78
Coefficiente de expansión térmica	(10 <sup>-6</sup> /K)	16-18

**Tabla 2.2. Composición química (% en peso)**

ACERO	C max.	Si max	Mn max.	P max.	S max.	Cr	Ni	Mo
316	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	16.00-	10.00-	2.00-
						18.00	14.00	3.00

### **2.3.1.3. Potencia de ignición para el plasma**

Se empleó una potencia de 80 Watts. Este único valor se tomó con el fin de variar un solo parámetro de crecimiento, que es flujo de nitrógeno, para observar el efecto de éste en la calidad de los recubrimientos. El valor de estas potencias se pudo establecer gracias a estudios anteriores, los cuales indicaban que potencias inferiores a 40 W no generaban una buena pulverización del material, y que por su parte, altas potencias generaban aglomeraciones visibles en el sustrato.

### **2.3.1.4. Temperatura del sustrato**

La temperatura del sustrato durante la etapa de deposición se mantuvo constante con el fin de estudiar el comportamiento cristalográfico de los recubrimientos. La temperatura considerada fue 100°C.

### **2.3.1.5. Presión y flujo de gases de argón y nitrógeno**

En la tabla 2.3 se pueden observar los parámetros usados durante el crecimiento de los recubrimientos: Presión, potencia de ignición, flujos de nitrógeno y temperatura. Para obtener los recubrimientos de TiCN/TiC se accionan las bombas de vacío hasta obtener un alto vacío ( $1 \cdot 10^{-5}$  mbar). Posteriormente se enciende la fuente de potencia para generar el plasma. Una vez generado el plasma se mantiene la presión del gas argón constante a  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar e inicia el proceso de deposición sobre el sustrato. Este proceso se mantiene durante una hora y luego se adiciona el flujo de nitrógeno en valores de 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 7.0 sccm, durante una hora para las diferentes muestras. Así el tiempo total de deposición es de dos horas.

Tabla 2.3. Diseño experimental de las bicapas de TiCN/TiC crecidos sobre los sustratos de acero AISI 316.

RECUBRIMIENTO	FLUJO DE N <sub>2</sub> (sccm)	PRESIÓN TOTAL (mbar)	POTENCIA (W)	TEMPERATURA (°C)
TiCN/TiC	1.0	1 x 10 <sup>-2</sup>	80	100
TiCN/TiC	2.0	1 x 10 <sup>-2</sup>	80	100
TiCN/TiC	3.0	1 x 10 <sup>-2</sup>	80	100
TiCN/TiC	4.0	1 x 10 <sup>-2</sup>	80	100
TiCN/TiC	7.0	1 x 10 <sup>-2</sup>	80	100

En la figura 2.4, se representa esquemáticamente todo el sistema de pulverización catódica empleado para la elaboración de las bicapas. Finalmente, la distancia entre el blanco binario de titanio/grafito y el sustrato fue de 6 cm y el tiempo de crecimiento total fue de 2 horas.

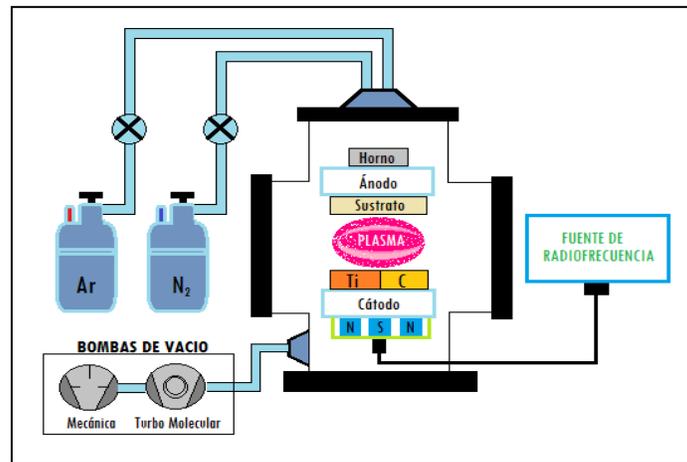


Figura 2.4. Esquema del sistema de pulverización catódica empleado para la fabricación de recubrimientos compuestos de TiCN/TiC.

## REFERENCIAS

- [1] Y. Arango. "Implementación de una Fuente de Arco Pulsado para la Producción de Recubrimientos Duros de TiN". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración. 2004.
- [2] M. Gómez. "Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros". Tesis doctoral. Universidad de Barcelona, Departamento de Física Aplicada y Óptica. 2005.
- [3] B. Segura. "Producción y Caracterización de Recubrimientos en Multicapas de TiN/DLC en Películas Delgadas". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. 2003.
- [4] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. 2003.
- [5] M. Venugopalan. "Thin Films From Free Atoms and Particles". Editorial Kenneth J. Klabunde, Academic Press, Inc. Orlando. 1985.
- [6] C.Rincón, "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral. Universidad del Valle, 2003.
- [7] Acero Inoxidable AISI-316 (Fe/Cr18/Ni10/Mo3) disponible [online]: <http://www.goodfellow.com/S/Acero-Inoxidable-AISI-316.html> revisado el 06 Marzo de 2013.

## **CAPITULO 3. TECNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN BICAPAS DE TiCN/TiC.**

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Determinar las diferentes fases presentes en las capas que forman un recubrimiento, al igual que su tamaño de grano, rugosidad, velocidad de corrosión, entre otros es de vital importancia para determinar si el recubrimiento cumple con las condiciones que requiere la aplicación final. En este capítulo, se describen las técnicas de caracterización estructural, química, morfológica, eléctrica y los principios de funcionamiento empleados para el análisis y estudio de las bicapas de TiCN/TiC.

### **3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL**

#### **3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)**

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica no destructiva, empleada para obtener información muy importante de los materiales cristalinos; da información de las fases presentes, las orientaciones cristalinas preferenciales (textura cristalográfica) entre otras [1]. Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de rayos X sobre la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie, la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde se dispersa y la porción no dispersada continúa hacia la siguiente capa y así sucesivamente, hasta que el haz no encuentra donde seguirse dispersando; tal y como se muestra en la figura 3.1. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz [2].

Esta técnica de difracción está gobernada por la ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X difunde en un arreglo cristalino puede ser difractado si se cumple la ecuación (3.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

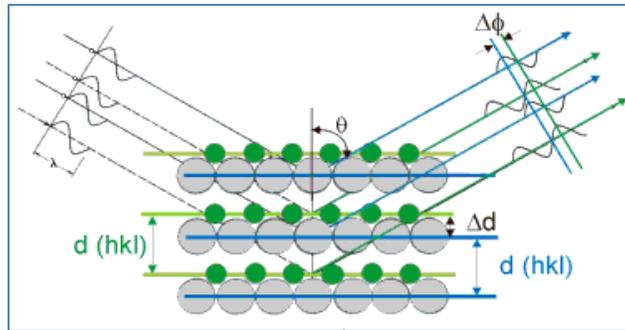


Figura 3.1. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente. Si no se cumple ésta ley, la interferencia generada es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Por otro lado, la forma de los picos de difracción generados para la técnica de XRD depende del número atómico de los elementos que constituyen el material analizado, del arreglo de los átomos de la celda unitaria y de la cantidad de masa del material. Mientras que la intensidad de los picos depende de la sensibilidad del detector y de manera extrínseca es función del material, del tamaño de los dominios de difracción y de las tensiones internas del material [3].

### 3.2.1.1. Equipo de difracción de rayos X empleado

En este caso, el análisis de XRD de los recubrimientos de TiCN/TiC, se realizó en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional sede Manizales y se empleó un difractor Bruker D8 Advance. El modo de trabajo fue el de haces paralelos  $\theta - 2\theta$ , con un goniómetro vertical, un detector de centelleo y tubo con ánodo de cobre con la línea del  $K\beta$  del Cu con longitud de onda de 1.54 Å (figura 3.2). Los espectros fueron tomados haciendo barrido desde  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$  con pasos de  $0.02^\circ$ .



Figura 3.2. Equipo de difracción de rayos X Bruker D8 Advance (Laboratorio de física del plasma - Universidad Nacional sede Manizales).

### **3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La microscopía electrónica de barrido o (Scanning Electron Microscope SEM) es una técnica que permite la observación y la caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los diferentes tipos de materiales. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras [4].

#### **3.2.2.1 Principio de funcionamiento de la SEM**

La microscopía electrónica de barrido se basa en un fenómeno en el que todo punto de la superficie de una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía (20-30keV) da origen a un conjunto de señales, como electrones secundarios, rayos X, electrones retrodifundidos (información topográfica), cátodoluminiscencia (información eléctrica) y electrones Auger (electrones emitidos propios del átomo debido a la ocupación de vacancias por algunos electrones en otros niveles), que pueden ser detectadas independientemente, convertidas en pulsos electrónicos y luego ampliadas convenientemente [1].

En la figura 3.3, se muestran los fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie. Si con alguna de estas señales ampliadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre la pantalla constituyen así la imagen que proporciona el SEM. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales genera algún tipo de información sobre la superficie y la estructura de la muestra analizada. El modo de operación más utilizado es el denominado emisor. La señal que se detecta en este modo corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra.

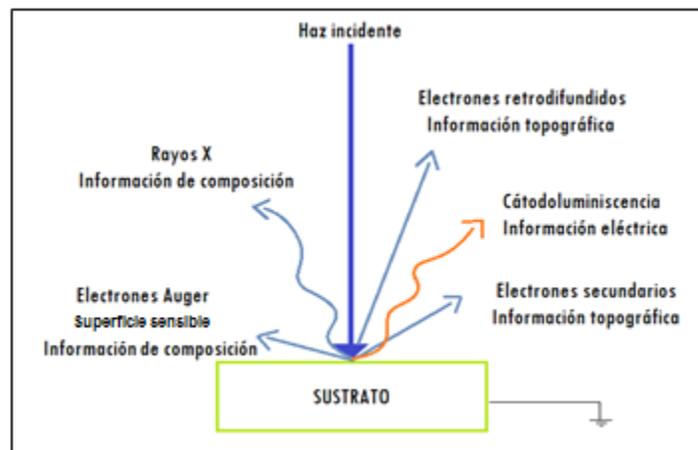


Figura 3.3. Fenómenos producidos cuando un haz incide sobre una superficie.

### 3.2.2.2. Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

Con el microscopio electrónico de barrido (SEM) también puede obtenerse información sobre la composición química de un material a partir de los rayos X emitidos en toda clase de muestra. Con la técnica de EDS se mide directamente la energía de los rayos X resultantes de la interacción de los electrones de alta energía incidentes con los átomos de la muestra en el volumen referido. A través del conocimiento de la energía de los fotones emitidos se identifican las especies químicas (elementos) en la región enfocada. Para ello, se dispone de un detector de forma que cada fotón de rayos X que incide sobre él libera su energía a través de la ionización de los átomos que lo constituyen, de este modo, los electrones

producidos dan origen a un pulso de tensión cuya intensidad es proporcional a la energía de la radiación que se está detectando [4].

### **3.2.2.3. Equipo de microscopía electrónica de barrido empleado**

El análisis de la concentración de elementos en los recubrimientos elaborados se realizó en el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales. Se empleó un microscopio de barrido electrónico ambiental ESEM XL30 TMP, el cual tiene un rango de aumento de 6X a 1200000X y una cámara para muestras de 284 mm de diámetro, con una presión de análisis de 1.9 Torr, figura 3.4. El estudio se realizó con un aumento de 50 a 800x y una energía de 15 KeV para el haz.



Figura 3.4. Equipo de microscopía electrónica de barrido ESEM XL30 TMP (Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales).

## **3.3. CARACTERIZACIÓN MORFÓLOGICA**

### **3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica AFM, al igual que la microscopia de efecto túnel, permite obtener imágenes con resoluciones del orden de los amstrong. Sin embargo, la microscopía de fuerzas presenta como gran ventaja, el poder trabajar con materiales aislantes, ya que en el proceso de recorrido no se producen efectos eléctricos, lo que hace que su campo de aplicación sea mucho más amplio [3].

### 3.3.1.1. Principio de funcionamiento de la AFM

En esta técnica se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras y cuyo radio de curvatura es aproximadamente de  $100 \text{ \AA}$ . La punta está en la parte final de un cantiléver cuya longitud oscila entre 100  $\mu\text{m}$  y 200  $\mu\text{m}$ . Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra hacen que se deflecte el cantiléver, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador se genera una imagen topográfica de la superficie [1]. La figura 3.5 representa esquemáticamente el funcionamiento de un AFM.

La fuerza más común asociada al AFM es la fuerza de Van der Waals. En la figura 3.5b se observa la dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia que hay entre la punta y la superficie de la muestra.

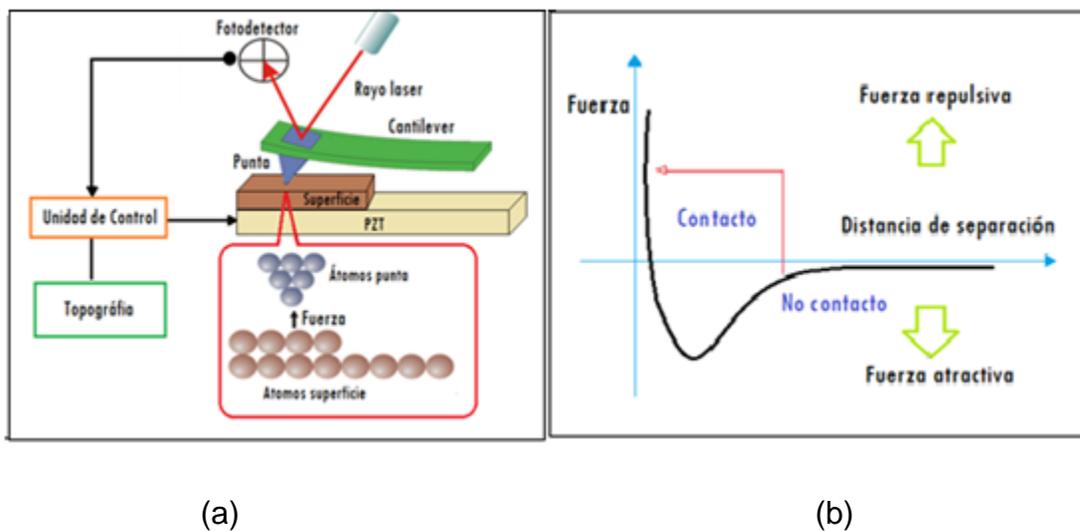


Figura 3.5. (a) Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica. (b) La fuerza en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra.

En el régimen de fuerza repulsiva la distancia entre la punta y la muestra está entre  $10 \text{ \AA}$  y  $100 \text{ \AA}$ , y en el régimen de fuerza atractiva, la distancia entre la punta y la muestra está entre  $100 \text{ \AA}$  y  $1000 \text{ \AA}$ . En el régimen de fuerza repulsiva se trabaja con microscopía de fuerza atómica en modo contacto (AFM-C) y en la atractiva se emplea el modo no contacto (AFM-NC).

### 3.3.1.2. Equipo de microscopía de fuerza atómica empleado

El análisis morfológico por AFM, fue realizado en el Laboratorio de películas delgadas de la Universidad Javeriana - Sede Bogotá. El equipo que se empleó fue un Easyscan 2 AFM fabricado por Nanosurf figura 3.6.



Figura 3.6. Equipo de microscopía de fuerza Easyscan 2 AFM fabricado por Nanosurf, (Laboratorio de películas delgadas de la Universidad Javeriana - Sede Bogotá).

Emplea un scanner electromagnético patentado el cual provee una linealidad XY que introduce un error menor que el 0.6% con un alto poder de reducción del ruido y con un bajo consumo de energía [5].

## 3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUIMICA

La espectroscopia de impedancia electroquímica es empleada tradicionalmente en el registro y estudio de los procesos de corrosión y electrodeposición, en la caracterización de muchos tipos de sensores y semiconductores, además de la caracterización de recubrimientos que es el enfoque central en este trabajo de grado [6]. Como se mencionó en el capítulo 1 la técnica se caracteriza por el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo (electrodo de trabajo) en una celda electroquímica y se determina la respuesta en corriente de la muestra a diferentes frecuencias [7].

### **3.5. POLARIZACION POTENCIODINAMICA**

Para predecir la velocidad de corrosión de un sistema se deben conocer las curvas de polarización (relaciones densidad de corriente,  $i$  Vs sobrepotencial,  $E$ ) de cada una de las reacciones electroquímicas que lo componen, además, dichas curvas también sirven para la evaluación de los fenómenos involucrados en la corrosión por lo que su determinación y estudio es de fundamental importancia [8, 9]. La técnica de polarización potenciodinámica o de Tafel, consiste en variar el sobrepotencial  $E$  a una velocidad constante sobre el electrodo de trabajo, en este caso el recubrimiento TiCN/TiC sobre un sustrato metálico (AISI 316) para así determinar el comportamiento eléctrico y predecir de alguna manera la velocidad de corrosión.

#### **3.5.1 Equipo de espectroscopia de impedancia empleado**

Para la prueba de espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS) y curvas Tafel se usó un equipo generador de onda senoidal “EIS Gamry PCI-4/750” [10]. Figura 3.7. Todos los recubrimientos fueron inmersos en la solución de Hank durante 7 horas en principio para hacer las pruebas EIS y Tafel, posteriormente fueron inmersas durante 7 días para evaluar su comportamiento con estos mismos métodos de análisis. El equipo de EIS empleado está basado en dos tarjetas de circuito impreso conectadas entre sí, una de esas tarjetas tiene el circuito potencioestado y su fuente de poder, la otra tarjeta aislada por opto acopladores seriales de transferencia lógica sigue la parte electrónica y de control, ésta misma puede ser acoplada como galvanostato o un amperímetro de cero resistencia (zero resistance amperemeter ZRA). Las tarjetas de circuito impreso usan un cable de datos conectado a un ordenador, la familia 300 maneja una corriente de salida de 300mA para PCI4/300 y 750mA para PCI4/750. Se usó un rango de frecuencias 30000 Hz hasta 1 mHz. La celda electroquímica se muestra en la figura 3.8 en la cual se observan: el electrodo de trabajo (cable negro) con una placa conductora de cobre que está sobre la base de la muestra, electrodo de referencia (cable amarillo) que es de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el cual está en contacto con la solución de Hanks dentro del cilindro no conductor de teflón.

Los componentes de la solución de Hank se presentan en la tabla 3.1 y posee cierta similitud con los componentes de los fluidos corporales, el contraelectrodo (cable rojo) que se relaciona directamente con el electrodo de trabajo. Todo este conjunto de elementos con el potenciostato-galvanostato incluido en la CPU forman la celda electroquímica.

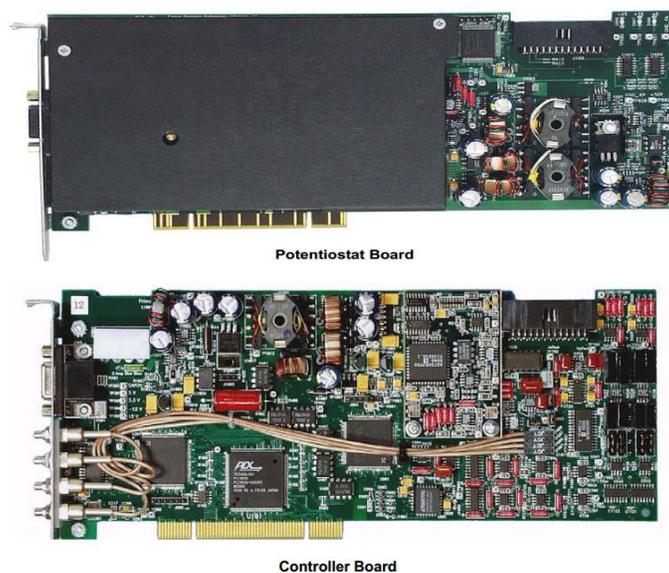


Figura 3.7. EIS Gamry PCI-4/750(Laboratorio de Física de la Universidad Nueva Granada - Sede Bogotá).



Figura 3.8. Celda electroquímica para obtención de espectros de impedancia EIS (Laboratorio de Física de la Universidad Nueva Granada - Sede Bogotá).

Tabla 3.1. Composición química del electrolito (solución de Hanks)

Compuesto	Concentración (g/l)
NaCl	8
D-Glucosa	1
MgSO <sub>2</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.7
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.48
KCl	0.4
NaHCO <sub>3</sub>	0.35
CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0.18
MgO <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.08
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.06
pH	7.4

## REFERENCIAS

- [1] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos de Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. 2003.
- [2] A. Urrutia. "Fabricación y Caracterización de Películas Delgadas de Nitruro de Vanadio (VN) Crecidas por Magnetron Sputtering RF para su aplicación como Recubrimientos Duros". Tesis de pregrado. Ingeniería Física, Universidad del Cauca, 2007.
- [3] C.Rincón. "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral. Universidad del Valle. 2003.
- [4] B. Segura. "Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Facultad de Ciencias y Administración. 2003.
- [5] Nanosurf microscopy made easy disponible [online]: <http://www.nanosurf.com/?content=040220>. Revisado el 25 de Marzo de 2013.
- [6] N. Ramírez. "Espectroscopia de impedancia electroquímica herramienta eficaz para el diagnóstico rápido microbiológico". Biotecnología aplicada. Vol. 26. 2009. Pp 1027-2852.
- [7] Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión disponible [online]: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, revisado el 5 de septiembre del 2013.
- [8] J. Galvele, G. Duffo. "Degradación de materiales. Corrosión". Editorial Jorge Baudino. 3ª edición. Buenos Aires, Argentina. 2006.
- [9] Y. Meas, J. Genescá. "Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de corrosión, en técnicas electroquímicas para el estudio de corrosión". Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Facultad Química. UNAM. México. 2008.
- [10] PCI4 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. "Operator's Manual". Gamry Instruments Inc. USA. Copyright. 1997.

## **CAPITULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS.**

### **4.1 ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL**

#### **4.1.1. Análisis por difracción de rayos X (XRD)**

Los espectros de rayos X muestran picos de diferentes fases en los recubrimientos TiCN/TiC tales como: TiC, TiN y TiCN [1], fig. 4.1. Para la fase TiCN se observó que la orientación más intensa o preferencial se produjo para los planos (200) en el ángulo  $2\theta = 42.580^\circ$  seguida por la orientación (111) en el ángulo  $2\theta = 35.33^\circ$ , además de los picos correspondientes a los planos cristalográficos (220) en el ángulo  $2\theta = 64.654^\circ$  y (311) en el ángulo  $2\theta = 72.35^\circ$  tal y como lo reporta la literatura [2, 3, 4]. Los difractogramas también identifican los compuestos de TiC y TiN en el recubrimiento analizado en los ángulos  $2\theta = 37.2^\circ$ ,  $2\theta = 42.4^\circ$  y  $2\theta = 64.2^\circ$  [5]; este último superpuesto al pico de TiCN. También se observan los picos representativos del acero austenítico AISI 316 ya que la incidencia del haz de rayos X no es rasante [6]. Los picos de intensidad de TiC provienen muy posiblemente de la capa inicial crecida sobre el sustrato, pero también es posible que provengan de la capa superior. Si se incide con un ángulo pequeño, los rayos X recorren un camino largo sobre la película y los picos de intensidad de difracción del sustrato se atenúan por la absorción durante dicho camino [5]. En cambio sí se emplea un ángulo de incidencia mayor se observan los picos de difracción del sustrato de manera más definida.

Los patrones de difracción muestran orientación en los planos cristalográficos pertenecientes a la fase FCC de los compuesto TiCN, en las direcciones (111), (200), (220) y (311) [7]. Al hacer un análisis de la literatura [1,7,8,9,10], se encuentra que los picos espectrales del TiC, TiCN y TiN, se hallan en valores parecidos. Los picos de difracción de estos compuestos se superponen ya que tienen el mismo factor de estructura, es decir, cristalizan en el mismo grupo espacial  $fm-3m$ , además, sus parámetros de red son similares [11,12,13].

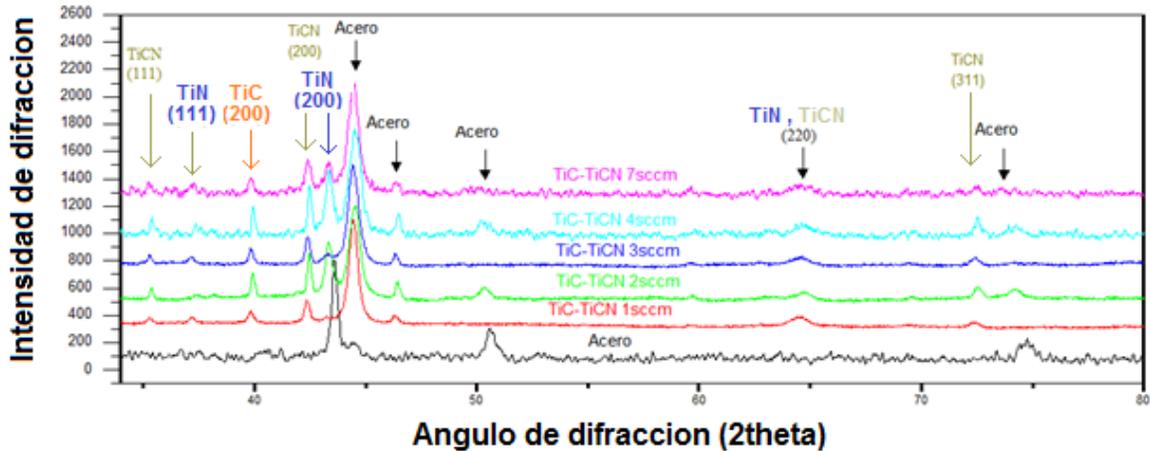


Figura 4.1. Espectro DRX de recubrimientos de TiCN/TiC obtenidos mediante diferentes flujos de nitrógeno y una potencia de 80 W.

Para la fase de TiCN, el hecho de que la orientación preferencial sea la (200) y no la (111) se puede explicar a partir de las investigaciones realizadas por otros autores [6-12]. Éste modelo se emplea para explicar el cambio de orientación preferencial comúnmente observado con la variación de los espesores de los recubrimientos. Dichos investigadores sugieren que la orientación preferencial es determinada por la competición entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre de superficie y la energía de deformación. Ellos sostienen que a pequeños espesores, la película muestra una orientación preferencial correspondiente a aquel con la más baja energía de superficie, en este caso la dirección (200), que es la que menor energía de superficie posee de las orientaciones encontradas. Su argumento se basa en la cantidad de enlaces rotos. Al aumentar el espesor de la película, la energía de deformación comenzaría a ser mayor que la energía de superficie, ya que la energía de deformación en las películas se incrementa con el espesor, mientras que la energía de superficie no varía con el espesor de la película. En las figuras, se puede observar que la intensidad de los picos disminuye ligeramente a medida que el flujo de nitrógeno aumenta, esto se debe a que el tamaño de grano decrece [14]. La baja intensidad de los picos se debe al tamaño de grano de los compuestos y las fases amorfas del carbono en la cual se encuentran inmersos como se ha mostrado en otros trabajos [11]. De acuerdo a ellos, cuando se realiza el co-sputtering mediante el empleo del blanco binario se

producen las fases cristalinas encontradas mediante los análisis de DRX en el recubrimiento, pero además se deposita una fase amorfa de carbono. Esto se traduce en que no todo el material evaporado del blanco de carbono y titanio se une con el nitrógeno para formar TiC o TiCN, una parte de este material se deposita como recubrimiento amorfo, es así como el espacio se divide entre la matriz de carbono y los nanocristales de TiC y TiCN; esto indica que el material cristalino que difracta se va reduciendo conforme aumenta el flujo de nitrógeno y por lo tanto la intensidad de los picos es reducida. Lo anteriormente descrito se puede observar en la figura 4.1 para la muestra crecida con 7 sccm, la cual presenta un incremento en el porcentaje de nitrógeno de acuerdo a los análisis SEM y una reducción del tamaño de grano de acuerdo con los análisis de AFM que se mostrarán más adelante.

#### **4.1.2. Análisis por espectroscopia de energía dispersiva (EDS)**

Como se mencionó en el capítulo 3, el análisis de los elementos presentes en los recubrimientos de TiCN/TiC y el porcentaje de cada uno de ellos, se realizó por medio de un microscopio SEM, empleando la técnica de espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Gracias a esta técnica, se comprobó que el porcentaje de nitrógeno en cada uno de los recubrimientos aumentó conforme al flujo establecido, pero con una tasa de cambio relativamente baja.

En las figuras 4.2(a), 4.2(b), 4.3(a), 4.3(b) y 4.4 se observan los picos de los elementos que componen el recubrimiento y los picos de los elementos del acero AISI 316. Esto se debe a que la distancia de interacción del haz de electrones con la muestra es mayor que el espesor del recubrimiento [8]. En estas figuras también se observan los picos correspondientes al Ti y el pico producido por la emisión del carbono con una menor intensidad que la de los demás elementos. En la tabla 4.1 se presentan las concentraciones de los elementos correspondientes a: C, N, Ti, estas concentraciones se obtuvieron por el método que emplea tres factores de corrección denominado ZAF (Z atomic number, absorption A and fluorescence F). Estos tres factores de corrección juegan un papel importante para determinar la verdadera cantidad de elementos presentes en la muestra. El efecto del número

atómico Z, genera una menor exactitud, del orden del 5%, en los elementos livianos como C, N y O, mientras que los elementos más pesados como el Ti pueden ser determinados con una mayor exactitud, del orden del 1%, esto hace que las intensidades de las líneas de los elementos livianos generalmente sean muy bajas [9].

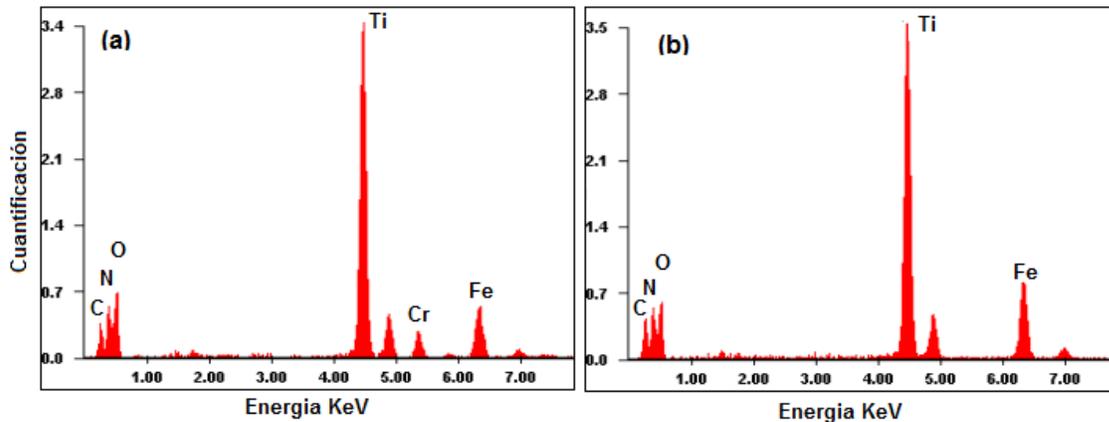


Figura 4.2. Espectro EDS de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de (a) 1 sccm y (b) 2 sccm de nitrógeno.

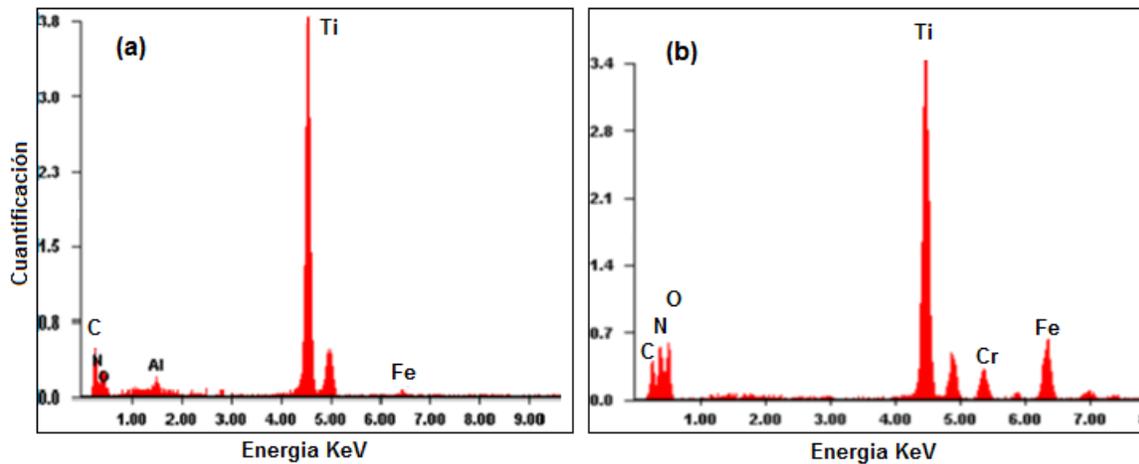


Figura 4.3. Espectro EDS de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de (a) 3 sccm y (b) 4 sccm de nitrógeno.

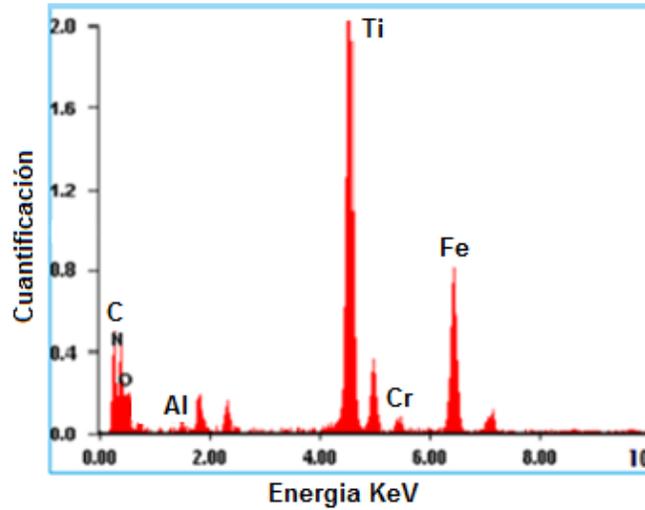


Figura 4.4. Espectro EDS de un recubrimiento compuesto de TiCN/TiC crecido con un flujo de 7 sccm de nitrógeno.

La baja concentración de carbono con respecto al titanio se puede explicar teniendo en cuenta la probabilidad de emisión que tienen los elementos pesados debido al factor ZAF. Además, se debe tener en cuenta que en el blanco binario de Titanio y grafito, el titanio presenta una eficiencia de pulverización 4 veces mayor que la del carbono [10], como se observa en la figura 4.5.

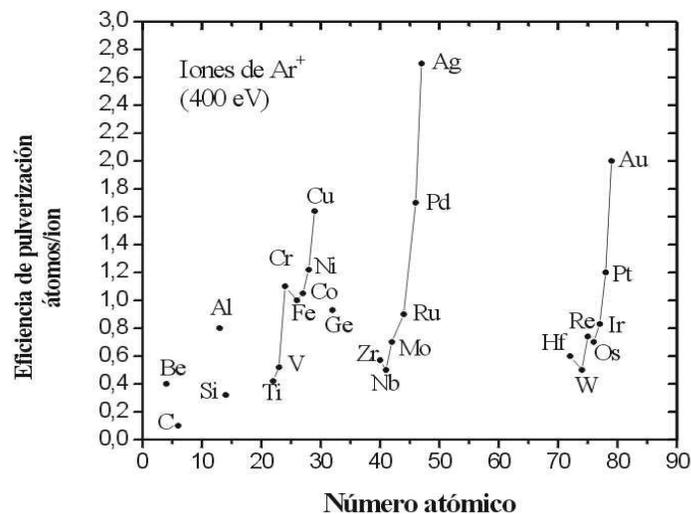


Figura 4.5. Eficiencia de pulverización en función del número atómico

Tabla 4.1. Valores porcentuales de los elementos más relevantes de un recubrimiento TiCN/TiC crecido con flujos desde 1, 2, 3, 4 y 7 sccm de nitrógeno.

FLUJO	% PESO C	% PESO N	% PESO Ti	% ATOMICO C	% ATOMICO N	% ATOMICO Ti
1sccm	05.45	06.33	50.64	14.31	14.25	33.32
2sccm	07.08	06.56	48.63	18.65	14.82	32.11
3sccm	06.94	06.76	49.36	18.18	15.20	32.43
4sccm	20.99	12.87	58.31	22.43	21.77	41.33
7sccm	19,79	17.87	28.55	13,56	28.01	36.43

En la tabla 4.1, se aprecia un incremento de casi el triple del porcentaje en peso de nitrógeno para el recubrimiento de 7 sccm con respecto al recubrimiento crecido con un flujo de 1 sccm, corroborando lo mostrado en los análisis de SEM. En la figura 4.6 se muestra la variación porcentual de los elementos que componen los recubrimientos y que son extraídos de la tabla 4.1.

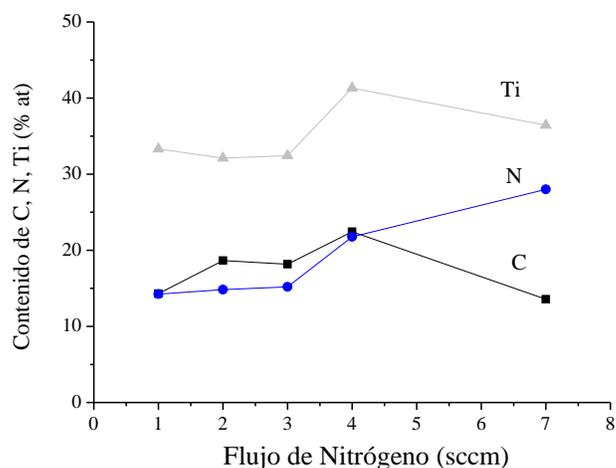


Figura 4.6 Concentración de Ti, C, y N en los recubrimientos de TiCN/TiC

Se puede observar que el porcentaje atómico para flujos de nitrógeno del 1 a 3 sccm se mantuvieron casi invariantes como se puede observar en la tabla 4.1, observándose una relación de dos a uno entre el Ti y el C, esto se explicó anteriormente ya que la tasa de deposición del titanio es mucho mayor que la del carbono. A partir del flujo de 4 sccm se observa un aumento de carbono debido

muy probablemente a la penetración de los electrones de alta energía incidentes hasta el sustrato, ya que este sustrato contiene carbono en su composición. Para un flujo de 7 sccm la concentración de los elementos Ti y C en el recubrimiento disminuye debido muy probablemente por procesos de nitruración del blanco ya que este fue el máximo flujo de nitrógeno introducido en la cámara de sputtering.

#### 4.1.3. Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC.

A continuación se presenta las micrografías de los recubrimientos TiCN/TiC obtenidas mediante el microscopio SEM, en las cuales se observa el cambio superficial de los recubrimientos debido a las pruebas electroquímicas. Se debe tener en cuenta que inicialmente la micrografía fue realizada después de la fabricación de los recubrimientos en una etapa de 15 días, y la micrografía después de la caracterización electroquímica se realizó en una etapa de 1 mes.

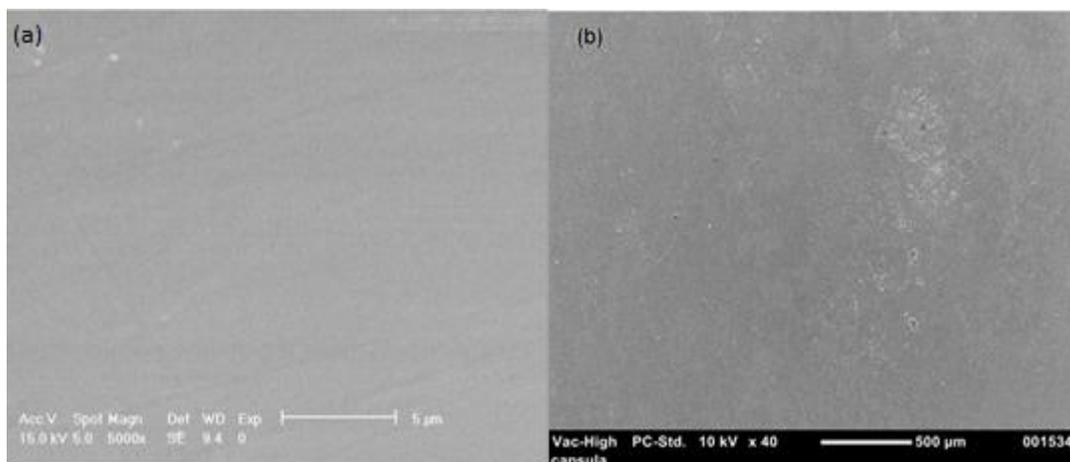


Figura 4.7 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 1sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.

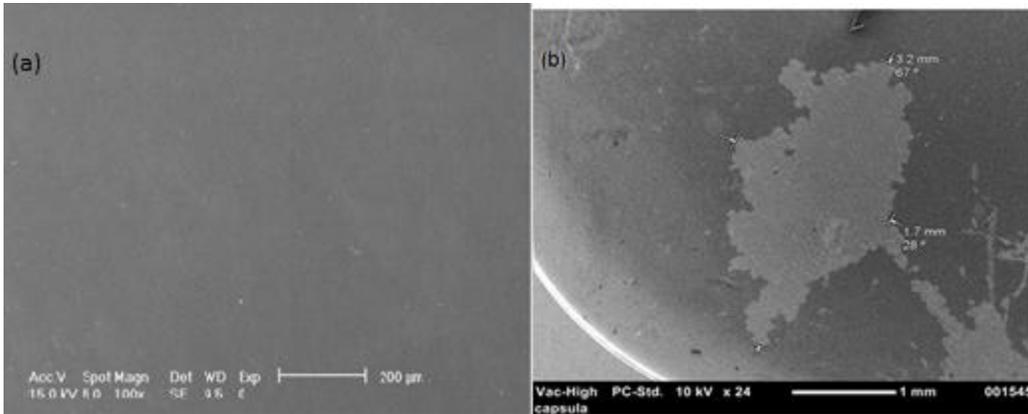


Figura 4.8 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 2sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.

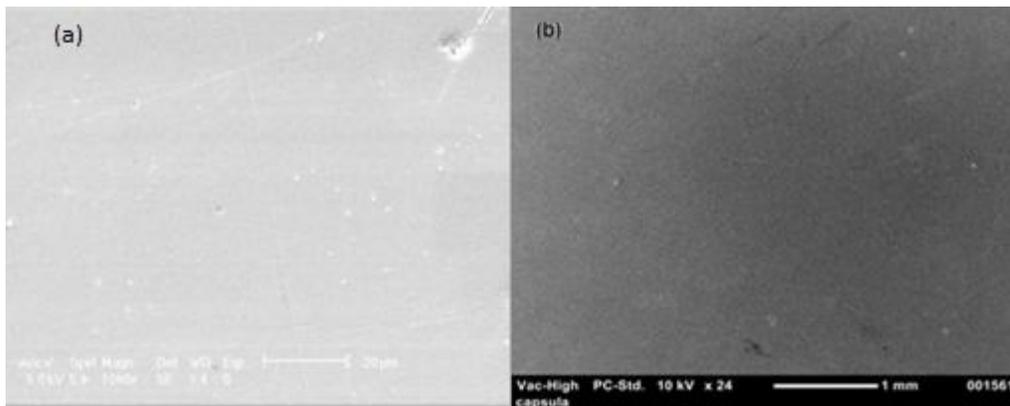


Figura 4.9 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 3sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.

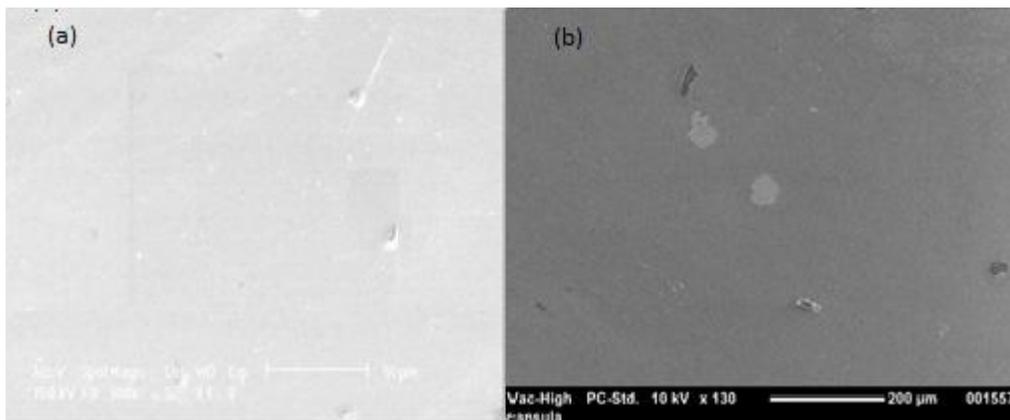


Figura 4.10 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 4sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.

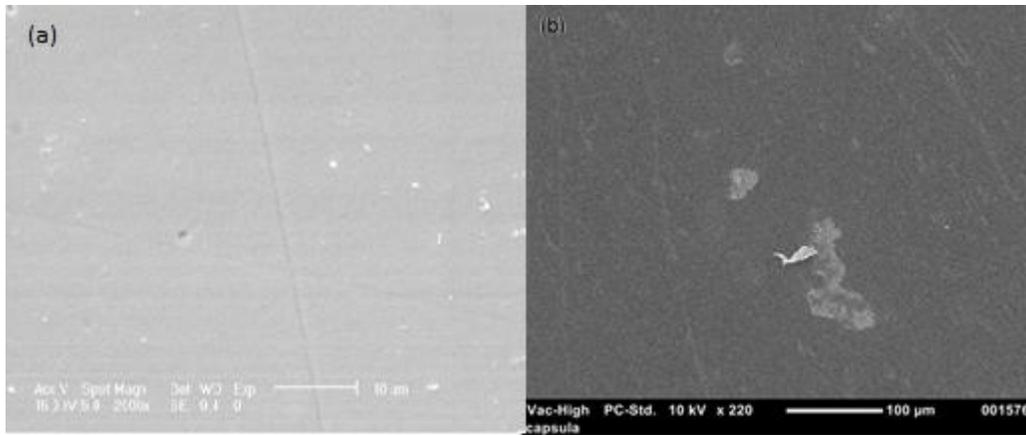


Figura 4.11 Imagen SEM de recubrimientos TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 4sccm sobre sustrato acero AISI 316. (a) Antes de pruebas electroquímicas y (b) después de pruebas electroquímicas.

La micrografía superficial de los recubrimientos TiCN/TiC de las figuras 4.9 a 4.11, muestra la formación de películas densas y de baja rugosidad, esto debido a que los recubrimientos producidos por PVD son obtenidos con una mayor movilidad de los átomos superficiales y en una atmósfera de vacío que disminuye las impurezas en los depósitos, favoreciendo dichas características [5,17].

En estas figuras, es posible observar grandes diferencias morfológicas, asociadas a los diferentes tipos de daño generados por el tratamiento al que fue sometido el recubrimiento. Debido a que no se pretende hacer una comparación cuantitativa muy detallada, las micrografías no presentan el mismo aumento ya que fueron seleccionadas las que muestran de una mejor manera, modificaciones morfológicas en su estado superficial. En la Figura. 4.8a y 4.11a se muestra una superficie con trazas lineales las cuales pueden deberse al pulido del sustrato, ya que es características del tratamiento mecánico al cual fue sometida la superficie del acero. En las figuras obtenidas después del tratamiento electroquímico, es posible observar la diferencia en la morfología de las películas de productos de corrosión formadas sobre el recubrimiento.

En la figura 4.10a por ejemplo, se muestra una película homogénea y densa con algunas marcas debidas quizás al delaminamiento del recubrimiento o defectos en su crecimiento. Mientras que las obtenidas a tiempos de inmersión de 7 días (figura 4.10b), se observan características de una película corroída en su superficie [19]. En general, los recubrimientos que han sido sometidos a tratamientos electroquímicos (Tafel y EIS) presentan una morfología en la cual hay desgaste (fig. 4.11b), corrosión por picadura (fig.

4.7b), descascaramiento debido a energías superficiales que provocan tensiones y obligan a capas superiores a “quebrarse” (fig. 4.8b).

## 4.2. ANÁLISIS MORFOLÓGICO

### 4.2.1. Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM)

Por medio de esta técnica se determinó el tamaño de grano y la rugosidad para los diferentes recubrimientos producidos. En las figuras 4.12 (a), 4.12 (b), 4.12 (c), 4.13 (a) y 4.13 (b) se muestran las diferentes morfologías de los recubrimientos de TiCN/TiC. La superficie de los recubrimientos presenta motas esparcidas sobre su superficie y trazas lineales y curvas muy seguramente debido al pulido de los aceros.

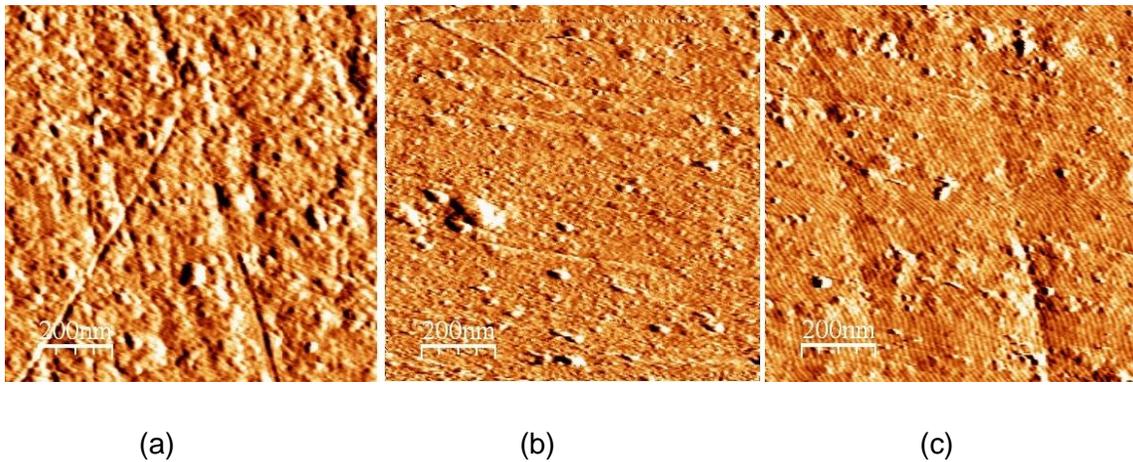
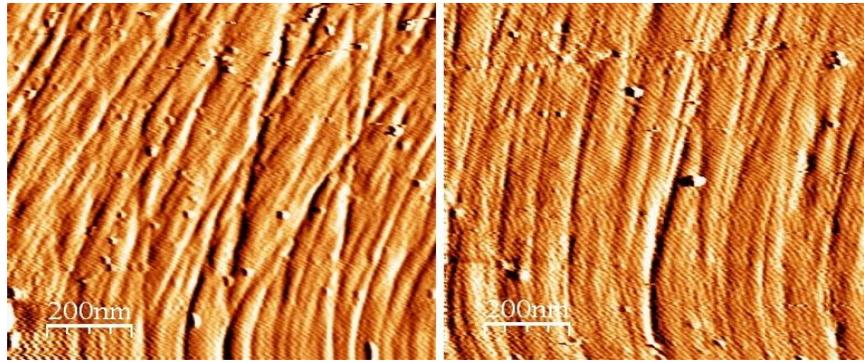


Figura 4.12. Imagen de un recubrimiento de TiCN/TiC crecido con un flujo de: (a) 1 sccm, (b) 2 sccm, (c) 3 sccm de nitrógeno.



(a)

(b)

Figura 4.13. Imagen de un recubrimiento de TiCN/TiC crecido con un flujo de: (a) 4 sccm, (b) 7 sccm de nitrógeno.

En la tabla 4.2 se reportan los datos de rugosidad y tamaño de grano promedio de las diferentes imágenes tomadas con el AFM. Para éste análisis, fue necesario emplear programas especializados de estudio como software Nanotec y Betasurf para medir la rugosidad y el tamaño de grano. Se puede observar una disminución de estas características con el aumento del flujo de nitrógeno. En general la rugosidad de la superficie de las películas depende de varios parámetros, los principales son: la energía de las especies provenientes del blanco que chocan con la superficie del sustrato, la temperatura del sustrato, y la composición del recubrimiento [12,13,14]. En nuestro caso se puede concluir que el flujo de nitrógeno produce cambios en los valores de la rugosidad y tamaño de grano. Esta disminución del tamaño de grano se debe muy probablemente a la disminución del camino libre medio de las partículas, por lo que estas llegan al sustrato con baja energía, produciendo tamaños de grano pequeño [8].

Tabla 4.2. Datos promedio de las imágenes AFM en función el flujo de nitrógeno.

FLUJO DE NITROGENO (sccm)	TAMAÑO DE GRANO (nm)	RUGOSIDAD (nm)
1	63.09	5.82
2	60.37	5.35
3	58.78	5.31
4	38.02	5.01
7	23.13	4.67

La medida de la rugosidad representa el promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas (valles y picos) medidas a partir de una línea central [15] tal como se puede apreciar en la figura 4.14.



Figura 4.14. Imagen de la línea central y la rugosidad promedio.

Analizando los datos de rugosidad desde el punto de vista estadístico empleando la herramienta conocida como desviación estándar se puede determinar qué tan dispersos están los datos obtenidos con respecto a su media aritmética, ya que por medio de la determinación de éste parámetro se puede afirmar que el valor de rugosidad se encuentra alrededor de los 5.19 nm como se puede apreciar a continuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.1)$$

Dónde: N es el número de datos,  $x_i$  cada uno de los datos de la tabla,  $\bar{x}$  media aritmética de los datos igual a 5.19nm,  $\sigma$  es la desviación estándar.

Llegándose a determinar el valor de la desviación calculado en 0.324869 nm lo cual señala que los valores determinados indican un valor de rugosidad muy cercano a los 5.19 nm. La pequeña variación también puede deberse a la concentración de nitrógeno alojado en las muestras, dependiendo del flujo de nitrógeno con el que fueron obtenidos los recubrimientos, al aumentar el nitrógeno se ha reportado en los trabajos de Peng y Barber que se disminuye la rugosidad

de la muestra [12], encontrándose en estos trabajos valores de rugosidad cercanos a los 5nm [20] así como en el presente trabajo.

### **4.3 ANALISIS DE PROPIEDADES ELECTROQUIMICAS**

#### **4.3.1 Análisis EIS.**

Antes de proceder con el procedimiento experimental, se confirmó la presencia del recubrimiento de TiCN/TiC sobre el acero AISI 316 mediante los análisis descritos anteriormente, adicional a esto se detalló que el recubrimiento no estuviera delaminado, sobre la superficie del sustrato, es decir que la película delgada no se desprendiera del sustrato mediante un contacto manual que se hace sobre ésta con guantes de nitrilo con el fin de no contaminarla con impurezas. Para realizar el estudio electroquímico se empleó un dispositivo acoplador en forma de arandela que confinaba el electrolito a la zona del sustrato que se encuentra recubierta por la película delgada.

Dos espectros de EIS fueron realizados; el primero, después de 7 horas de inmersión en electrolito de Hank, y el otro, se tomó a 7 días después de tener inmerso el recubrimiento en dicho electrolito. Esto con el objetivo de observar el comportamiento del recubrimiento frente a la corrosión en una solución fisiológica artificial, la cual posee un pH de 7.4 igual al de la sangre humana y cuya composición esta descrita en la tabla 3.1. En la figura 4.15 a-b se puede observar los espectros de impedancia electroquímica tomados para todas las muestras de estudio después de 7 horas y 7 días de inmersión.

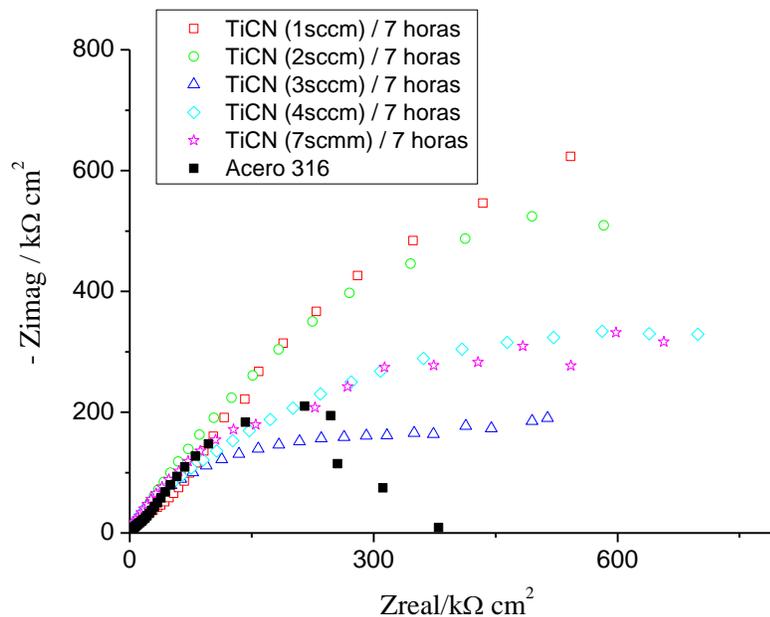


Figura 4.15 a. Diagrama Nyquist que representa la medición EIS de todas las muestras con un tiempo de inmersión de 0 días.

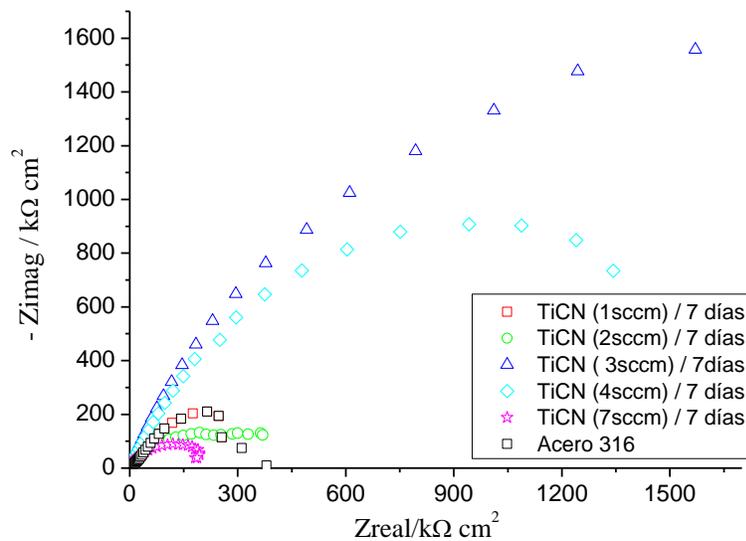


Figura 4.15 b. Diagrama Nyquist que representa la medición EIS de todas las muestras con un tiempo de inmersión de 7 días.

Según se había mencionado anteriormente (cap.1), cuando el sistema recubrimiento-metal entra en contacto con un medio acuoso, se da inicio a una serie de procesos termodinámicos y cinéticos, los cuales controlan los procesos redox, que a su vez dan un mejor entendimiento del proceso de corrosión que se desarrolla en la interfase de este sistema. Los electrones libres del metal modifican el espacio eléctrico y generan una interacción con iones y masa en la vecindad del metal. Este reacomodamiento de electrones libres, iones y masa, es debido a procesos de polarización influenciada por las cargas en esta vecindad, formándose una interfase eléctrica que puede ser simulada mediante elementos eléctricos con resistencias y capacitores llamado circuito eléctrico equivalente (CE). Se pueden obtener diferentes tipos de CE que pueden ser entendidos de acuerdo a la forma de la interfase, al gráfico de Bode correspondiente y al ajuste por medio de software, el cual da una aproximación de la calidad del ajuste. Los gráficos de Bode y Nyquist son determinantes para la simulación de la interfase, para ser más precisos se usó el diagrama de fase Vs frecuencia, el cual indica el comportamiento capacitivo o resistivo (según la muestra) y también el comportamiento de las constantes de tiempo, que como se indicará posteriormente marcan la presencia de más elementos en el CE. En la figura 4.16 se observa los gráficos de fase y frecuencia para todas las muestras según el tiempo de inmersión.

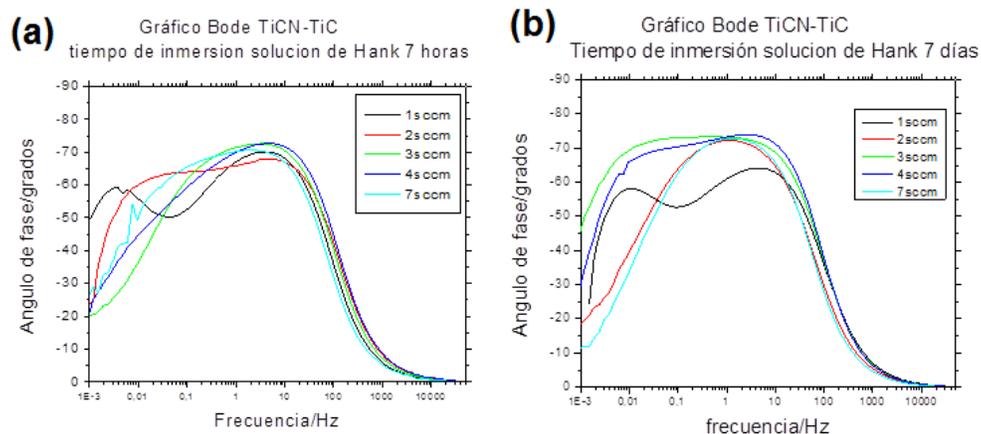


Figura 4.16. Gráfico de Bode para recubrimientos TiCN/TiC con variación en flujo de nitrógeno según el tiempo de inmersión. a) 7 horas y b) 7 días.

En general, para las muestras sumergidas durante siete horas en el electrolito de Hank (figura 4.16 (a)) se presentan comportamientos muy parecidos en las frecuencias altas (10-30KHz) correspondientes a los fenómenos de transferencia de carga. En frecuencias bajas e intermedias, el comportamiento de estas muestras es diferente, se presentan cambios en la concavidad de las curvas que como se explicará más adelante está relacionado con elementos de fase constante, difusión y más elementos eléctricos en el CE. Se observa una disminución en el comportamiento capacitivo con el aumento del flujo de nitrógeno, lo cual podría explicarse de acuerdo al incremento en el espesor del recubrimiento y la geometría de la interface capacitiva. Al aumentar la distancia entre superficies electrificadas disminuye el valor de la capacitancia que se forma, de acuerdo a lo visto en la teoría electromagnética.

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} = \frac{K \varepsilon_0 A}{d}$$

Donde  $\varepsilon$  es la permitividad eléctrica, A es el área de la superficie, d es la distancia entre placas, K es la constante dieléctrica,  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío. Así, el aumento en el espesor del recubrimiento (d) provocará una disminución en las propiedades capacitivas [21]. Esta disminución y aumento en las propiedades resistivas o de transferencia de carga también se pueden observar en los gráficos de Nyquist (Fig. 4.15a), donde se observa una disminución en la resistencia a la polarización con el aumento de flujo de nitrógeno y un acotamiento del semicírculo de impedancias tal y como lo presentan otros autores [17]. Por otra parte, la Fig. 4.16b muestra una disminución en la actividad capacitiva de todas las muestras, (excepto la muestra con 3 y 4 sccm) con respecto a las que han sido inmersas durante 7 horas, tal y como lo reporta Antunes et al [28]. Este efecto está posiblemente relacionado con la morfología de los recubrimientos, como lo muestra la Fig. 4.7-4.11, la superficie de la película presenta poros de corrosión, corrosión por picado y delaminamiento que permiten la entrada de electrolito hacia el sustrato. Esta situación puede llevar a una lenta disolución del sustrato metálico sobre la base de los defectos del recubrimiento. Al parecer, este efecto rige el comportamiento de las muestras con flujo 1,2 y 7 sccm, quienes presentan una

disminución en la actividad capacitiva y en la resistencia a la polarización como lo muestra la tabla 4.3 y la Fig. 4.15b, el ajuste experimental de estos datos para evaluar la interfase del CE se presenta en la Fig. 4.17, que representa el modelo físico aproximado de la Fig. 4.15 y Fig. 4.16.

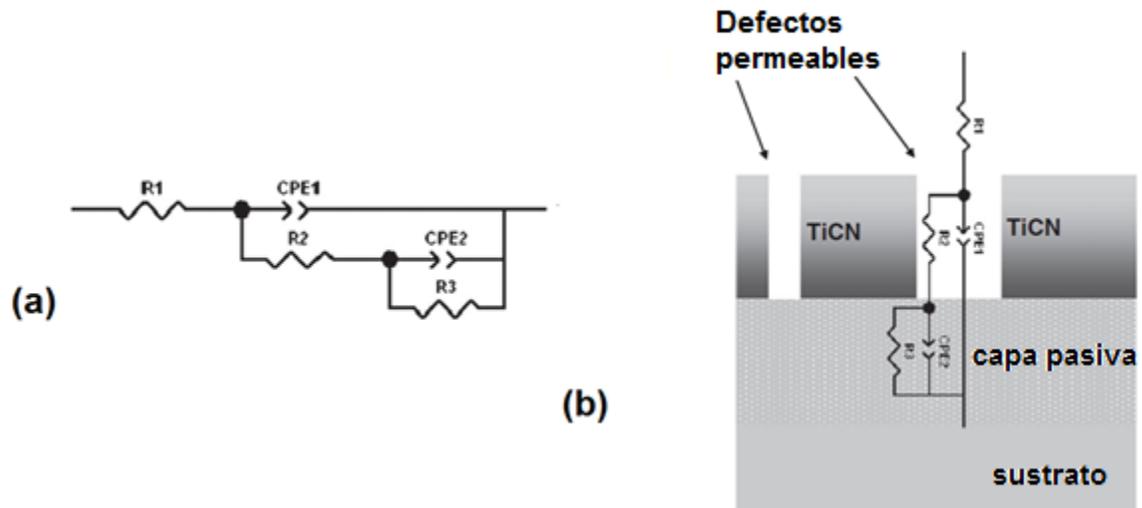


Figura 4.17. (a) Circuito eléctrico equivalente usado para ajustar los datos EIS experimentales de las muestras 1,2 y 7 sccm. (b) Modelo físico del CE.

Donde  $R_1$  es la resistencia del electrolito,  $R_2$  y  $CPE_1$  es la resistencia y capacitancia de la película TiCN modelados para altas frecuencias,  $R_3$  y  $CPE_2$  están asociados con la resistencia y capacitancia de la capa pasiva en la base de los defectos del recubrimiento, también están relacionados con procesos de corrosión a bajas frecuencias [28].

Los recubrimientos con flujos de nitrógeno 3 y 4 sccm presentan un comportamiento diferente. En éstas, se ha incrementado la actividad capacitiva (Fig. 4.16b) durante 7 días de inmersión en la solución de Hank para bajas frecuencias, esto podría deberse a capas de pasivación en el recubrimiento [17]. Además durante el rango de frecuencias 10mHz-10Hz en ángulos 50-70° se presenta poca variación en el ángulo de fase, asociado a la impedancia de Warburg [29], es decir, en estas muestras, la corrosión es controlada por procesos de difusión (ángulo de fase constante) y cuyo CE se muestra en la Fig. 4.18, este comportamiento también domina el gráfico de Nyquist con una recta en la zona de

bajas frecuencias, tal y como lo muestra la Fig. 4.15b, que también presenta altos valores de resistencia a la polarización (tabla 4.3). Finalmente, estos recubrimientos presentan los valores más bajos de porcentaje de poros, lo que concuerda con los datos de  $R_p$  con inmersión 7 días; mostrando que una disminución en porcentaje de poros, provoca un aumento en la resistencia a la polarización y que posiblemente los procesos de difusión, que son función de la morfología del recubrimiento, alteran de manera significativa los valores de resistencia a la polarización y por ende la protección a la corrosión en la superficie del recubrimiento.

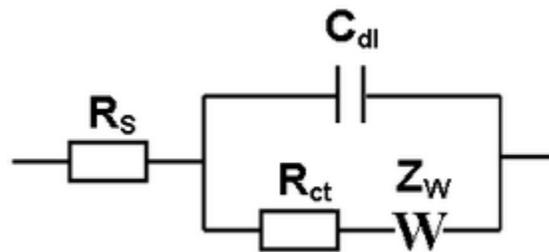


Figura 4.18. Circuito eléctrico equivalente usado para ajustar los datos EIS experimentales de las muestras 3 y 4 sccm.

Donde  $R_s$  es la resistencia del electrolito,  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga o resistencia a la polarización,  $Z_w$  es la impedancia asociada a la frecuencia o impedancia de Warburg,  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa asociada a la interfase electrodo-electrolito, los elementos de fase constante (CPE) que pueden ser elementos capacitivos o resistivos de acuerdo al ajuste por software. A modo de ejemplo se observa en la figura 4.19 un espectro EIS (Gráfico de Bode) del recubrimiento con 3sccm en flujo de nitrógeno con su ajuste teórico después de 7 horas de inmersión en el electrolito de Hanks.

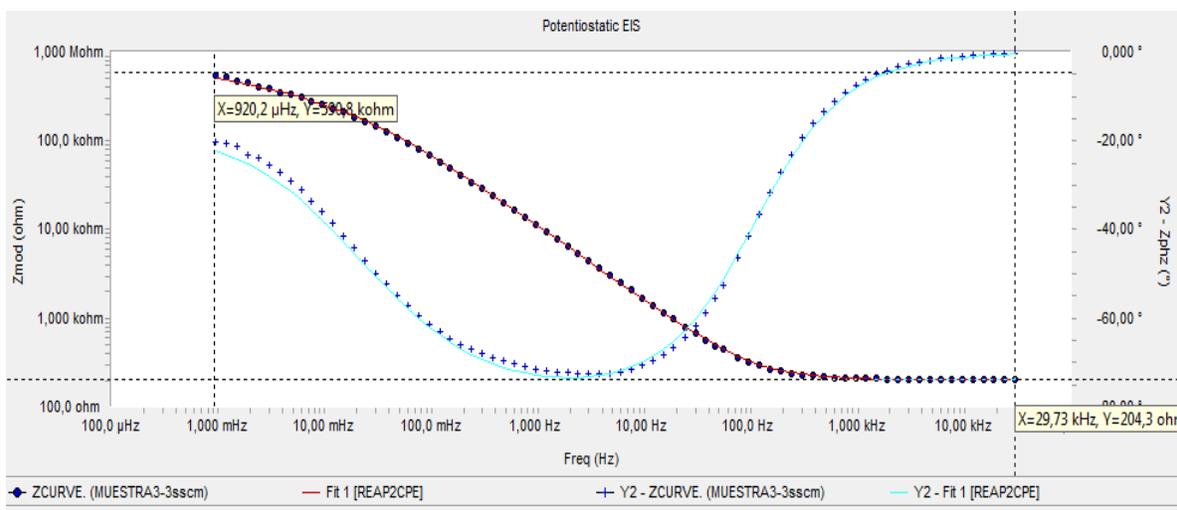


Figura 4.19 Grafico de Bode de la muestra crecida con 3sccm de nitrógeno con un tiempo de inmersión de 7 horas, el ajuste que hace el software se muestra con la línea azul y roja. Los puntos negros representan el módulo de impedancia y las cruces azules representan el ángulo de fase contra la frecuencia.

En la tabla 4.3 se listan los parámetros encontrados con este método, los valores de resistencia a la polarización se puede determinar con el módulo de impedancia cuando tiene su máximo valor, que suele ser a bajas frecuencias para finalmente disminuir a altas frecuencias y encontrando la resistencia del electrolito como se muestra en la fig. 4.19.

Tabla 4.3: Resultados obtenidos de valores de la resistencia a la polarización  $R_{pol}$  antes y después de la inmersión en el electrolito de Hank.

MUESTRA	Flujo de N <sub>2</sub> (sccm)	$R_{pol}$ (K $\Omega$ ) Inmersión menor 7h	$R_{pol}$ (K $\Omega$ ) Inmersión 7 Días	$R_{sol}$ (ohm)	n CPE	Índice de porosidad P
1	1	826,4	314,4	230	0,901	0.19626
2	2	903,4	389,5	220	0,867	0.2320
3	3	548,1	2213	212	0,8654	$1.011 \times 10^{-4}$
4	4	772,3	1531	211,2	0,876	$6.85 \times 10^{-3}$
5	7	729,3	246,6	204	0,858	0.0288

Se puede observar en la figura 4.19 que el módulo de impedancia (puntos negros) en bajas frecuencias es aproximadamente 600 K $\Omega$  que representa la resistencia a la polarización característica del recubrimiento. En altas frecuencias la impedancia total disminuye siendo la resistencia del electrolito la responsable de su valor. De

aquí se infiere que a bajas frecuencias hay mayor oposición al flujo de corriente y se manifiesta la impedancia de Warburg, la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia de carga es la impedancia total del sistema. En altas frecuencias estos iones se desprenden más rápidamente del electrodo y el “ataque” es más superficial que en bajas frecuencias, por esta razón la impedancia total en altas frecuencias representa la resistencia del electrolito.

En la figura 4.19 se observa el comportamiento del ángulo de fase, en el cual se pone en evidencia la presencia de los componentes de fase constante [16], en el cual la fase de los vectores asociados a la impedancia capacitiva e impedancia resistiva brindan información sobre la homogeneidad de la interface incorporando otros elementos que no son observados a simple vista como capacitancias y resistencias comúnmente llamados elementos de fase constante (CPE) que el software ajusta para calcular de acuerdo al circuito Randles ( Fig. 4.18). En la tabla 4.3 se listan los valores (entre 0 y 1) calculados por el software de los elementos de fase constante, cuyo promedio es 0,8 lo cual indica la presencia de elementos capacitivos en los recubrimientos y están asociados a deformaciones en el recubrimiento como poros en la superficie del recubrimiento que permiten la entrada de material electroquímico en zonas delaminadas (fig. 4.8b) y por tanto alteran la medición de EIS. El acero tiene defectos intrínsecos, los cuales podrían formar un camino para la penetración del electrolito y resulte una segunda constante de tiempo, que presentaría un proceso de corrosión caracterizado por dos constantes de tiempo [17-19]. De este modo, se deberían encontrar muchos elementos de fase constante en la interface de algunos recubrimientos y que serían observados en el gráfico de Bode a bajas frecuencias tal y como se observa en la figura 4.20, el análisis de éste tipo de gráficos resulta en la adición de elementos capacitivos o resistivos en el circuito Randles y que extiende los cálculos a unos más complejos. Como ejemplo se muestra la figura 4.20 en la que a bajas frecuencias se evidencia la presencia de dos CPE en el recubrimiento con 1sccm en flujo de nitrógeno.

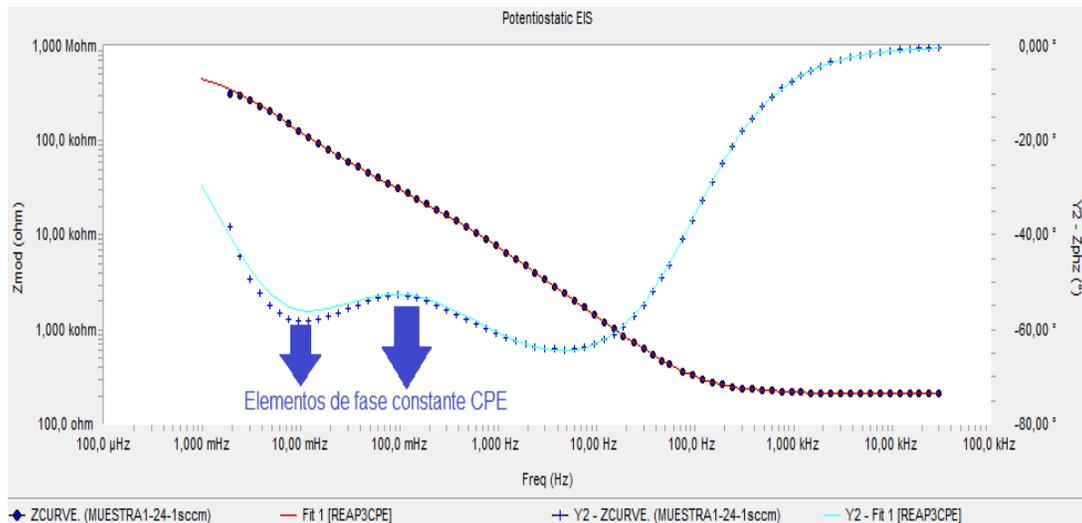


Figura 4.20. Grafico Bode de muestra con flujo 1 sccm que ha reaccionado durante 7 horas con la solución de Hank, en cruces se muestra el ángulo de fase y en puntos se muestra el módulo de la impedancia.

En las figuras 4.15 se observa que en bajas frecuencias la celda electroquímica en la cual se encuentra una bicapa TiC/TiCN con flujo de nitrógeno 1, 2, 7 sccm y un tiempo de exposición de 7 horas con la solución de Hank tiene una impedancia total mucho mayor en comparación con la misma muestra pero sumergida 7 días, esto se ve representado por procesos de intercambio de carga en la cual el grafico de Nyquist queda dominado por la rápida transferencia de carga en la interface electrodo-electrolito como se verá más adelante. En altas frecuencias, como se había mencionado anteriormente, los iones del electrolito se desplazan en la interface hasta el electrodo donde reaccionan rápidamente en el área más superficial de la muestra mostrando un comportamiento similar de impedancia (resistencia de la solución) en ambos casos, 7 horas y 7 días de inmersión.

Situación contraria se observa con las muestras con flujo de nitrógeno 3 y 4 sccm. Cuando el recubrimiento TiCN/TiC ha reaccionado con la solución de Hank durante 7 días, los valores de impedancia (2,22MΩ y 1,43MΩ, respectivamente) se hacen mayores en comparación con los valores de impedancia durante 7 horas (Fig. 4.15b); esto indica la medida en la que el metal ha encontrado la pasivación y el recubrimiento se hace más inerte a cualquier otra reacción. En esta misma figura, se observa la variación de la resistencia a la polarización de acuerdo al flujo

de nitrógeno; cuando las muestras han sido inmersas durante 7 horas los valores de  $R_p$  se mantienen por encima del valor de  $R_p$  del acero AISI 316 (310 Kohms) mostrando la influencia del recubrimiento sobre el acero disminuyendo los procesos de corrosión. Ahora bien, los valores de  $R_p$  cuando han sido inmersas durante 7 días presentan varios cambios. En el primero (Fig. 4.15a) los valores de  $R_p$  disminuyen con respecto a las muestras inmersas durante 7 horas y puede ser debido a la reacción continua electroquímica en la que el recubrimiento ha sufrido cambios superficiales como la corrosión o la entrada de material activo en las grietas del recubrimiento que empobrecen la acción del recubrimiento frente a la corrosión, como se observa en las micrografías SEM (Figura 4.8 b). En el segundo caso (Fig. 4.15b), la resistencia a la polarización aumenta de forma drástica en las muestras con 3 y 4 sccm con respecto a las inmersas durante 7 horas, éste fenómeno podría dar información acerca de la pasivación del recubrimiento, donde el metal logra ser más inerte a agentes exteriores presentando valores altos de resistencia a la polarización. Si realmente este fenómeno de la difusión rige el comportamiento de las muestras 3 y 4 se vería reflejado en el diagrama de Nyquist, en el cual el ajuste por linealización de la ecuación de impedancia es casi una línea recta y domina el gráfico de Nyquist representando la impedancia de Warburg, este ajuste por linealización demuestra que en bajas frecuencias, como se había mencionado con los gráficos de fase (Fig. 4.18), los valores de impedancia son controlados por la difusión [17], aparentemente las muestras 3 y 4 se muestran más resistivas ante el ataque corrosivo que las demás muestras. Para altas frecuencias los iones cargados no tienen suficiente espacio de intercambio en las interfaces recubrimiento-electrolito para desplazarse, por tanto la impedancia Warburg es pequeña; en bajas frecuencias los componentes de difusión tienen que desplazarse en un área mayor y por tanto la impedancia Warburg aumenta [16-17].

Las muestras con flujo de 1 y 2 sccm que han reaccionado con la solución de Hank durante 7 horas parecen menos propensas a la corrosión debido a sus altas impedancias, figura 4.15a. En cambio cuando las muestras han estado inmersas durante 7 días parecen sufrir daño ya que presentan una menor resistencia a la

polarización como se ilustra en la tabla 4.3. Caso contrario con las muestras con flujo 3 y 4 sccm ya que aumentó drásticamente la resistencia a la polarización al estar inmersa durante 7 días, como se había explicado anteriormente uno de los responsables de este cambio drástico podría ser la baja porosidad del recubrimiento como se puede observar en la tabla 4.3, en ésta se observa que el índice de porosidad es drásticamente más bajo que el de las demás muestras. La muestra con 7 sccm parece que ha sufrido daños como la muestra 1 y 2 ya que como se puede observar en el gráfico de Nyquist su resistencia a la polarización disminuyó incluso respecto a la  $R_p$  del sustrato (310 Kohm), se puede observar en el gráfico de Nyquist que este comportamiento está dominado por la transferencia de carga [18], el semicírculo que se observa en el figura 4.15b indica el dominio de la transferencia de carga sobre el dominio de la difusión, esto hace que el recubrimiento sea más propenso a la corrosión. Las regiones dominadas por la transferencia de carga en los gráficos de Nyquist se representan mediante un semicírculo y la región controlada por la difusión se empieza a manifestar como una línea recta a bajas frecuencias conocida como cola de difusión.

Las magnitudes de impedancia observadas en la tabla 4.3 para las superficies de los recubrimientos crecidos con flujos de nitrógeno de 1, 2, 7 sccm podrían indicar que las películas formadas sobre el electrodo son de naturaleza porosa o bien que la composición química de los productos de corrosión formados es diferente [19]. Para recubrimientos protectores es posible hallar el índice de porosidad  $P$  (ecuación 4.2) mediante técnicas electroquímicas de EIS y polarización Tafel como se expone en el trabajo de Torres [22], este análisis se ha usado para determinar la naturaleza porosa de recubrimientos como CrN, Zn electrodepositado y Cromo duro, y por tanto justificar algunas características morfológicas de los recubrimientos que se manifiestan en las gráficas Nyquist y Bode.

$$P = \left( \frac{R_{ps}}{R_p} \right) * 10^{\frac{|E_{cor}|}{ba}} \quad (4.2)$$

Donde  $R_{ps}$  es la Resistencia a la polarización del sustrato,  $P$  índice de porosidad,  $R_p$  es la resistencia a la polarización del recubrimiento,  $E_{cor}$  es el potencial de corrosión,  $b_a$  es el valor de pendiente Tafel anódica.

En la tabla 4.3 se puede apreciar que los recubrimientos más porosos tienden a ser los que menor resistencia a la polarización presentan. Los menos porosos son los que fueron crecidos con flujos de nitrógeno de 3 y 4 sccm que muestran mayor inactividad frente a los procesos de corrosión tal y como se muestra en la figura 4.15b que corresponden a los que tuvieron una mayor resistencia a la polarización. Este comportamiento es el esperado ya que como se puede observar en la ecuación 4.2 el índice de porosidad es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización y de acuerdo a los datos descritos en la tabla 4.3, las muestras crecidas con flujos de 3 y 4 sccm tienen la mayor resistencia a la polarización. Esto podría deberse a la ocupación de iones de electrolito dentro de los poros en el recubrimiento hasta el sustrato y por tanto acelerando los procesos electroquímicos. Un recubrimiento con muchos poros permite el acceso de material activo que posiblemente entre hasta el sustrato por medio de reacciones electroquímicas y se presenta el deterioro del material

Los gráficos de Bode de las muestras con flujos de 1, 2 y 7 sccm estudiadas muestran la presencia de varias constantes de tiempo, como se puede observar en la figura 4.20, que se modifican en las frecuencias intermedias y bajas; estas modificaciones también dependen del tiempo de formación de una película de productos de corrosión que interfiere con la medición haciendo más difícil el estudio de la actividad corrosiva ya que el titanio tiene tendencia a la formación de capas pasivas de óxido, estas capas crecen por la oxidación del metal Ti formándose  $TiO_2$ , según lo referido por H. Garbacz [23]. Para profundizar en este sentido es necesaria una nueva caracterización, mediante análisis SEM, DRX, de las probetas después de los ensayos de EIS y Tafel, ya que este estudio ya se encuentra fuera del objetivo principal del presente proyecto.

### 4.3.2. Análisis Tafel

Examinando con más detalle la influencia del flujo de nitrógeno sobre todas las muestras estudiadas es conveniente conocer el grafico Tafel de todos los recubrimientos fig. 4.21.

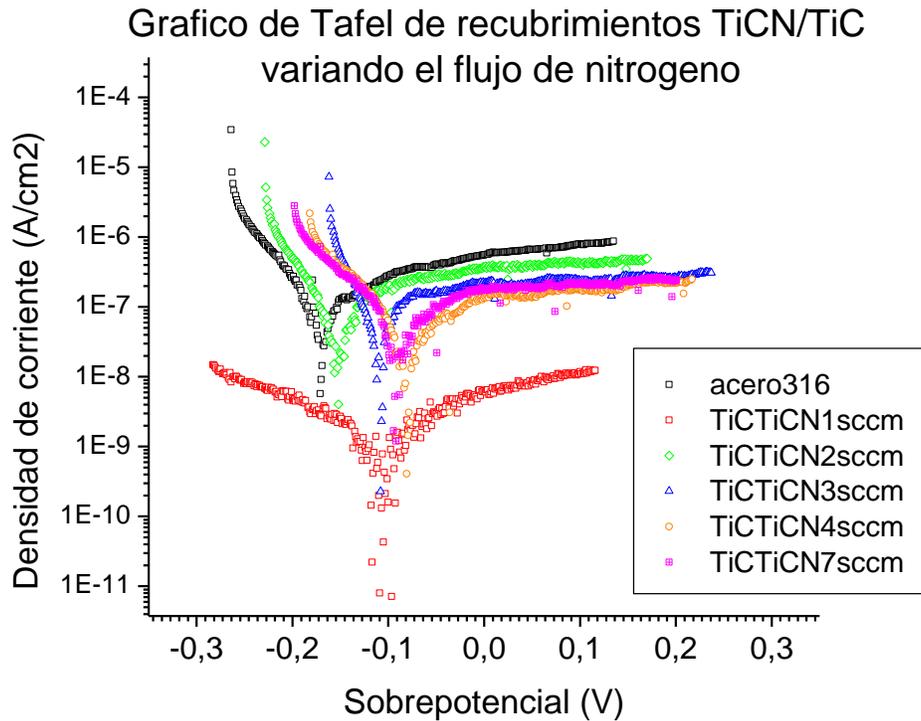


Figura 4.21. Diagrama Tafel obtenido para bicapas de TiCN/TiC variando el flujo de nitrógeno.

Algunos recubrimientos tienen propiedades en las cuales se hace más difícil la corrosión, ya que ésta depende de la diferencia de potencial entregada, la cual se hace más o menos positiva de acuerdo a la muestra estudiada y a la corriente de corrosión la cual entre mayor sea, más rápida será la corrosión del material. Es decir, cuando el potencial de corrosión de la muestra se hace más positivo y la corriente de corrosión menor, la muestra estudiada es más inerte frente a la corrosión que una muestra cuyo potencial de corrosión sea más negativo y su corriente de corrosión sea mayor [24], en la figura 4.21 y la tabla 4.4 se observa que los potenciales más positivos son los correspondientes a las muestras obtenidas mediante la aplicación de flujos de nitrógeno 1, 3, 4 y 7sccm, lo cual

soporta lo mostrado en la Fig. 4.15b y tabla 4.3, ya que las muestras 3 y 4 presentaron altos valores de  $R_p$ . Ahora bien, la muestra con flujo de nitrógeno 2 sccm si muestra un empobrecimiento del potencial de corrosión hacia zonas más negativas con respecto a las demás muestras, lo cual no es buena señal para determinar resistencia a la corrosión, el valor de potencial de corrosión se encuentra cercano al del acero (-165mV) mientras que los demás se encuentran en zonas más positivas. Esto puede explicarse de acuerdo a las condiciones iniciales de cada prueba, las pruebas potenciodinámicas como la prueba de Tafel requieren de un tiempo de estabilización para poder obtener el dato experimental ya que se trata de una prueba de corriente continua, estos tiempos dependen del sistema en estudio los cuales van desde los microsegundos en un proceso controlado por la transferencia de carga, a horas en un proceso controlado por la difusión [25]. En cambio las pruebas de EIS no requieren de la estabilización del sistema estudiado y además la perturbación del sistema está limitado en el tiempo (pulso), en otras palabras, la interacción es tan rápida (corriente alterna) que no interfiere en los fenómenos de transporte de materia [26]. Como se puede observar en la figura 4.15b que hace referencia al gráfico de Nyquist, las muestras crecidas con flujos de 1, 2, 7 sccm se ven dominadas por la transferencia de carga mientras que las obtenidas con flujos de 3 y 4 sccm están regidas por el transporte de materia (transporte de masa) de aquí podemos inferir que el tiempo de estabilización de estas dos muestras para el estudio Tafel no fue el óptimo ya que al tratarse de procesos dominados por la difusión deben tener un tiempo de estabilización aun mayor que el realizado para este ensayo. Las pruebas electroquímicas llevadas a cabo en este trabajo se hicieron siguiendo los estándares dictaminados por el operador del instrumento en la Universidad Militar Nueva Granada. Adicional a esto se debe tener en cuenta que el método de Tafel no es muy preciso [27] ya que se trata de un método gráfico (Fig. 4.22) de extrapolación de curvas lo que implica que si las curvas se alejan de la idealidad, menos sencilla y precisa será la extrapolación y se introducirá más error en los valores encontrados.

En los sistemas electroquímicos controlados por la difusión, se presenta un fenómeno especial en el que la corriente catódica se ve limitado por la concentración de los reactivos catódicos, es decir por el transporte de masa a través del electrolito, por lo que no es recomendable usar la técnica de Tafel para determinar la corriente de corrosión. Con el fin de obtener un valor indicativo de corriente de corrosión para un proceso difusivo, existe una aproximación para un control difusional:

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.303Rp} \quad (4.3)$$

Donde  $b_a$  es la pendiente anódica,  $Rp$  es la resistencia a la polarización. Para los casos de las muestras crecidas con 3 y 4 sccm en flujo de nitrógeno las cuales son muestras dominadas por un control difusional el valor de su corriente de corrosión vendrá dado teóricamente por esta ecuación y será igual a 5.88 pA y 11.8 pA respectivamente las cuales representan las menores corrientes de corrosión para las 5 muestras, esto se puede explicar desde el punto de vista de la resistencia a la polarización ya que como se puede observar a partir de la ecuación de Stern y Geary la corriente de corrosión es inversamente proporcional a la resistencia a la polarización.

Entre las muestras estudiadas mediante el análisis Tafel, la curva de la muestra con una bicapa TiCN/TiC con flujo de nitrógeno 1 sccm representa un recubrimiento más noble [24] con respecto al acero. Aquí, se observa que existe un cambio drástico en las densidades de corriente con respecto a las demás muestras; como se muestra en la tabla 4.4 donde la densidad de corriente para la muestra 1 y 2 es  $0,48\text{nA/cm}^2$  y  $23,03\text{nA/cm}^2$ , respectivamente. Estas densidades de corrientes parecen ser muy pequeñas pero están relacionadas con la disminución en el grosor del recubrimiento debido a la corrosión durante un largo periodo, que se puede medir en MPY (milésimas de pulgada por año). El acero en el gráfico de Nyquist (Fig. 4.15b) se ve que es dominado por la transferencia de carga, este muestra una mayor velocidad de corrosión (tabla 4.4) igual a 42,18mMPY. La muestra con una menor velocidad de corrosión es la muestra 1 (3,25mMPY). Por otra parte las muestras 2 y el acero presentan mayores valores

de velocidad de corrosión con respecto a la muestra crecida con 1 y 7 sccm. Esto se puede explicar desde el punto de vista de la porosidad ya que el recubrimiento crecido con un flujo de 7 sccm presenta menor índice de porosidad que los recubrimientos crecidos con 1 y 2 sccm. El recubrimiento más adecuado según los gráficos de Tafel sería la muestra crecida con flujo de nitrógeno de 1 sccm por ser menos reactivo en comparación con el acero. Esta muestra presenta una velocidad de corrosión dentro del mismo orden de magnitud de la crecida con flujo de 7 sccm pero su valor de corriente de corrosión es menor, razón por la cual se escoge la muestra 1 ya que es menos reactiva con el electrolito de Hanks.

Tabla 4.4. Muestra los resultados obtenidos de la medición Tafel del recubrimiento bicapa TiC/TiCN variando el flujo de Nitrógeno.

Muestra	Flujo de N2	Potencial de corrosión (mV)	Corriente de corrosión (nA)	Pendientes Tafel (mV/dec) Catódica	Pendientes Tafel (mV/dec) Anódica	Velocidad de corrosión (mMPY)
<b>Acero 316</b>	---	-165,2	41,44	-40,89	108,53	42,18
<b>muestra 1</b>	1 sccm	-104	0,48	-34,39	28,04	3,89
<b>muestra 2</b>	2 sccm	-154	23,03	-25,77	36	9,06
<b>muestra 3</b>	3 sccm	-106,5	24,31	-18,95	30,1	10,56
<b>muestra 4</b>	4 sccm	-78	5,2	-24,13	39,14	15,86
<b>muestra 5</b>	7 sccm	-91,51	7,9	-9,5	16,26	3,25

En conjunto la mejor opción según este gráfico Tafel para ser candidata a barrera preventiva de corrosión es la muestra con flujo de nitrógeno 1sccm ya que presenta un potencial de corrosión más positivo y menor densidad de corriente que las demás muestras. Como se mencionó en la sección anterior, la región anódica, correspondiente a las ecuaciones:

$$\eta_a = a_a + b_a \log j \quad 4.2$$

Y la región catódica con ecuación:

$$\eta_c = a_c - b_c \log j \quad 4.3$$

Pueden ser identificadas en el gráfico Tafel (Fig. 4.22). Al determinar las constantes Tafel el programa puede calcular el valor de las pendientes para

estimar luego el valor de la velocidad de corrosión, en la tabla 4.4 se listan los valores suministrados por el equipo para estimar el valor de la velocidad de corrosión de acuerdo al flujo de nitrógeno aplicado. En la figura 4.20 se ilustra la representación de la pendiente Tafel anódica y catódica, también se muestra la extrapolación e intersección de las pendientes para calcular el valor de corriente de corrosión y por tanto el potencial de corrosión.

La muestra con 1sccm parece ser una candidata a barrera de protección de acuerdo al grafico de Tafel por presentar menores valores de densidad de corriente en la zona catódica y anódica. La muestra con 2sccm presenta un incremento en la corriente de corrosión con respecto a la muestra con 1sccm y también una disminución en el potencial de corrosión poniendo en evidencia el efecto del recubrimiento sobre el acero 316. Se puede observar también que la muestra con 7sccm presenta menor densidad de corriente ( $7.9 \text{ nA/cm}^2$ ) en comparación con todas las muestras, a excepción de la muestra 1. Esto se puede explicar desde el punto de vista del índice de porosidad ya que este recubrimiento presenta menor índice de porosidad que las muestras crecidas con 1 y 2 sccm. La muestra con 1sccm presenta densidades de corriente de corrosión ( $0,48\text{nA}$ ) y potencial de corrosión ( $-104\text{mV}$ ), por tanto la convierten en la mejor barrera anticorrosiva según las mediciones Tafel (Fig. 4.21) en seguida la muestra con 4 sccm presenta más inercia a los procesos de corrosión pero presenta mayores densidades de corriente con respecto a la muestra con 1sccm.

Grafico Tafel de la bicapa TiC/TiCN con flujo de N2 3sccm

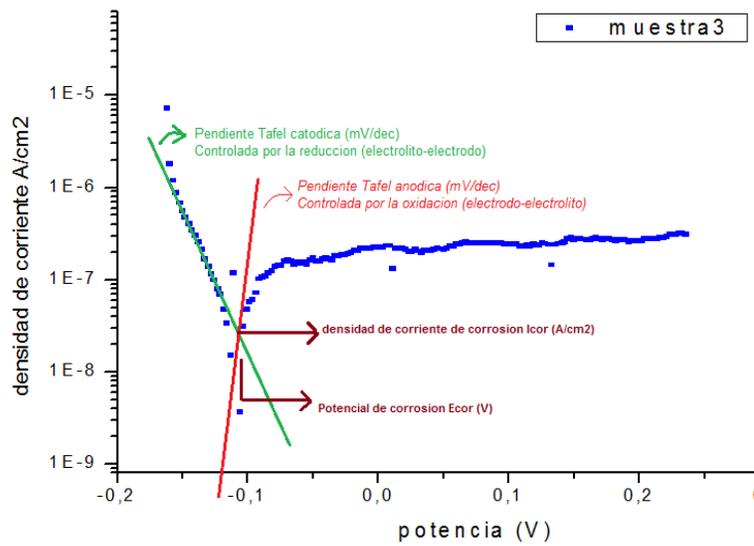
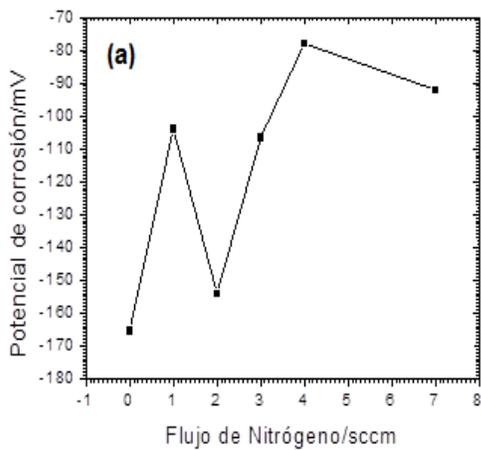


Figura 4.22. Grafico Tafel de la muestra con flujo de nitrógeno 3sccm donde se muestra el método de extrapolación-intersección para determinar los valores de potencial y corriente de corrosión.

A lo largo de toda la medición se evidenciaron dos características generales importantes que describen al recubrimiento: la primera, relacionada con la variación de frecuencias en la obtención de las curvas Nyquist y Bode, las cuales mostraron que los recubrimientos con bicapas TiCN/TiC con 3 y 4 sccm en flujo de nitrógeno fueron más resistentes al flujo de corriente cuando estuvieron inmersas durante 7 días con la solución de Hanks, en contraste con lo mostrado en la medición con el método Tafel, el cual mostró que los recubrimientos con flujos 1, 3, 4 y 7 sccm fueron más resistentes a la corrosión en comparación con la muestra con flujo 2 sccm. La variación en la frecuencia (pruebas potencioestáticas) como se había mencionado anteriormente involucran el uso de corrientes alternas las cuales no generan una perturbación considerable respecto a las pruebas potenciodinámicas (Tafel), debido a que éstas están limitadas en el tiempo y por lo tanto, no interfieren en los procesos de transporte de materia los cuales son los que dominan los gráficos de Nyquist, razón por la cual las mediciones respecto a estas dos muestras 3 y 4 sccm discrepan entre los análisis hechos por Tafel y EIS. El segundo caso se relaciona con la toma de medidas a una frecuencia constante (pruebas potenciodinámicas) y el uso de una corriente directa en la que los valores

más representativos los toman las muestras con flujo 1, 3, 4 y 7 sccm que tienen el valor más positivo de potencial de corrosión, es decir, son los recubrimientos más inertes a otras reacciones con respecto a la muestra 2, ya que como se explicó anteriormente las pruebas potenciodinámicas requieren de un tiempo de estabilización para procesos dominados por el transporte de materia [26]. La figura 4.23 a-b detalla que las muestras con flujo 1 y 7 sccm tienen valores de 3,89MPY y 3,25MPY de velocidad de corrosión respectivamente, es decir, éstas últimas muestras tenderán a corroerse tiempo después que la muestra crecida con 2 sccm de acuerdo a los estudios Tafel. En las gráficas 4.23 se presenta la velocidad de corrosión y potencial de corrosión frente al flujo de nitrógeno según los datos suministrados por el equipo Gamry (tabla 4.4) y que muestran la influencia del flujo de nitrógeno en las bicapas TiCN/TiC sobre el acero AISI 316. La influencia del flujo de nitrógeno se manifiesta en la variación del potencial de corrosión, volviendo estos valores más positivos (más inertes a los procesos de corrosión) como se ha mencionado anteriormente, pero sin tener una dependencia lineal respecto a este flujo ya que la muestra crecida con 7 sccm de flujo de nitrógeno tiene un potencial de corrosión más negativo que la crecida con un flujo de 2 sccm. En las muestras con flujo de nitrógeno 3 y 4 sccm hay discrepancias entre los dos ensayos (EIS y Tafel) lo cual se debe en parte a la naturaleza de ambos métodos y sus características, entre estas, están el tiempo de estabilización que debe tener una muestra dominada por la transferencia de materia cuando se hace el análisis por Tafel como es el caso de las muestras crecidas con 3 y 4 sccm respecto de las demás, este factor alteró la medición ya que el tiempo de estabilización que se tuvo para este análisis fue muy corto y como se ha mencionado en las secciones anteriores este tiempo para procesos dominados por la transferencia de materia tiende a llevar horas [26] .

Gráfico de potencial de corrosión para bicapas TiCN-TiC con variación en flujo de Nitrógeno



Velocidad de corrosión para bicapas TiCN/TiC sobre acero AISI 316 variando el flujo de nitrógeno

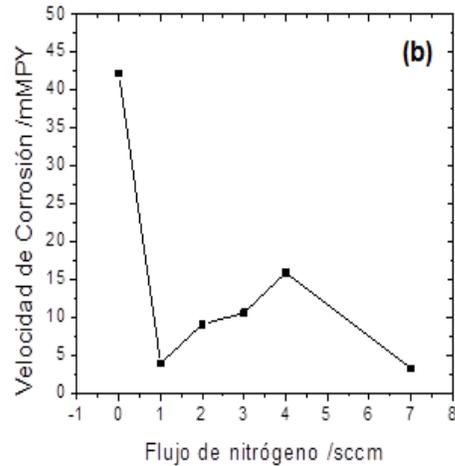


Figura 4.23. Gráfico de potencial de corrosión (a) y velocidad de corrosión (b) versus flujo de nitrógeno para bicapas TiCN/TiC sobre acero AISI 316.

Por otra parte, el acero presenta mayor velocidad de corrosión y deja claro la evidencia del recubrimiento como barrera preventiva ante los agentes corrosivos, las muestras con menor velocidad de corrosión de acuerdo a los ensayos Tafel son las correspondientes a 1 y 7 sccm que presentan un índice de porosidad menor entre las muestras crecidas con flujos entre 1, 2, y 7 sccm; el potencial de corrosión también es más positivo para éstas muestras; el tamaño de grano disminuye de 1 a 7sccm bajando los valores de velocidad de corrosión y por tanto desacelerando los procesos corrosivos.

El aumento en la concentración de nitrógeno durante la etapa de crecimiento de los recubrimientos varía el potencial de corrosión y la energía de la superficie haciéndolos inertes a reacciones que involucren la corrosión en comparación con el acero 316 AISI. La presencia del nitrógeno en diferentes concentraciones permite que el recubrimiento sea efectivo o no frente a agentes corrosivos.

## REFERENCIAS

- [1] M. Guemmaz, "Composition and Structure of Titanium Carbonitride Thin Film Synthesized by Ion Implantation". Surface and Coatings Technology. Vol 80, 1996. Pp 53-56.
- [2] F. Yin, et al. "Synthesis of Nanocrystalline Titanium Carbonitride During Milling of Titanium and Carbon in Nitrogen Atmosphere". Journal of Alloys and Compounds. Vol 470, 2009. Pp 369-374.
- [3] D. Arias. "Producción y Caracterización de Recubrimientos Multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración. 2003.
- [4] D. Devia. "Mecanismos de desgaste en herramientas de conformado con recubrimientos de TiAl por medio de sistemas". Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia. Sede Medellín. 2012.
- [5] D. Devia. "Influencia de la temperatura del sustrato en la microestructura de recubrimientos de TiN/TiC". Ingeniería y Ciencia. Vol 7. 2011. Pp 71-82.
- [6] D. Kim. "Properties of TiN-TiC multilayer coatings using plasma-assisted chemical vapor deposition". Surface and Coatings Technology. Vol 257.1999. Pp 858-865.
- [7] M. Arroyave. "Nanocaracterización Estructural y Mecánica de Recubrimientos Duros de TiN y ZrN Producidos por Descarga de Arco Pulsado". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2004.
- [8] M. Gómez. "Síntesis y estudio del comportamiento de bicapas de tungsteno, carburo de tungsteno (W/WC) obtenidas por la técnica Sputtering". Tesis de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. 2011.
- [9] D. Devia. "TiAlN coatings deposited by triode magnetron Sputtering varying the bias". Applied Surface Science. Vol 257. 2011. Pp 6181-6185.
- [10] C.Rincón. "Elaboración y Caracterización de Recubrimientos Duros en Multicapas de W-C/DLC". Tesis doctoral. Universidad del Valle. 2003.
- [11] D. Chantre, J. Posada. "Elaboración y caracterización de recubrimientos compuestos nanoestructurados del sistema Ti(C, N) empleando un blanco binario

para posibles aplicaciones industriales sobre M2". Tesis de pregrado. Universidad del Cauca. 2010."

[12] X. L. Peng, Z. H. Barber. "Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques". Surface and Coating Technology. Vol 138. 2001. Pp 23-32.

[13] M. Devika, K. Ramesh. "Influence of substrate temperature on surface, structure, and electrical resistivity of the evaporated thin sulphide films". Applied Surface Science. Vol 253. 2006. Pp 1673-1676.

[14] C. Arrieta, J. Porcayo, V. Salinas. "Caracterización de la corrosión en soluciones ricas en cloruros de aleaciones intermetálicas Fe<sub>3</sub>Al modificados con Ni". Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol 1. 2009. Pp 7-13.

[15] La rugosidad de las superficies: Topometría disponible [online]: <http://grafito.fime.uanl.mx/misitio2/HinojosaRivera2001b.pdf>. Revisado el 19 de septiembre del 2013.

[16] PCI4 Potentiostat/Galvanostat/ZRA. "Operator's Manual". Gamry Instruments, Inc. USA. Copyright. 1997.

[17] Espectroscopia de impedancia electroquímica en corrosión disponible [online]: <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>, revisado el 5 de septiembre del 2013.

[18] E. Mark, B. Tribollet. "Electrochemical Impedance Spectroscopy". John Wiley and sons, Inc., Publication. New Jersey, USA. 2nd edition. 2008.

[19] M.M. Torres. "Evaluación electroquímica de un acero AISI-SAE 4140 de diferentes rugosidades implantados por iones de Nitrógeno". Revista Colombiana de Física. Vol 43. 2011. Pp 712-717.

[20] M.M. Torres. "Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas". Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Bogotá. 2010.

- [21] A. S. Castela. "An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation". Corrosion Science. Vol 45. 2003. Pp 1631-1646.
- [22] J. Creus. "Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques". Surface and Coatings Technology. Vol 130. 2000. Pp 224-232.
- [23] H. Garbacz, M. Pisarek. "Corrosion resistance of nanostructured titanium". Biomolecular engineering. Vol 24. 2007. Pp 559-563.
- [24] R. Cabrera, J. Marin. "La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos". Boletín de la sociedad Mexicana de Química. Vol 32. 2007. Pp 32-41.
- [25] F. Peña. "Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma de base cobre para aplicaciones tecnológicas". Tesis de Doctorado. Departamento de ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona. 2000.
- [26] A. Giraldo. "Síntesis y caracterización de capas CoCuCo/Cu obtenidas por electrodeposición química". Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Sede Manizales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. 2009.
- [27] O. Medina. "Análisis del deterioro por corrosión microbológica en un acero de bajo carbono". Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Ingeniería. 2006.
- [28] R.A. Antunes, A.C.D. Rodas, N.B. Lima, O.Z. Higa, I. Costa. "Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless Steel for orthopedic applications". Surface and Coatings Technology. Vol. 205. 2010. Pp. 2074-2081.
- [29] D.A. López, A. Durán, S. Ceré. "Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada". Congreso CONAMET/SAM. Universidad Nacional de Mar de Plata. Argentina. 2004.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

En los recubrimientos fabricados a partir de un sistema de pulverización catódica asistido con campo magnético y un plasma reactivo de nitrógeno ( $N_2$ ) se encontraron las fases correspondientes a los compuestos TiC, TiN y TiCN; empleando como material a pulverizar, un blanco binario de titanio / grafito.

En los resultados de análisis de la estructura mediante difracción de rayos X se puede observar que a pesar de que los flujos de nitrógeno fueron diferentes para las muestras, las intensidades de los picos fueron prácticamente las mismas lo cual indica que el flujo de nitrógeno no influye en los planos que se forman durante la deposición, se observa que se presentó una orientación preferencial notoria para el plano con la energía de superficie más baja, en éste caso, el plano (200). Los patrones muestran orientación en los planos cristalográficos pertenecientes a la fase FCC de los compuesto, TiC, TiCN, en las direcciones (111), (200), (220) y (311); Los picos de difracción de estos compuestos se superponen ya que tienen el mismo factor de estructura, es decir, cristalizan en el mismo grupo espacial  $fm-3m$ , además, sus parámetros de red son similares. El hecho de que la orientación preferencial sea la (200) y no la (111) se puede explicar con la variación de los espesores de los recubrimientos. La orientación preferencial es determinada por la competición entre dos parámetros termodinámicos, la energía libre de superficie y la energía de deformación, la cual explica que a pequeños espesores, la película muestra una orientación preferencial correspondiente a aquel con la más baja energía de superficie, presentándose una orientación preferencial en la dirección (200), que es la que menor energía de superficie posee de las orientaciones encontradas. Su argumento se basa en la cantidad de enlaces rotos. Al aumentar el espesor de la película, la energía de deformación comenzaría a ser mayor que la energía de superficie, porque la energía de deformación en las películas se incrementa con el espesor, mientras que la energía de superficie no varía con el espesor de la película.

La espectroscopia de energía dispersiva, permitió comprobar que el contenido de nitrógeno alojado en los recubrimientos, varió en función del flujo aplicado; presentándose así, un mayor porcentaje de nitrógeno para un recubrimiento de TiCN crecido con un flujo de 7sccm como era de esperarse. La baja concentración de C con respecto al Ti se puede explicar teniendo en cuenta la probabilidad de emisión que tienen los elementos pesados debido al factor ZAF. Además, se debe tener en cuenta que en el blanco binario de titanio y grafito, el titanio presenta una eficiencia de pulverización 4 veces mayor que la del carbono.

El resultado del análisis morfológico realizado por microscopía de fuerza atómica, demostró que los recubrimientos presentaron una alta homogeneidad, con un fino tamaño de grano, del orden de 60 nm, al igual que una baja rugosidad con valores cercanos a los 5 nm. De igual manera, éste análisis, mostró que el tamaño de grano decreció en función del flujo de nitrógeno aplicado.

Las pruebas potenciodinámicas o de Tafel requieren de un tiempo de estabilización, si el proceso es dominado por la transferencia de carga será de unos pocos segundos mientras que si el proceso es dominado por la transferencia de materia, es decir difusión, este tiempo de estabilización tiende a durar horas razón por la cual para un proceso dominado por la difusión se recomienda el uso de técnicas potencioestáticas como lo es el ensayo de EIS ya que en esta técnica, la perturbación está limitada en el tiempo (pulso) y es rápida (corriente alterna).

Los recubrimientos menos propensos a la corrosión son las bicapas con variación en flujo de nitrógeno de 3 y 4 sccm presentando altos valores de impedancia y comportamientos más difusivos. De acuerdo al ensayo de Tafel, las muestras con 1, 3, 4 y 7 sccm presentan menores densidades de corriente de corrosión en el proceso de oxidación con respecto al acero, es decir, que el incremento en el flujo de nitrógeno disminuye los procesos corrosivos durante el evento de oxidación volviéndolos más inertes a las reacciones de corrosión.

Las diferentes clases de fallas en el recubrimiento como defectos de borde, corrosión, adherencia, erosión, entre otros, se manifiestan de forma electroquímica en la medición de EIS, a bajas frecuencias del potencial suministrado el proceso de intercambio de elementos activos es controlado por la difusión para las muestras crecidas con 3 y 4 sccm, en altas frecuencias el intercambio de elementos activos es controlado por la transferencia de carga manifestándose la resistencia de la solución.

Mediante el análisis hecho por EIS, se comprobó que las muestras con flujos de 3 y 4 sccm en flujo de nitrógeno, muestran una resistencia a la polarización muy altas lo cual indica que la mayor respuesta anticorrosiva se encuentra en estas muestras, ya que además, presentan unos índices de porosidad muy bajos con respecto a las demás muestras, al parecer este parámetro depende inversamente de la resistencia a la polarización.

El aumento en flujo de nitrógeno en las bicapas TiCN/TiC sobre un acero AISI 316, permite que el potencial de corrosión se vuelva más positivo, es decir más inerte a los procesos de corrosión con respecto al acero sin recubrimiento.

La variación del flujo de nitrógeno en las bicapas TiCN/TiC sobre un acero AISI 316 permite disminuir la densidad de corriente desde valores 41,44 nA para el acero hasta 0,48 nA para la muestra con 1sccm en flujo de nitrógeno, aumentando la efectividad de la capa frente al proceso de corrosión.