

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
CARBONO DOPADO CON PLATA. COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y
ANTICORROSIVO**

July Alejandra González Valladares



Universidad del Cauca

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Programa de Ingeniería Física

Popayán, Colombia

2014

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE
CARBONO DOPADO CON PLATA. COMPORTAMIENTO MECÁNICO Y
ANTICORROSIVO**

July Alejandra González Valladares

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniera
Física.**

Director

Dr. Carlos Alberto Rincón López

Universidad del Cauca

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Programa de Ingeniería Física

Popayán, Colombia

2014

RESUMEN

Los biomateriales se utilizan tanto para la reconstrucción del organismo como para darle soporte, y dependiendo de su aplicación y funcionalidad se pueden dividir en cerámicos, poliméricos, materiales compuestos y metálicos; en este último caso, el más usado es el acero inoxidable auténtico 316L (denominación AISI). Uno de los parámetros que más afecta este tipo de acero es la corrosión debido al medio tan agresivo en el que son sumergidos, es decir, el cuerpo humano. Usar capas de recubrimientos que aíslen los metales de las sustancias reactantes es un buen método para combatir esta corrosión.

En el desarrollo de este trabajo se fabricaron películas delgadas a partir de un blanco de carbono dopado con 10% de plata debido a las grandes propiedades anticorrosivas y bactericidas que han mostrado estos materiales en conjunto. El proceso se realizó mediante un equipo de pulverización catódica asistido por magnetron sputtering RF, en el laboratorio de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) de la Universidad del Cauca. El crecimiento de las películas se llevó a cabo con variaciones de temperatura y potencia en el equipo de sputtering; se crecieron las películas sobre sustratos de acero 316L; se analizaron las muestras mediante estudios de tipo estructural y composicional usando las técnicas de SEM, espectroscopía Raman, caracterización mecánica con pruebas de pin on disk, y de corrosión con fluido corporal simulado, llamada PBS (por sus siglas en inglés: Phosphate Buffer Saline); esto con el fin de conocer la influencia de los parámetros de deposición sobre el porcentaje de plata presente en las muestras, las propiedades mecánicas y anticorrosivas del material obtenido. Los resultados se encaminaron en hacer una comparación con los materiales presentados en anteriores publicaciones, estableciendo qué tipos de ventajas y desventajas tiene

nuestro material estudiado, su posible o no posible aplicación en la biomédica, y de esta manera hacer un aporte a la investigación en este campo.

CONTENIDO

Más de cincuenta millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y es un hecho bien conocido en nuestra sociedad la utilidad y necesidad de todo tipo de implantes, siendo raro que en nuestro entorno próximo no conozcamos algún caso de familiar o amigo que los necesite [1].

El acero 316L es de amplio uso en la fabricación de dispositivos biomédicos, sin embargo, después de su implantación en el cuerpo humano se puede producir un fallo mecánico y es probable la inflamación del tejido, lo que implica la limitación de su uso para aplicaciones biomédicas. Además, en el acero 316L se presentan diferentes tipos de corrosiones localizadas [2], lo cual disminuye la vida útil del implante dentro del cuerpo humano y conlleva a cirugías para cambios de prótesis que pueden llegar a ser muy frecuentes e incómodas para los pacientes.

Debido a los fenómenos de corrosión presentes en aceros 316L usados en implantes ortopédicos, se hace necesario el estudio de recubrimientos que brinden mejores respuestas y mayor duración dentro del organismo humano, sin afectarlo. Se ha reportado que el carbono tipo diamante (DLC, por las siglas en inglés de Diamond like carbon) no causa reacciones alérgicas de los tejidos corporales, y que la corrosión de los implantes se puede reducir de manera significativa con un recubrimiento de este material [5]. Además de lo mencionado anteriormente, debido a que el DLC es una forma alotrópica del Carbono, que se encuentra entre la fase de Grafito y Diamante, posee una combinación de propiedades mecánicas como bajo coeficiente de fricción y alta dureza, que lo hacen atractivo para aplicaciones en implantes ortopédicos.

De otro lado, la plata ha mostrado actividad bactericida y buenas propiedades tribológicas [3,4,8], además es económica en comparación con otros metales nobles que poseen propiedades similares.

En este sentido las películas delgadas de DLC dopadas con plata son buenas candidatas para actuar como recubrimiento sobre los aceros nombrados, ya que

en estudios anteriores [4-8] se han dado a conocer los buenos resultados obtenidos en biocompatibilidad sobre los materiales en conjunto y por separado. El rendimiento anticorrosivo de recubrimientos de DLC está estrechamente relacionado con su microestructura y/o la existencia de defectos en su matriz. Las propiedades del recubrimiento de DLC, a su vez dependen de los métodos de deposición y las condiciones empleadas. Cabe destacar que no se encontraron estudios sobre el comportamiento anticorrosivo de películas delgadas de carbono tipo diamante dopado con plata (Ag:DLC).

Con base en lo anteriormente expuesto, en el presente trabajo se crecieron películas delgadas de Ag:DLC sobre el acero 316L buscando analizar sus propiedades tribológicas y anticorrosivas y posteriormente estudiar la potencialidad del sistema como material de recubrimiento para implantes ortopédicos. El proyecto se lleva a cabo dentro del grupo de investigación de física de bajas temperaturas dando continuidad a los estudios de corrosión que se han empezado a realizar alrededor de la línea de recubrimientos duros y en pro del desarrollo académico e investigativo.

Inicialmente en el capítulo 1, se habla del contexto en el que se enmarca el proyecto, las generalidades de los recubrimientos de DLC, sus propiedades y se nombran las bondades que presentan el carbono y la plata como recubrimientos biocompatibles. En el capítulo 2, se describe el funcionamiento del equipo empleado para la fabricación de los recubrimientos y se detallan los parámetros de deposición usados. 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, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones del trabajo y se recomiendan algunos trabajos futuros.

OBJETIVOS

General

Fabricar y caracterizar películas delgadas del sistema carbono dopado con plata al 10%, mediante la técnica de pulverización catódica asistida por radio frecuencia (RF magnetron sputtering), así como conocer sus propiedades físicas y químicas y estudiar sus posibilidades de uso como material de recubrimiento en aplicaciones biomédicas.

Específicos

- Obtener recubrimientos de DLC a diferentes temperaturas y determinar su influencia sobre el porcentaje de plata.
- Identificar por espectrometría Raman el tipo de enlace carbono-carbono presente en las películas.
- Analizar mediante SEM la microestructura y medir el porcentaje de plata presente en las películas fabricadas.
- Obtener el coeficiente de fricción y el desgaste a partir de la técnica de “pin on disk”.
- Determinar por Espectroscopia de Impedancia electroquímica y mediante curvas Tafel el comportamiento anticorrosivo de las películas delgadas, depositadas sobre el acero 316L, expuestas a un fluido corporal simulado.
- Determinar la viabilidad o no viabilidad del material como recubrimiento de implantes biocompatibles.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes de la investigación

El recubrimiento de DLC es un candidato potencial de barrera contra la corrosión para los metales debido a su inercia química y alta resistividad eléctrica. Sin embargo, el comportamiento anticorrosivo de este tipo de recubrimiento está estrechamente relacionado con su microestructura y/o la existencia de defectos en su matriz. Las propiedades del recubrimiento de DLC, a su vez dependen de los métodos de deposición y las condiciones empleadas. El efecto de la condición de la deposición sobre el comportamiento del recubrimiento ha sido de interés y explorado por varios investigadores.

Películas de DLC depositadas sobre acero al carbono, mediante la técnica de deposición química en fase de vapor activada por plasma, presentan defectos tales como vacíos, mientras que sobre acero 304 o 316 existe una mejor adhesión entre película y sustrato. Una película de DLC sin defectos y adherente es esencial para mejorar las propiedades electroquímicas de los metales recubiertos con esta [6].

Pruebas de tribocorrosión en un ambiente biológico simulado muestran que una aleación de CoCrMo con revestimiento de DLC, crecido mediante la técnica de arco catódico filtrado al vacío, tiene mejor resistencia a la tribocorrosión y que se presentan capas de proteína absorbidas en la superficie de DLC las cuales desempeñan un papel positivo en la reducción de desgaste. Por lo tanto, la película de DLC tiene potencial aplicación en reemplazos de prótesis articulares [7]. En dicha investigación, con el fin de promover la adhesión entre los sustratos

y la película de DLC, se depositó en primer lugar una capa de Ti en el sustrato de CoCrMo.

La estructura y las propiedades de las películas de DLC están determinadas por cuatro parámetros fundamentales, la fracción de sitios de enlace de carbono sp^3 , el contenido de hidrógeno, la orientación y el agrupamiento de los sitios sp^2 . El valor del contenido de enlaces sp^3 se disminuye con la adición de una capa intermedia de metal de transición en comparación con la de DLC monolítico. Se ha encontrado que la naturaleza química del metal de transición tiene un papel importante en la estabilización de las fases ligadas sp^2 (grafito) o sp^3 (diamante). También, se ve que bicapas de DLC/Ag y el DLC monolítico tienen un contenido similar de sp^3 . Esto es porque la plata es inerte con respecto al carbono y por lo tanto su naturaleza química no produce ninguna variación en la formación de DLC con diferentes contenidos de sp^3 . Finalmente, un reporte actual muestra que multicapas de DLC/TM (TM = Cr, Ag, Ti, Ni) reduce el stress y mejora la adherencia sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 [8].

1.2 Aceros inoxidables Austeníticos

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidables sucedió en los comienzos de la primera guerra mundial. En forma independiente y casi simultánea, en Inglaterra y en Alemania se descubrieron los aceros inoxidables tal como los conocemos ahora. El metalúrgico inglés Harry Brearly investigando cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, encontró que agregando cromo a los aceros de bajo carbono, obtenía aceros resistentes a las manchas (stainless) o resistentes a la oxidación. Cuando a un acero inoxidable ferrítico (que solo tiene cromo) se le agrega níquel poco a poco la estructura de ferrita va cambiando a austenita.

Los aceros inoxidable austeníticos son los más utilizados 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 y de aquí adquieren el nombre. Los tipos más comunes son el AISI 304, 304L, 316, 316L, 310 y 317 [9]. El acero AISI 316L es comúnmente usado en aplicaciones biomédicas, como por ejemplo, en implantes de cadera; las principales desventajas de esta aleación son su susceptibilidad a la corrosión por aireación diferencial, y por picaduras y su relativamente baja resistencia a la fatiga.

1.2.1 Fricción y desgaste entre piezas de implantes médicos

El desgaste de las superficies de fricción de la prótesis provoca la aparición de partículas del material desgastado en la articulación, con lo que el organismo reacciona para intentar eliminarlas, produciendo una inflamación crónica que lleva a la destrucción del hueso alrededor de los implantes (osteolisis) hasta que estos se aflojan del hueso provocando dolor al paciente. El portador de una prótesis aflojada empieza a notar molestias en ciertos movimientos, como la rotación, hasta que se convierte en dolor en carga e, incluso, en reposo después de la actividad. La dificultad de la cirugía de recambio de una prótesis radica, no únicamente en abordar la articulación por tejidos previamente dañados y tejido de cicatrización, si no en conseguir una buena integración de los implantes en hueso de menor calidad por la osteolisis y el daño causado por la movilidad de los componentes sobre el hueso, existiendo en muchos casos defectos óseos que se han de recomponer, ya sea con material protésico o con injerto de hueso del paciente, de banco o substitutos óseos.

1.3 Corrosión electroquímica en metales

La mayoría de las reacciones químicas pueden ser consideradas bajo el aspecto electro-químico, puesto que se producen con transferencia o movimiento de electrones. De acuerdo a la teoría electroquímica, la superficie del metal que se encuentra en contacto con el agente corrosivo y está sometido a su ataque, debe presentar tres condiciones para que se produzca la corrosión:

- a. Un mínimo de dos porciones de la superficie del metal deben actuar como electrodos para la corriente de electrones, estableciéndose de este modo una corriente eléctrica desde el metal a la solución que lo baña y viceversa.
- b. La solución y el metal deben ser conductores de electricidad.
- c. Debe establecerse una diferencia de potencial, la cual es originada generalmente por la ionización de la solución, que genere la corriente eléctrica.

En presencia de un medio acuoso, la corrosión es de naturaleza electroquímica. Tal corrosión es un proceso espontaneo que denota la existencia de una zona anódica (que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que este tipo de corrosión pueda existir (se requiere asimismo de contacto eléctrico entre la zona anódica y la catódica (ver Figura 1.1).

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la corrosión (oxidación) y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones al electrolito. Al estar un metal en contacto con una solución líquida, se pone de manifiesto un ataque corrosivo. En muchos casos este ataque puede desarrollarse con una velocidad y una intensidad tan reducidas, que pasa desapercibido.

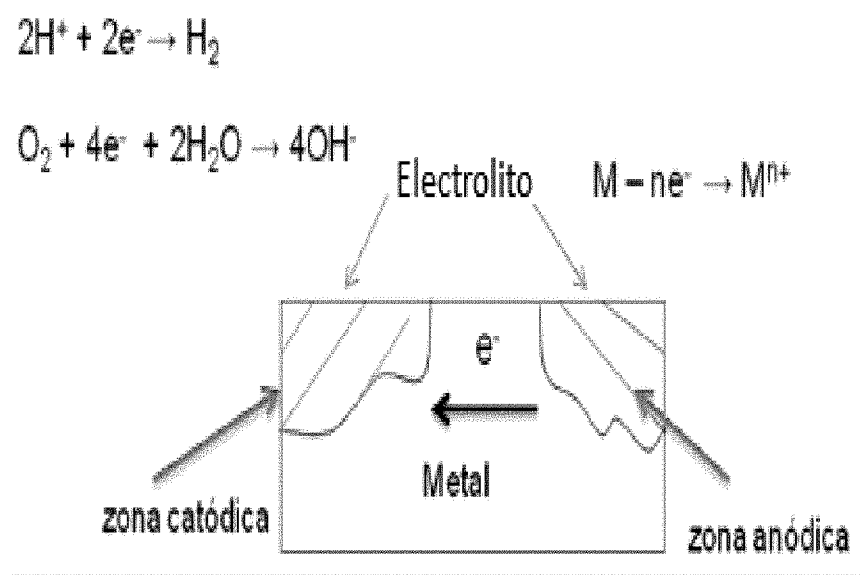


Figura 1.1. Representación esquemática del fenómeno de corrosión en metales.

El ataque corrosivo es considerado directo si los productos de la corrosión quedan depositados sobre la superficie atacada del metal. Cuando estos productos son insolubles en la solución que los baña, el depósito constituye una capa aislante protectora. A medida que aumenta el espesor de dicha capa, la intensidad del ataque disminuye, siendo esta inversamente proporcional al espesor del depósito.

Si el producto inmediato de la corrosión es soluble en la solución que lo baña, el mismo, una vez formado, se separa del metal base, dejándolo expuesto al ataque de la solución corrosiva.

Estudios sobre implantes recuperados muestran que más del 90 % del fracaso de los implantes de acero inoxidable 316L se deben al ataque corrosivo por picaduras y a través de grietas o poros. La corrosión del 316L en el cuerpo humano puede tomar muchas formas. Los tipos de corrosión que son aplicables a las aleaciones biomédicas utilizadas actualmente son: picaduras, grietas, corrosión galvánica, intergranular, agrietamiento por corrosión bajo tensión, la corrosión por fatiga y la corrosión de contacto.

1.3.1 Tipos de corrosión en metales

- **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 corrosión):** El ataque es muy localizado en algunas zonas aisladas de la superficie, mientras que el resto puede presentar un aspecto incólume. La corrosión por picaduras es una forma localizada de ataques corrosivos. La corrosión por picaduras forma agujeros u hoyos en la superficie del metal. Se perfora el metal, mientras que la corrosión medida como pérdida de peso podría ser mínima. La velocidad de penetración puede ser de 10 a 100 veces la de la corrosión general, dependiendo de la agresividad del líquido. Este tipo de corrosión se produce más fácilmente en entornos estancados.
- **Corrosión por rendijas:** Se produce en zonas donde el medio corrosivo tiene acceso restringido, como grietas que quedan entre superficies solapadas, filetes de rosca, debajo de depósitos sedimentados, etc.
- **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.
- **Corrosión Bacteriana:** Corresponde a la destrucción de metales en medios donde sean capaces de desarrollarse elementos microbianos que atacan electroquímicamente al metal.

1.4 Generalidades del DLC en película delgada.

En las últimas dos décadas, las películas de DLC se han convertido en un área de gran investigación debido a su amplia gama de propiedades. El carbono tipo

diamante (DLC) es el nombre usado comúnmente para revestimientos duros de carbono que tienen similares propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y químicas al diamante natural, pero que no tienen una estructura de red cristalina dominante. El grafito se compone de enlaces sp^2 y en esta configuración un átomo de carbono forma tres orbitales sp^2 formando tres enlaces s y el restante orbital p forma un enlace p . Geométricamente, el orbital p se encuentra perpendicular al plano de adherencia y s es la unión más débil de modo que se encuentra más cerca del nivel de Fermi, mientras que el diamante está compuesto de enlaces sp^3 en el que un átomo de carbono forma cuatro orbitales sp^3 formando cuatro enlaces 's' fuertes. El DLC se encuentra entre estos dos extremos alotrópicos de carbono que se compone de una mezcla de enlaces sp^3 y sp^2 combinando las propiedades del diamante y grafito en una sola. La película de DLC con un mayor contenido sp^3 se denomina carbono amorfo tetraédrico (ta-C) (Ver figura 1.2). La relación de sp^3 a sp^2 decide las propiedades de DLC. La principal limitación de la comercialización total de películas de DLC es su mala adhesión a los sustratos, debido a la presencia de altas tensiones mecánicas residuales en la película y una alta difusión del carbono en el sustrato. Para abordar estos problemas, elementos metálicos se pueden usar como dopantes en una matriz DLC o se puede formar una capa intermedia de metal entre la película de DLC y el sustrato para reducir el estrés y aumentar la adhesión [8].

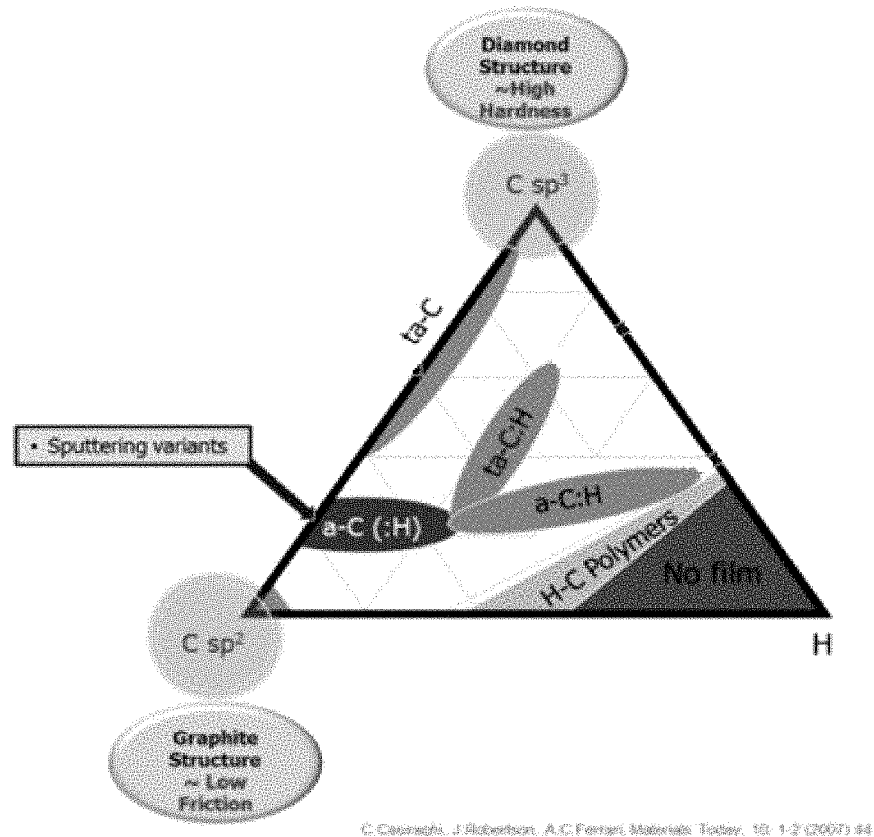


Figura 1.2. Diagrama de fase ternario para recubrimientos de DLC que demuestran el equilibrio de la relación sp^3/sp^2 y el contenido de hidrógeno en el revestimiento (Tomada de [12]).

El interés en investigar el DLC en película delgada se debe a sus excelentes propiedades tribológicas, muy similares a las de recubrimientos de diamante, son químicamente inertes y tienen excelente biocompatibilidad. De hecho, debido a su estructura amorfa son menos frágiles que los recubrimientos de diamante, y debido a su menor temperatura de deposición (a temperatura ambiente e incluso temperaturas bajo cero) pueden ser depositados con buena adherencia sobre una gran variedad de materiales incluyendo todo tipo de metales y cerámicas.

Además de esta combinación única de propiedades, ésta nueva generación de recubrimientos tienen alta capacidad de carga, por lo que son una opción ideal para mejorar el rendimiento de los componentes de ingeniería.

El espesor y la adherencia del recubrimiento es un parámetro crucial, pues este puede agrietarse y desprenderse rápidamente, resultando en una falla de tipo catastrófica [13].

1.5 Técnicas de fabricación de películas delgadas de DLC.

Muchas técnicas han sido utilizadas para el crecimiento de películas de DLC, tales como, pulverización catódica, deposición química en fase de vapor activada por plasma, deposición por láser pulsado, deposición por haz de iones de masa seleccionada y deposición por arco catódico, siendo todas ellas exitosas.

Independientemente de la técnica usada, la temperatura del sustrato durante la deposición está, en la mayoría de los casos, por debajo de 200°C. La adhesión al sustrato se ha mejorado mediante el depósito de una capa intermedia de algunos nanómetros de grosor de Si o Ti entre el recubrimiento de DLC y el sustrato. Los recubrimientos de DLC son utilizados típicamente en el intervalo de espesor de 0,01 a 2 μ m, pero también se han preparado con espesores de unos pocos nanómetros y como recubrimientos nanosmooth con rugosidad intrínseca inferior a 0,1 nm [13].

El magnetrón sputtering RF, Balzer BAE 250, que se tiene en el laboratorio de física de bajas temperaturas de la Universidad del Cauca cuenta con una cámara de vacío en forma de campana donde ocurre todo el proceso de fabricación de la película delgada. El plasma en el interior de la cámara se genera y mantiene mediante una fuente de voltaje alterno con radio frecuencia del orden de los 13,56 MHz aplicado entre el cátodo (target) y el ánodo (sustrato) [14]. Esta diferencia de potencial permite generar un plasma auto sostenido en el interior de la cámara, el cual posee alta energía pero baja temperatura. Esto permite condiciones de crecimiento óptimas [4-8] para las películas delgadas de Ag:DLC.

Referencias

- [1]. **Vallet Regí, María.** *Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos.* Madrid : Departamento de química inorgánica y bioinorgánica.
- [2]. **Yang, Huajuan. Yang, Ke. Zhang, Bingchun.** *Pitting corrosion resistance of La added 316L stainless.* Materials Letters V. 61, 2007, p. 1154–1157.
- [3]. **J. Zhao, H.J. Feng, H.Q. Tang, J.H. Zheng.** *Bactericidal and corrosive properties of silver implanted TiN thin films coated on AISI317 stainless steel.* Surface & Coatings Technology, 2007, p. 5676–5679.
- [4]. **Marciano, F.R. Bonetti, L.F. Santos, L.V. Da-Silva, N.S. et al.** *Antibacterial activity of DLC and Ag–DLC films produced by PECVD technique.* Diamond & Related Materials, V. 18, 2009, p. 1010–1014
- [5]. **Tiainen, Veli-Matti.** *Amorphous carbon as a bio-mechanical coating -mechanical properties and biological applications.* Diamond and related materials, 2001, p. 153-160.
- [6]. **Hadinata, Samuel-Sudibyo. Ming-Tsung Lee. Szu-Jung Pan. et al.** *Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel and brass.* Thin Solid Films, 2012.
- [7]. **Liu, Jia. Wang, Xue. Wu, B.J. et al.** *Tribocorrosion behavior of DLC-coated CoCrMo alloy in simulated biological environment.* Vacuum, Vol. 92, 2013, p. 39-43.
- [8]. **S. Gayathri, R. Krishnan, T.R. Ravindran, et al.** *Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers.* Materials Research Bulletin, 2012, p. 843-849.

- [9]. **Gamboa Poveda, Edwin. Alvarez Martínez, Robinson.** *Acero inoxidable 316 y 316 L Propiedades y características.* Fundación Universitaria Los Libertadores.
- [10]. **Fondo de cultura económica.** *¿Por qué existe la corrosión?* [en línea]. Fondo de Cultura Económica, S.A. de C.V. [Fecha de consulta: 28 de Marzo de 2013]. Disponible en http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/html/sec_7.html.
- [11]. **Hansen, Douglas C.** *Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario.* The Electrochemical Society Interface, Summer 2008, p. 31-34.
- [1]. **Hef.** *Recubrimientos DLC* [en línea] [Fecha de consulta: 28 de Marzo de 2013]. Disponible en www.hefusa.net/pvd_coating/DLC-coatings.html.
- [12]. **Holmberg, Kenneth. Matthews, Allan.** *Coatings Tribology. Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering.* Tribology and interface engineering series. Vol. 56. 2009. p. 249-266.
- [13]. **Buitrago, Daniel Alberto. Loaiza, Juan Carlos.** *Películas delgadas de carbonitruro de titanio como barreras preventivas de corrosión para aceros 316.* Proyecto de grado (Ingenieros Físicos). Universidad del Cauca. Popayán. 2013. p. 18.

CAPÍTULO 2. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.1 Introducción

Previo al desarrollo de esta etapa del proyecto se hizo una revisión teórica de los parámetros a utilizar en el equipo de magnetrón sputtering RF para la deposición de las películas delgadas sobre los sustratos de acero 316L a partir de un blanco de carbono dopado con plata. Se tomaron como referencia diferentes artículos bibliográficos, así como trabajos hechos anteriormente en el grupo de investigación de Física de Bajas Temperaturas (FISBATEM) y la experiencia en investigación del director del presente trabajo.

2.2 Equipo utilizado para la deposición de los recubrimientos

La técnica de RF magnetrón sputtering para la elaboración de recubrimientos se basa en el fenómeno de transferencia de momento, en el que iones positivos son acelerados por un campo magnético hacia la superficie de un blanco (material de revestimiento) con el fin de desprender partículas de este, las cuales se organizarán sobre el sustrato. Los imanes ayudan a acelerar el crecimiento de la película fina, porque la magnetización de los átomos ayuda a aumentar el porcentaje de material blanco que se ioniza. Las películas delgadas pueden variar en espesor desde unos cuantos micrómetros a unos pocos cientos de átomos o moléculas [1, 2].

El primer paso en el proceso de obtención de los recubrimientos mediante magnetrón sputtering RF fué colocar tanto el material de sustrato como el blanco en una cámara de vacío. Para retirar el aire y mantener la presión de vacío

requerida durante todo el tiempo de deposición se empleó un sistema de bombas en serie que cuenta con: una bomba mecánica SIEMENS que alcanza un pre-vacío de hasta 8×10^{-2} mbar y otra bomba turbo molecular PFEIFFER que alcanza un alto vacío de 1×10^{-5} mbar, solo si es antecedida por la bomba mecánica; para la medición de este vacío, se emplearon dos manómetros Pirani, que se encuentran ubicados estratégicamente dentro de la cámara. Posteriormente el material a ionizar se libera dentro de la cámara en forma de gas, el plasma se inicia entre el cátodo (target) y el ánodo (sustrato) a presiones en el rango de mTorr [3] por la aplicación de una alta tensión que en este caso es RF y las partículas del gas se ionizan a través del uso de imanes de gran alcance. Ahora, las partículas del material pulverizado, cargadas negativamente interactúan con el gas en forma de plasma adquiriendo energía para alcanzar el sustrato y organizarse en él formando una película delgada. En la figura 2.1 se muestra un esquema del montaje experimental.

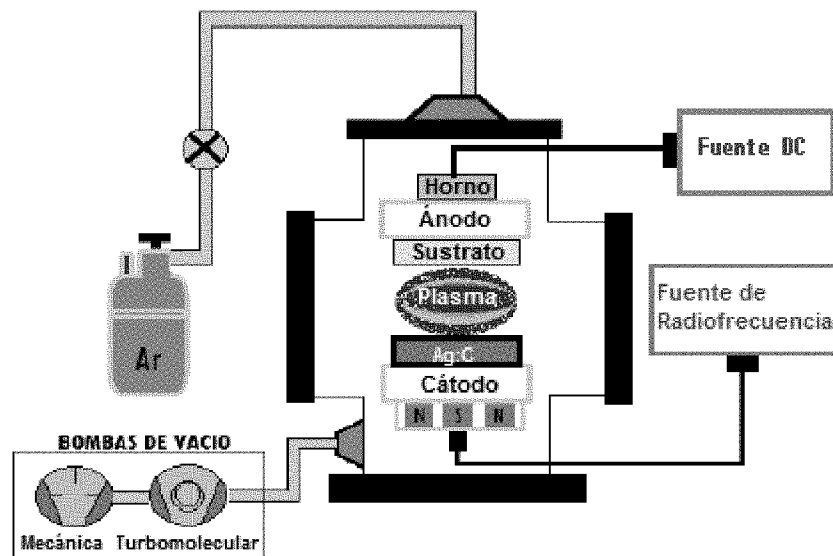


Figura 2.1. Montaje experimental aplicado en la obtención de las películas delgadas.

Para la fabricación de los recubrimientos estudiados en el presente trabajo se utilizó el equipo de pulverización catódica con radio frecuencia asistida por campo magnético (RF magnetron sputtering, por las siglas en inglés de Radio Frequency magnetron sputtering) del laboratorio de Física de Bajas Temperaturas del Departamento de Física de la Universidad del Cauca mostrado en la figura 2.2.

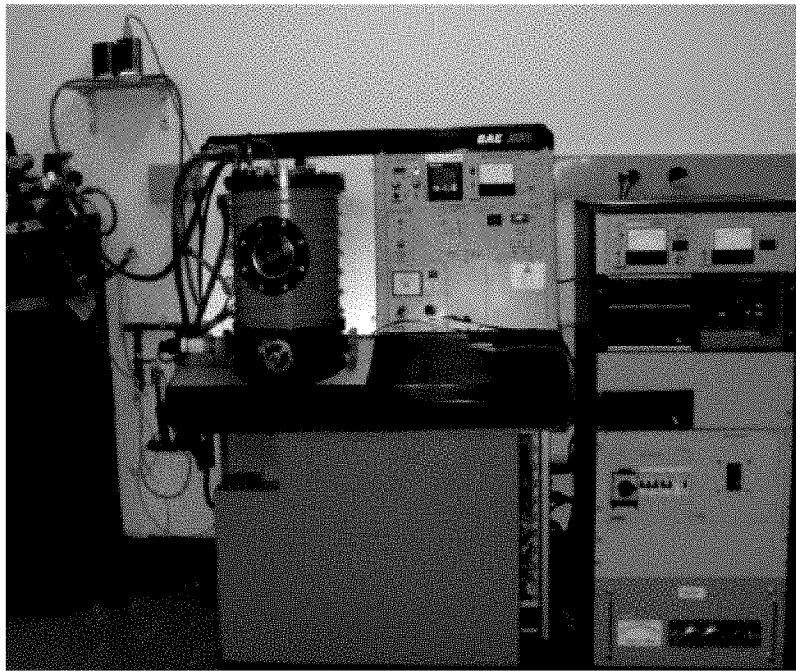


Figura 2.2. Equipo RF magnetron sputtering Balzers BAE 250 (Laboratorio FISBATEM de la Universidad del Cauca).

2.3 Blanco y Sustratos utilizados para la deposición de los recubrimientos

2.3.1 Target

El target o blanco usado en el presente trabajo está compuesto de grafito con un dopaje del 10% de plata adquirido para un trabajo anterior del programa de

ingeniería de materiales de la Universidad del Valle. Su geometría es circular, tiene un diámetro de 2,5 cm y un espesor de 0,5 cm.

Con este blanco se está asegurando en cierta forma la relación estequiométrica del carbono y la plata en las películas delgadas ya que la reacción de los compuestos no se hace dentro de la cámara de deposición, como suele hacerse en otros casos.

Se usó también un blanco de Titanio con 99,7 % de pureza para depositar una capa semilla, que mejorará la adherencia entre el sustrato y el recubrimiento de carbono con plata. Las dimensiones de este blanco son: 5 cm de diámetro y 0,5 cm de espesor.

2.3.1 Sustratos

Para el desarrollo completo de este trabajo se usaron tres tipos de sustratos: vidrio común, Silicio en la orientación (100) y acero 316L. Tanto los vidrios como los Silicios son piezas de diferentes tamaños y se usan debido a que sobre ellos se pueden realizar un gran número de caracterizaciones del material fabricado, además, sirven como una plataforma de experimentación para obtener las características óptimas y deseadas para un buen desempeño y calidad.

El acero 316L es bastante usado en aplicaciones médicas debido a las buenas propiedades mecánicas y anticorrosivas que posee en comparación con otros aceros del mismo tipo; sin embargo, los implantes 316L de grado quirúrgico se corroen en el entorno del cuerpo humano y liberan iones de Fe, Cr y Ni, los cuales han mostrado ser potentes alérgenos. Estudios realizados sobre implantes recuperados muestran que más del 90% del fracaso de los implantes de acero inoxidable 316L se debe a picaduras y hendiduras por ataque corrosivo [4], hecho que por sí solo demuestra la necesidad de mejoras al material para poder ser usado como implante. La composición química del acero usado se muestra en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química (% en peso) del acero AISI 316L.

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo |
|-------------|------|------|-------|-------|--------|--------|-------|
| máx. | máx. | máx. | máx. | máx. | | | |
| 0,03 | 1,00 | 2,00 | 0,045 | 0,030 | 16,00- | 10,00- | 2,00- |
| | | | | | 18,00 | 14,00 | 3,00 |

Tabla 2.2 Propiedades mecánicas del acero AISI 316L (Tomada de [4]).

| Característica | Valor |
|---|-------|
| Resistencia a la tracción (MN/m)² | 650 |
| Límite elástico(MN/m)² | 280 |
| Dureza (H_v) | 190 |
| Módulo de Young(GN/m)² | 211 |
| Límite de Fatiga(GN/m)² | 0.28 |

Se usaron probetas de acero 316L de media pulgada de diámetro (1.27 cm) con pulimiento tipo espejo (figura 2.3). Previamente a la deposición sobre los sustratos, estos fueron limpiados con ultrasonido durante 5 minutos en acetona y 5 minutos en alcohol, secándose posteriormente con aire caliente, además se les hace una limpieza dentro de la cámara de sputtering en atmósfera de Argón durante 45 minutos.

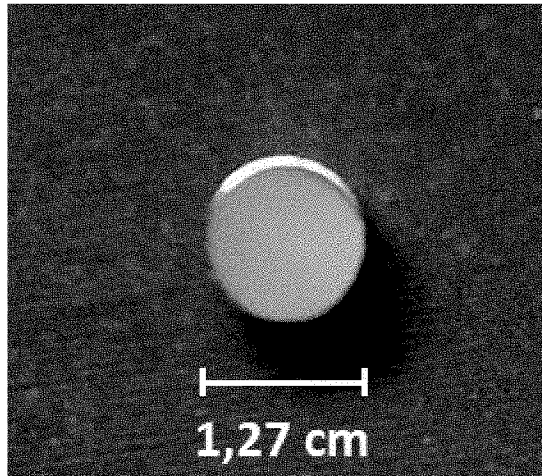


Figura 2.3. Acero AISI 316L, con pulimiento tipo espejo, usado como sustrato para los recubrimientos del presente trabajo.

2.4 Parámetros de crecimiento usados en el RF magnetron sputtering para la deposición de los recubrimientos

2.4.1 Presión dentro de la cámara

Para la fabricación de todas las muestras se estableció una presión de Argón dentro de la cámara de 4×10^{-2} mbar, la cual se va ajustando durante el proceso de pre-sputtering. No se varía el valor de la presión ya que en este trabajo no se pretende estudiar el efecto de la presión sobre los recubrimientos obtenidos.

2.4.1 Temperatura del sustrato

Se escogieron la temperatura y la potencia como parámetros a variar durante los procesos de deposición con el fin de evaluar la influencia de estos sobre las propiedades de las muestras obtenidas. En la literatura se registra que hasta con una temperatura de 250 °C se obtienen buenos recubrimientos de DLC [5], sin embargo, no se encontraron suficientes reportes sobre el efecto de este factor

sobre películas delgadas de carbono amorfo (DLC). En este trabajo se experimentó con diferentes temperaturas y se observó que con temperaturas de 200°C y 250°C los recubrimientos obtenidos no eran de buena calidad, lo cual se infirió a partir de manchas presentadas sobre su superficie. Se optó por trabajar con tres temperaturas diferentes: 50°C, 100°C y 150°C las cuales producían unos recubrimientos agradables a la vista.

2.4.2 Potencia del plasma

Basándose en trabajos anteriormente realizados en el Laboratorio de FISBATEM donde se muestra que potencias por debajo de 40W no generan buena pulverización y que por el contrario potencia altas producen aglomeraciones notables sobre el sustrato [6], se decidió trabajar con dos valores de potencia: 50W y 80W para poder analizar la influencia de estas en las características de los recubrimientos.

De acuerdo a lo anterior se tiene que la clasificación de las muestras se hizo de acuerdo a los parámetros variados (temperatura y potencia) como se muestra en la tabla 2.3 y figura 2.4.

Tabla 2.3. Parámetros utilizados para la fabricación de los recubrimientos de Ag:DLC sobre los sustratos de 316L.

| Tiempo (min.) | Presión de Argón (mbar) | Potencia (W) | Temperatura (°C) |
|---------------|-------------------------|--------------|------------------|
| 90 | 4×10^{-2} | 50 | 50 |
| | | | 100 |
| | | | 150 |
| | | 80 | 50 |
| | | | 100 |
| | | | 150 |

Figura 2.4. Potencia del plasma y temperatura de crecimiento de los recubrimientos Ag:DLC.

Referencias

- [1]. **Workgroup SF3.** *Instituto de Física.* [En línea] [Fecha de consulta: 03 de Diciembre de 2013]. Disponible en <http://surface.iphy.ac.cn/sf03/sputtering.htm>.
- [2]. **Kirschbrown, Justin.** *University of North Carolina at Chapel Hill.* [En línea] 20 de Noviembre de 2007. [Citado el: 04 de Diciembre de 2013]. Disponible en http://www.unc.edu/~justink/RFDC_Sputtering.pdf.
- [3]. **Chantre Velasco, Diana Rocío. Posada Parra, Jorge Iván.** *Elaboración y caracterización de recubrimientos compuestos nanoestructurados del sistema Ti(C, N) empleando un blanco binario para posibles aplicaciones industriales sobre aceros m2.* Trabajo de grado (Ingenieros Físicos). Popayán : Universidad del Cauca. 2010.
- [4]. **Hansen, Douglas C.** *Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario.* s.l. : The Electrochemical Society Interface, 2008.
- [5]. **Hadinata, Samuel Sudibyo. Lee, Ming Tsung. Pan, Szu Jung.** *Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel an brass.* Thin Solid Films, 2012. Vol. Article in press.
- [6]. **Buitrago, Daniel Alberto y Loaiza , Juan Carlos.** *Películas delgadas de carbonitruro de titanio como barreras preventivas de corrosion para aceros 316.* Trabajo de grado (Ingenieros Físicos). Popayán : Universidad del Cauca. 2013.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.

3.1 Caracterización de la Composición Química y Estructural

3.1.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica no destructiva de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico, permitiendo así su clara identificación [1]. Éste tipo de espectroscopía es la más convencional para caracterizar materiales que contengan carbono, ya que el análisis del espectro vibracional permite diferenciar las distintas estructuras del carbono, tales como el grafito, el diamante, los fullerenos y el carbono amorfo [2].

La técnica de espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra de determinado material, cuyas características moleculares se desean determinar, para así, posteriormente examinar la luz dispersada por dicho material (Ver figura 3.1 a). Esta dispersión está directamente relacionada con los modos vibracionales de las moléculas y por tanto nos brinda información estructural de la muestra en estudio. En el experimento se obtienen tres tipos de radiación: Dispersión Stokes, Antistokes y Rayleigh (ver figura 3.1 b); la dispersión Stokes y Antistokes presentan un cambio frecuencial resultado de la interacción de la luz con la materia, por lo cual proporcionan información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y del estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente [2].

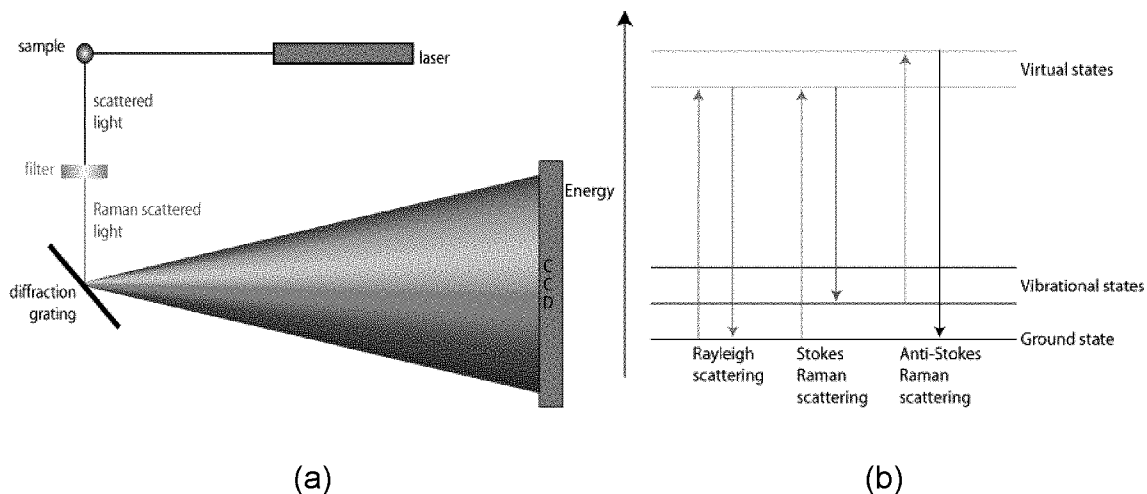


Figura 3.1. Diagrama simplificado de la operación de un espectrómetro Raman (a), Tres formas diferentes de Dispersión (b). Tomada de [3].

La caracterización por espectroscopía Raman para ese trabajo fue realizada en el Laboratorio de Biotecnología y Nanotecnología del tecnoparque-nodo Cali del Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA). Para ello se empleó un espectrómetro Smart Raman DXR™ de Thermo Scientific™, con un láser de estado sólido de longitud de onda $\lambda = 488 \text{ nm}$ y una rendija de $1000 \mu\text{m}$. Éste estudio se realizó entre 800 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} .

3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es utilizada como una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: scanning electron microscopy) es un instrumento capaz de ofrecer un variado rango de informaciones procedentes de la superficie de la muestra en estudio. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño

que se desee (aumento) mientras que en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores disponibles.



Figura 3.3. Interacción de los electrones con la muestra dentro del Microscopio Electrónico de Barrido (Tomada de [4]).

El modo de operación más utilizado es con el detector de electrones secundarios, con el cual la señal que se obtiene es la típica imagen en escala de grises que da información microestructural acerca de la superficie de la muestra.

3.1.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

El espectrómetro de energía dispersiva (EDS), detector que poseen algunos microscopios electrónicos de barrido, proporciona un análisis químico del campo de visión o área seleccionada de la 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, entonces conociendo la energía de los fotones emitidos se identifican las especies químicas (elementos) en la región enfocada.

La toma de imágenes y las medidas de la concentración de elementos (SEM-EDS) presentes en los recubrimientos fabricados en este trabajo de grado se realizaron de la siguiente manera:

En el Laboratorio de Física del Plasma de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales antes de realizar los ensayos invasivos a las muestras. Se usó un microscopio de barrido electrónico ambiental ESEM XL30 TMP. El estudio se realizó con un aumento de 100 a 2000 X y una energía de 20 KeV para el haz.

Posteriormente a los ensayos invasivos realizados a las muestras, se hizo el estudio de SEM-EDS en la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Valle. Para ello se empleó el microscopio de barrido electrónico Marca JEOL Modelo JSM 6490LVTMP, con un aumento de 100 a 2000 X y una energía de 15 KeV para el haz. También se tomaron imágenes y se realizó EDS para una serie de muestras sobre silicio a las cuales no se les había hecho análisis destructivos.

3.2 Caracterización Morfológica

3.2.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica AFM (por sus siglas en inglés) permite obtener imágenes con resoluciones del orden de los Å. Se fundamenta en la fuerza de interacción entre átomos, es una técnica de observación y análisis de superficie de materiales a escala micrométrica y nanométrica. En la técnica de microscopía de fuerza atómica, se rastrea la superficie con una punta que tiene una longitud de unas cuantas micras y cuyo radio de curvatura es aproximadamente de 100 Å. La punta está en la parte final de un cantilever cuya longitud oscila entre 100 mm y 200 micras. Las fuerzas que se presentan entre la punta y la superficie de la

muestra hacen que se defleccione el cantilever, dicha deflexión es medida por medio de un detector y con ayuda de un computador se genera una imagen topográfica de la superficie [5]. En la figura 3.6 se representa esquemáticamente el funcionamiento de un AFM.

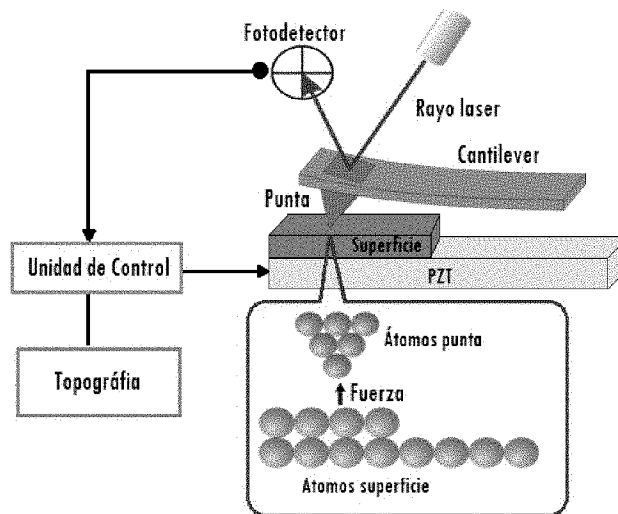


Figura 3.6. Esquema del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (Tomada de [5]).

El análisis morfológico por medio de la técnica de AFM para los recubrimientos aquí producidos, fue realizado en el Centro de Excelencia en Nuevos materiales de la Universidad del Valle. El equipo que se empleó, fue un microscopio de fuerza atómica MFP-3D de Asylum Research. El estudio se realizó en áreas de $50 \mu\text{m}^2$ y $100 \mu\text{m}^2$, con un tiempo de barrido de 1 segundo por micra, y la punta empleada fue una microlever de Nitruro de Silicio.

3.3 Caracterización Tribológica

3.3.1. Ensayo “pin on disk”

Para la obtención del coeficiente de fricción cinético y el coeficiente de desgaste se emplean mecanismos de caracterización basados en la aplicación de una carga normal sobre una superficie en movimiento, con el fin de desgastar la superficie del sustrato, midiendo así, la fuerza tangencial de fricción. La técnica de “pin on disk” es el método más empleado para determinar estas propiedades tribológicas a temperatura ambiente [7].

En el método de “pin on disk” un balín (contraprobeta) de 5 a 10 mm de diámetro se mantiene fijo en la parte inferior de un eje, sometido a cargas de 1 a 10 N; la muestra gira respecto a un eje paralelo que sostiene la bola, obteniéndose así una huella de la trayectoria.

En estos equipos de caracterización un sensor de fuerza es el que permite determinar la fuerza de fricción y puesto que la normal es conocida, se puede determinar el coeficiente de fricción, μ_k [7]. Para determinar el coeficiente de desgaste se suele recurrir a un perfilómetro, el cual mide la profundidad de las huellas y el área promedio de las mismas.

La caracterización tribológica de los recubrimientos producidos en éste trabajo, se realizó en el Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle.

Aquí se empleó un tribómetro Csem, que tiene una velocidad de rotación máxima de 500 rpm, figura 3.8. El estudio se realizó con una contraprobeta de alúmina de 6 mm de diámetro a 1N de carga, la distancia recorrida fue de 150 y 250 m, y la velocidad de giro fue de 26,21 cm/s. En cuanto a las condiciones de trabajo, se tiene una temperatura de 17,5 °C y una humedad de 44 %.

Para la medición de las tasas de desgaste de los recubrimientos elaborados, se empleó un perfilómetro Alphastep D-120, marca KLA-tencor, que cuenta con una resolución de sub-angstrom.

3.4 Caracterización Electroquímica

3.4.1. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interface electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética.

Este método consiste en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal en corrosión) insertado en un determinado medio acuoso para medir la impedancia que éste presenta. Mediante el análisis de la impedancia en función de la frecuencia, denominado “espectro de impedancias”, es posible generar un modelo que simula el comportamiento del metal en el medio (Más información en [8,9]).

En el procedimiento experimental se usa una celda electroquímica con tres electrodos: un electrodo de trabajo que es el metal en estudio y al cual se le aplica una pequeña señal sinusoidal de voltaje con una frecuencia que varía desde unos cuantos mili-Hertz hasta el orden de los Mega-Hertz; un electrodo de referencia, el cual es una semi-celda que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido y permite medir el potencial de los otros electrodos en la celda electroquímica; para equilibrar los electrones añadidos o eliminados por el electrodo de trabajo, se usa un tercer electrodo, denominado electrodo auxiliar o contra-electrodo por el cual circula toda la corriente del sistema. Tanto la señal de entrada como de salida son

medidas por un potenciostato/galvanostato y procesadas por un analizador de señales para finalmente obtenerse los respectivos diagramas. En la figura 3.9 se observa el esquema de lo detallado anteriormente.

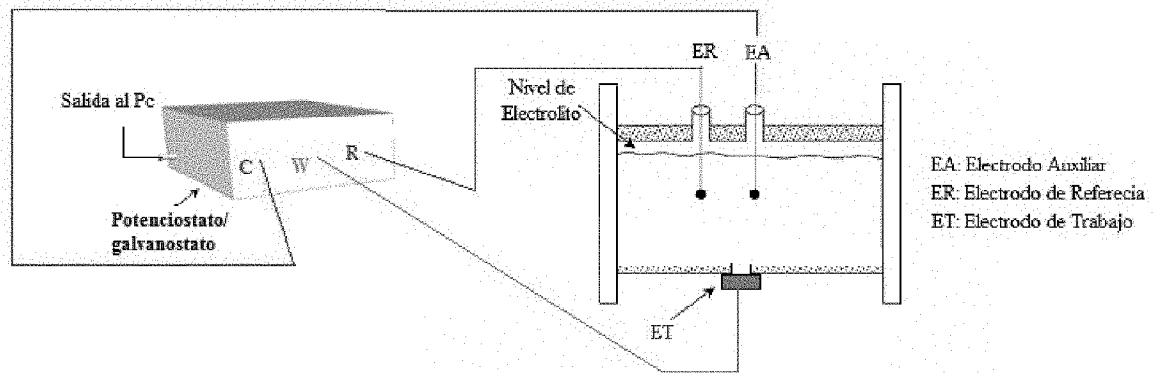


Figura 3.9. Montaje experimental para la realización de las medidas electroquímicas.

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión estática utilizando un potenciostato/galvanostato Gamry modelo PCI 4 ubicado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad Nacional-Sede Manizales. Se colocaron las probetas con un área expuesta de 1 cm^2 en una solución salina amortiguada por fosfato (PBS, por las siglas en inglés de Phosphate Buffered Saline) con $\text{pH} = 7.1$ usada para simular fluido corporal [10] y a temperatura ambiente de $21 \text{ }^\circ\text{C}$. En la tabla 3.1 se muestra la composición del electrolito utilizado.

Los tres electrodos usados fueron: un electrodo auxiliar de grafito, un electrodo estándar de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia, y el electrodo de trabajo correspondía en cada prueba a una probeta de acero 316L sin y con el material de recubrimiento obtenido previamente. La amplitud de la señal de perturbación utilizada fue de $\pm 10 \text{ mV}$ realizando barridos de frecuencia en el rango de 3 mHz hasta 100 KHz y con una duración de la toma de los espectros de

aproximadamente una hora. En la figura 3.10 se muestra la celda electroquímica usada en el ensayo.

Debido a que se trabaja con señales de corriente alterna y en función de la frecuencia, los resultados obtenidos están dados en curvas de Nyquist (Módulo de la impedancia en función de la frecuencia) y diagramas de Bode (-Impedancia imaginaria en función de la impedancia real). Los datos experimentales de estas curvas fueron ajustadas con circuitos equivalentes (CEE) diseñados en la herramienta Echem Analyst de Gamry Instruments para dar un análisis cuantitativo de la respuesta del sistema electroquímico.

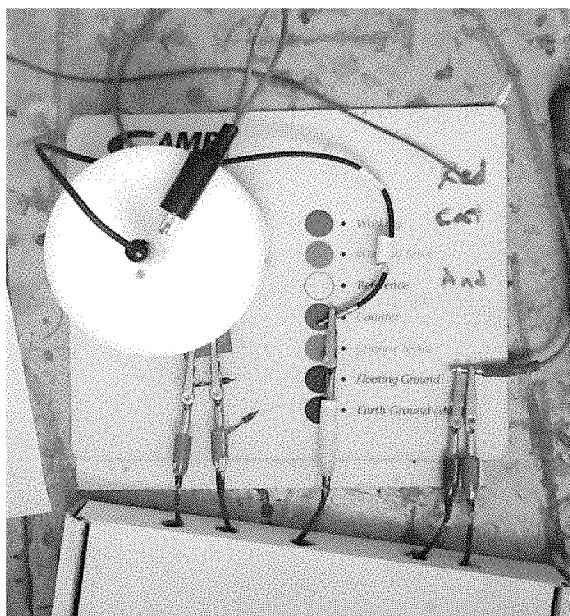


Figura 3.10. Celda electroquímica usada para el análisis de EIS (Laboratorio de Catálisis, Universidad Nacional-Sede Manizales).

3.4.2. Polarización potenciodinámica

La técnica de polarización potenciodinámica o de Tafel consiste en la imposición de un potencial variable entre la muestra estudiada y el electrodo de referencia con el fin de evaluar la cinética de la corrosión del material en estudio.

El montaje experimental es igual al usado en el ensayo de EIS, el cual se muestra en la figura 3.10, pero ahora en cambio de usar una señal en CA, se usa un potencial DC variable que excitará el sistema electroquímico produciendo reacciones de óxido-reducción y por tanto flujo de corriente de electrones que está relacionado con la velocidad de corrosión del material a analizar.

El estudio de los recubrimientos obtenidos en este trabajo se hace a temperatura ambiente de aproximadamente 22 °C, el electrodo de referencia es de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), el contraelectrodo es de grafito y el electrodo de trabajo será cada una de las muestras en estudio además de un acero 316L sin recubrimiento sumergidas en PBS (pH=7.1). La aplicación del potencial así como la medida de la corriente circulante en la celda electroquímica se realiza usando el potencióstato/galvanostato PG-TEKCORR 4.1 USB controlado por computador, del laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales (RDAI) de la Universidad del Valle. Se establece un voltaje de escaneo de 1 mV en dirección catódica y un rango usual de corriente de 10 nA, se miden 250 mV por encima y 250 mV por debajo del potencial en circuito abierto (OCP) el cual es previamente hallado para cada muestra dejando estabilizar el sistema durante el tiempo necesario. Las medidas se hacen dentro de una cámara especial para aislar el sistema del ruido electromagnético. Se obtienen diagramas de corriente en función del voltaje aplicado.

Tabla 3.1. Composición química del electrolito (PBS) usado en los ensayos electroquímicos.

| Compuest | Concentración |
|----------------------------------|---------------|
| NaCl | 8 |
| KCl | 0,2 |
| Na ₂ HPO ₄ | 0,594 |
| KH ₂ PO ₄ | 0,2 |

Referencias

- [1]. **Perez, R.** *Procesado y Optimización de Espectros Raman Mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la Identificación de Materiales Pictóricos.* s.l. : Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. 2005.
- [2]. **Reinoso, M.** *Deposito y caracterización de Películas de Carbono Amorfo con Incorporación de Silicio.* s.l. : Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires. 2004.
- [3]. **University of Cambridge.** *DoITPoMS.* [En línea] [Citado el: 21 de Noviembre de 2013.]. Disponible en [<http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/method.php>](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/raman/method.php).
- [4]. **Universidad autónoma de México.** *Laboratorio de microscopía electrónica. Apuntes de Microscopía Electrónica.* [En línea] [Citado el: 2013 de Noviembre de 21.]. Disponible en [<http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf >](http://microscopiaelectronicauami.com/sites/default/files/apuntes/uami.pdf).
- [5]. **Chantre Velasco, Diana Rocío. Posada Parra, Jorge Iván.** *Elaboración y caracterización de recubrimientos compuestos nanoestructurados del sistema Ti(C, N) empleando un blanco binario para posibles aplicaciones industriales sobre aceros m2.* Trabajo de grado (Ingenieros Físicos). Popayán : Universidad del Cauca, 2010.
- [6]. **Universidad del valle.** *Oficina de comunicaciones.* [En línea] 12 de Febrero de 2009. [Citado el: 21 de Noviembre de 2013.]. Disponible en [<http://sintesis.univalle.edu.co/2008/diciembre/microscopio.html>](http://sintesis.univalle.edu.co/2008/diciembre/microscopio.html)

- [7]. **Talledo, A.** *Tecnología de Alto Vacío. Herramienta básica para el desarrollo industrial.* Lima : Asamblea Nacional de Rectores, 2004. [Primera edición digital] Octubre de 2013. [Citado el 20 de Noviembre de 2013] Disponible en <http://guzlop-editoras.com/web_des/fis01/fisalto/pld0639.pdf>
- [8]. **Piratoba Morales, Ulises. Vera López, Enrique. Ortiz Otálora, César.** *Aspectos básicos en la interpretación de diagramas de impedancia electroquímica.* Medellín : Dyna. 2009. Vol. 77. p. 1319.
- [9]. **Mendoza Flores, Juan. Durán Romero, Rubén. Genescá Llongueras, Joan.** *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión.* México : [En línea]. Disponible en <<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>>.
- [10]. **Manhabosco, T.M. Martins, L.A.M. Tambor, S.M.** *Cell response and corrosion behavior of electrodeposited diamond-like carbon films.* Corrosion Science. 2013. Vol. 66. p. 169–176.

CAPÍTULO 4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Análisis de la Composición Química y Estructural

4.1.1 Análisis por espectroscopia raman

Figura 4.1. Espectro Raman de un recubrimiento de Ag:DLC crecido con una temperatura de sustrato igual a 50 °C y una potencia del plasma igual a 50 W.

En la figura 4.1 se muestra el espectro Raman obtenido para un recubrimiento de Ag:DLC crecido con una potencia de ignición para el plasma de 50 W y una temperatura de sustrato de 50 °C. Se puede observar que dicho espectro exhibe las características típicas de una película de DLC: un pico centrado aproximadamente a 1550 cm^{-1} correspondiente a la banda G (grafito) y otro alrededor de 1368 cm^{-1} referenciado a la banda D (amorfo) [1]. La literatura sugiere que el pico G está directamente relacionado con la presencia de enlaces de

carbono sp^2 y así mismo con el número o tamaño de estos [1,2, 3], por lo cual se podría decir que la adición de plata en la matrix de carbono favorece la grafitización de la estructura. Resultados similares se encontraron para las demás muestras.

4.1.2 Análisis mediante la técnica de SEM-EDS

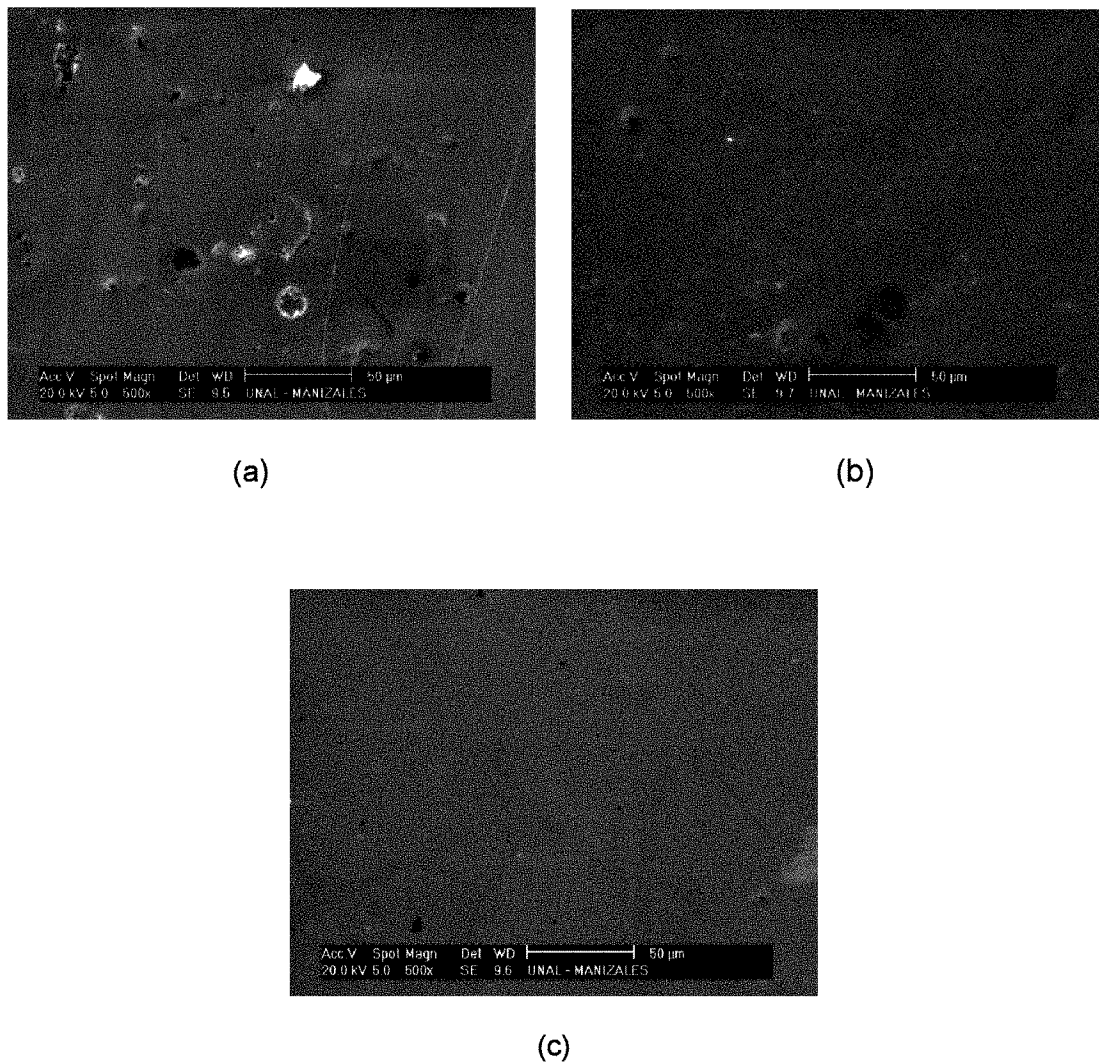
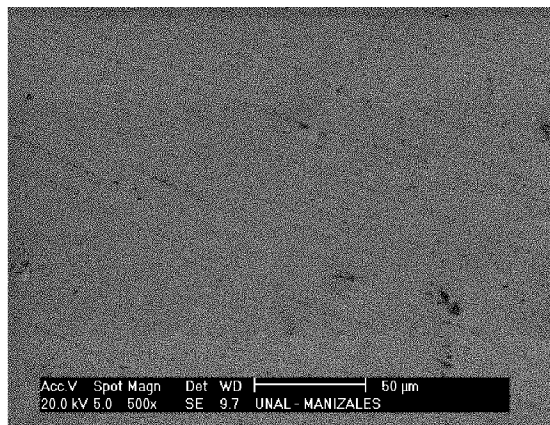
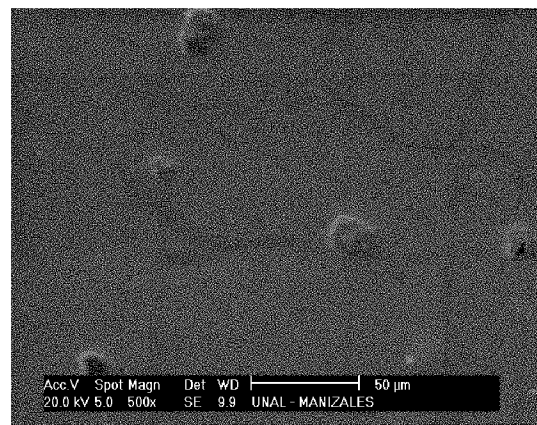


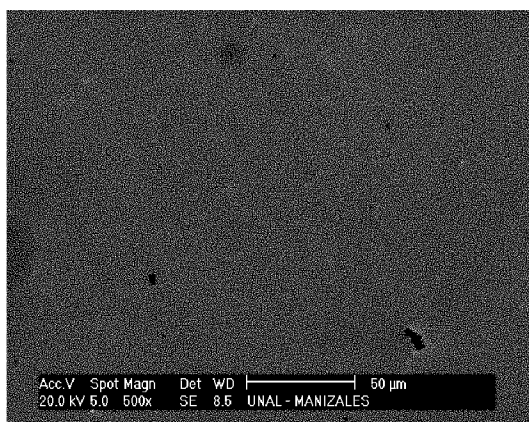
Figura 4.2. Micrografías SEM de las muestras 50T1 (a), 50T2 (b) y 50T3 (c) antes del ensayo de corrosión.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3. Micrografías SEM de las muestras 80T1 (a), 80T2 (b) y 80T3 (c) antes del ensayo de corrosión.

Como se mencionó en el capítulo 3, la técnica de microscopía electrónica de barrido asistida por el espectrómetro de energía dispersiva permite conocer los elementos químicos que conforman los recubrimientos. En este caso se toman medidas en las regiones mostradas en las figuras 4.2 y 4.3 obteniéndose los datos como porcentaje en peso de carbono y plata para cada una de las muestras obtenidas (ver tabla 4.1).

Tanto para una potencia de ignición del plasma de 50 W como para 80 W se puede observar que a medida que se aumenta la temperatura del sustrato disminuye el porcentaje en peso de la plata. La concentración de plata al interior de los recubrimientos que se encontró con EDS se muestra en la tabla 4.1. Esta técnica no es la más exacta para análisis de materiales con base en el carbón, sin embargo los valores obtenidos pueden ser considerados como un estimativo.

Tabla 4.1. Caracterización EDS para las muestras depositadas con potencia del plasma igual a 50 W presentadas en la figura 4.2.

| Muestra | | Ag (% en peso) | C (% en peso) |
|-------------------|---------|---------------------------|--------------------------|
| P=50 W | T=50°C | 10,64 | 4,58 |
| | T=100°C | 7,66 | 4,44 |
| | T=150°C | 3,95 | 3,58 |
| P=80 W | T=50°C | 2,78 | 4,21 |
| | T=100°C | 2,09 | 4,06 |
| | T=150°C | 1,05 | 3,03 |

A pesar de que el blanco utilizado para el crecimiento de los recubrimientos posee un dopaje del 10% de plata la cantidad del dopante fue reducida por un orden de magnitud de 10.64% al 1 al variar los parámetros. Una posible explicación para este efecto sería que los átomos de plata hacen un re-sputtering sobre el sustrato sobre el cual crece el recubrimiento debido a la alta energía promedio del plasma por el aumento de la potencia. Para la concentración de carbono no es este el caso, pues se puede observar una baja variación de la concentración de este elemento en el recubrimiento, independientemente del porcentaje de carbono

presente en las películas. También se plantea que un aumento en la temperatura de sustrato y potencia de plasma favorecen los enlaces de Carbono haciéndolos más fuertes y generando una estructura más compacta que dificultará la incorporación de plata en su matrix.

4.2 Análisis Morfológico

4.2.1 Análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM)

Mediante esta técnica se logra calcular el tamaño de grano de los recubrimientos obtenidos. Para este análisis fueron obtenidas imágenes en un área de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ y $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

En la figura 4.4 se muestran las imágenes 2D y 3D para tres de los sistemas estudiados donde se puede observar que a mayor temperatura y mayor potencia se presenta una mayor uniformidad en la superficie, pero este comportamiento también puede variar según la morfología inicial de la superficie del sustrato. Se plantea que un aumento en la temperatura del sustrato favorece la adhesión y organización de las partículas sobre su superficie disminuyendo la probabilidad de que se formen aglomeraciones y por tanto generando un recubrimiento más uniforme y con poca rugosidad; sin embargo, como se observó en el análisis mediante EDS la cantidad de plata disminuye con el aumento de la temperatura, es decir que la superficie va a estar mayoritariamente compuesta de carbono lo cual algunos autores lo relacionan con la baja afinidad química de la plata con el carbono, así como la diferencia en sus coeficientes de expansión térmica [4]. Estos resultados son similares a los de la literatura, donde se ha mostrado que la incorporación de Ag en las películas de Ag:DLC juega un papel importante en las características morfológicas de la superficie. De acuerdo a la literatura [59,60], recubrimientos de DLC dopadas con plata aumentan la rugosidad cuando la concentración de esta última aumenta.

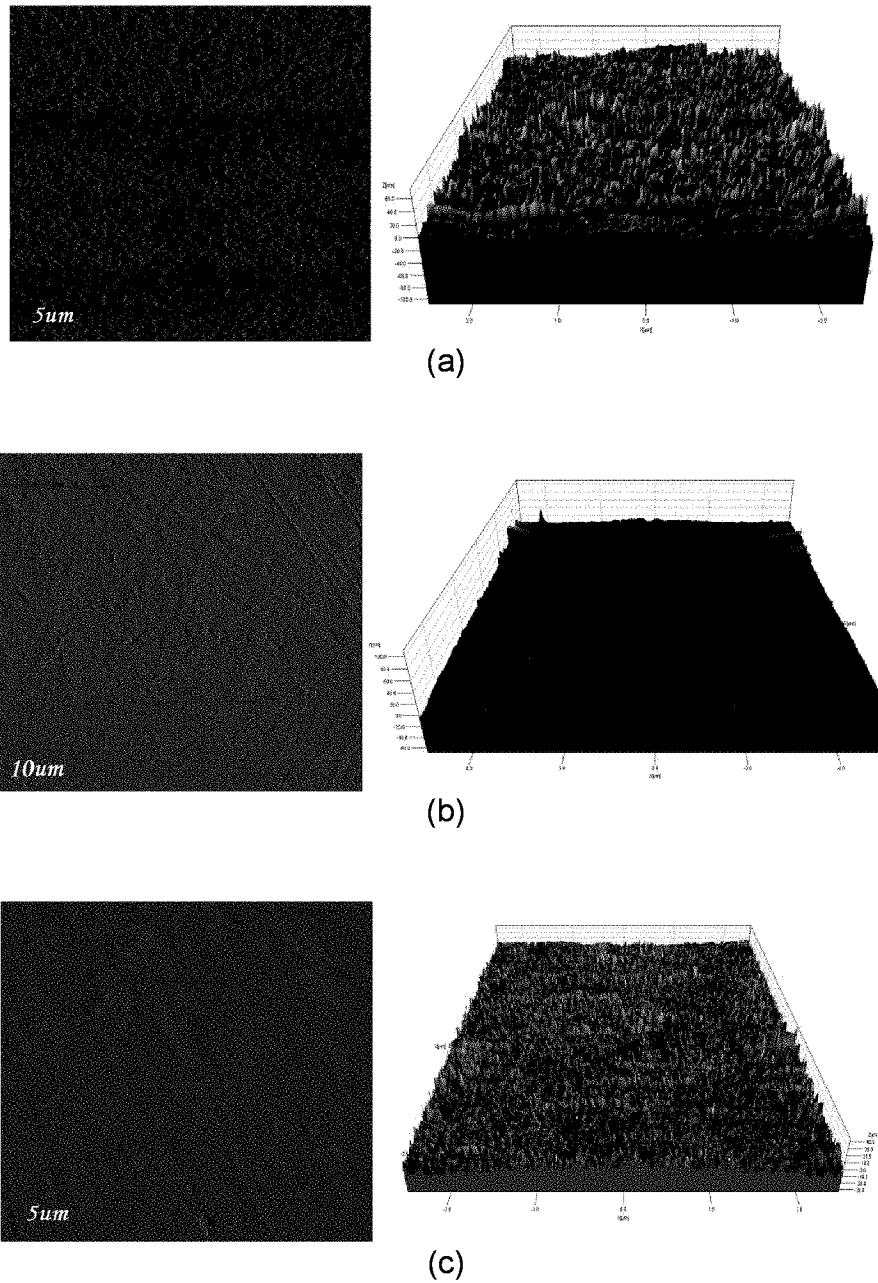


Figura 4.4. Imágenes obtenidas a partir de AFM para los recubrimientos depositados con $P=50\text{ W}$: $T=50\text{ °C}$ (a), $T=150\text{ °C}$ (b) y con $P=80\text{ W}$, $T=150\text{ °C}$ (c).

En la imagen 4.4. también se observan trazos bastante marcados los cuales pueden ser debidos al pulido del acero, además de sugerirnos un espesor muy

delgado para la capa ya que mediante el método de sputtering, las películas de un espesor muy pequeño tienden a reproducir la morfología del sustrato.

Para la obtención de los tamaños de grano se hace necesario el uso de software especializado. En la tabla 4.2 se muestran los datos obtenidos para las muestras analizadas; se puede observar que a mayor potencia del plasma y mayor temperatura de sustrato disminuye el tamaño de grano promedio de la superficie de los recubrimientos lo cual apoya los análisis realizados hasta ahora.

Tabla 4.2. Tamaños de grano obtenidos a partir de la técnica de AFM.

| Potencia (W) | Temperatura (°C) | Tamaño de Grano (nm) |
|--------------|------------------|----------------------|
| 50 | 50 | 90 |
| 50 | 150 | 55 |
| 80 | 150 | 34 |

4.3 Análisis de las Propiedades Tribológicas

4.3.1. Ensayo pin on disk

Por medio del ensayo pin on disk, se pudo determinar la incidencia que tiene el porcentaje de plata en el coeficiente de fricción y en el coeficiente de desgaste de los recubrimientos obtenidos previamente. Para ello, como se describió en el capítulo 3, se empleó un tribómetro Csem, con una contraprobeta de alúmina de 6 mm de diámetro a 1 N de carga.

La figura 4.5 presenta la variación del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento para tres de los recubrimientos crecidos sobre acero 316L. En cada una de las gráficas se observan algunas zonas importantes durante el proceso de desgaste; la primera zona muestra un incremento súbito del coeficiente de fricción debido al contacto inicial del pin y la probeta, en la región

intermedia se muestra una leve estabilidad del coeficiente debido a un asentamiento que se produce por la disminución de la rugosidad inicial de la superficie, y en la última región se estabiliza el coeficiente de fricción [5] mostrando un valor de 0,9233, 0,9866 y 0,9016 para las muestras 50T1, 50T2 y 50T3 respectivamente.

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.5. Gráficas del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para el acero 316L (a) y para los recubrimientos de Ag:DLC 50T1 (b), 50T2 (c) y 50T3 (d).

(a)

(b)

(c)

Figura 4.6. Gráficas del coeficiente de rozamiento en función de la distancia recorrida para los recubrimientos de Ag:DLC 80T1 (a), 80T2 (b) y 80T3 (c).

En la tabla 4.3 se muestran los valores de coeficiente de fricción en función de la temperatura del sustrato y del porcentaje de plata presente en las películas, obteniéndose el menor valor (0,8945) para la muestra 80T3. Con base en los análisis realizados mediante AFM y publicaciones anteriores [5,7], se puede afirmar que al disminuir el porcentaje de plata y con ello la rugosidad de la superficie se tendrá una disminución en el coeficiente de fricción. Esto se logra con un aumento en la temperatura del sustrato. Los recubrimientos depositados con una temperatura igual a 100 °C muestran un comportamiento fuera de la tendencia, que como se verá más adelante afecta también su comportamiento

anticorrosivo. Los valores del coeficiente de fricción de los recubrimientos de Ag:DLC y la curvas características de los mismos, demuestran que el comportamiento tribológico es comparable con los reportados en trabajos previos [6], donde se presentan coeficientes de fricción altos debidos a la adición de metales en el DLC.

Tabla 4.3. Valor del coeficiente de fricción para los recubrimientos en función del porcentaje de plata.

| Muestra | Ag (% en peso) | Coeficiente de fricción (μ) |
|-------------------|-----------------------|---|
| Acero 316L | --- | 0,9286 |
| 50T1 | 10,64 | 0,9233 |
| 50T2 | 7,66 | 0,9866 |
| 50T3 | 3,95 | 0,9016 |
| 80T1 | 2,78 | 0,9091 |
| 80T2 | 2,09 | 0,9189 |
| 80T3 | 1,05 | 0,8945 |

4.3.2. Análisis del coeficiente de desgaste

En la figura 4.7 se muestran las gráficas más representativas de profundidad de desgaste, obtenidas después del ensayo pin on disk para las muestras con potencia de plasma igual a 50 W y variación de temperatura. Se pueden observar pistas de desgaste no uniformes, lo cual puede ser debido a una baja dureza del material [7].

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.7. Grafica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para el acero 316L (a) y los recubrimientos crecidos a 50 W (b-d)

Se calculó la profundidad de desgaste para cada película tomando las profundidades asociadas con las ubicaciones máximas por debajo de la línea de referencia (0.00) para cada muestra. Luego, para calcular el coeficiente de desgaste K, se usó la ecuación:

$$K = \frac{V}{Wd} \quad (4.1)$$

donde V es el volumen de desgaste, W es la carga normal aplicada y d es la longitud del camino recorrido por el par tribológico en el ensayo. Existe un

argumento físico claro en el que Holm se basó para hacer válida esta relación y es el siguiente: “El material removido o desgastado se divide entre la energía mecánica necesaria para generar el contacto y producir el desgaste”. La energía utilizada para tal motivo puede describirse como el producto de la carga normal, la velocidad y el tiempo en que se aplica la carga, que es lo mismo que el producto de la carga y la distancia que aparece en la ecuación. Esta relación hace que se puedan comparar y utilizar datos experimentales producidos en diferentes condiciones de contacto [7].

(a)

(b)

(c)

Figura 4.8. Gráfica de la profundidad de desgaste en función de la distancia recorrida para las muestras 50T1 (a), 50T2 (b) y 50T3 (c)

En la tabla 4.4 se puede observar que al igual que el coeficiente de fricción, el coeficiente de desgaste disminuye al aumentar la temperatura de sustrato usada en la deposición de los recubrimientos. Una posible explicación de este hecho radica en que al haber mayor cantidad de partículas de plata en la superficie del recubrimiento, éstas pueden contribuir al desgaste del material. De nuevo, la muestra depositada a 100 °C presenta un comportamiento fuera de la tendencia.

Tabla 4.4. Coeficiente de desgaste de las muestras en estudio bajo deslizamiento en seco con carga igual a 1 N.

| Muestra | Ag (% en peso) | Coefficiente de desgaste $\times 10^{-8}$ (m^3/Nm) |
|------------|----------------|--|
| Acero 316L | ---- | 1,53 |
| 50T1 | 10,64 | 1,44 |
| 50T2 | 7,66 | 26,0 |
| 50T3 | 3,95 | 0,39 |
| 80T1 | 2,78 | 0,78 |
| 80T2 | 2,09 | 0,69 |
| 80T3 | 1,05 | 0,25 |

4.4 Análisis de las Propiedades Electroquímicas

4.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Mediante la técnica de EIS es posible conocer el comportamiento electroquímico de los recubrimientos estudiados. De los diagramas de Nyquist mostrados en la figura 4.9 se tiene que a bajas frecuencias la impedancia es puramente resistiva y el corte con el eje 'x' está relacionado con la resistencia del electrolito, mientras que a altas frecuencias dicho corte me proporciona el valor de la impedancia total del sistema incluida la resistencia de la solución y la resistencia a la corrosión. La

literatura propone que los semicírculos de las gráficas representan una reacción electroquímica controlada por transferencia de carga y que el hecho de que no se encuentren totalmente cerrados hasta el corte con el eje 'x' no representa ningún problema en el análisis de los resultados puesto que se puede extrapolar la gráfica para obtener el valor buscado [8]. De lo anterior podemos inferir que al aumentar la amplitud del arco se tendrá una mayor resistencia a la corrosión, con lo cual las muestras 50T3, 80T1 y 80T3 son las mejores candidatas como barrera de prevención contra la corrosión, por ahora.

(a)

(b)

Figura 4.9. Diagramas de Nyquist obtenidos para los recubrimientos de Ag:C depositados a diferentes temperaturas con una potencia de 50W (a) y 80W (b), inmersos en la solución PBS durante una hora.

A diferencia de los gráficos de Nyquist, los diagramas de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS debido a que en este último las frecuencias se identifican claramente y nos permite describir los fenómenos que ocurren en la interface electrodo-electrolito. De las figuras 4.10 (a) y 4.10 (b) se tiene que el valor más alto en el eje 'y', que se presenta a bajas frecuencias, corresponde a la impedancia total del sistema y que el valor más bajo, a altas frecuencias, representa la resistencia de la solución. Se puede observar que el valor de la resistencia de la solución se mantiene muy cercano para todas las muestras tanto con potencia de plasma igual 50 W como con 80 W, lo que era de esperarse

debido a que se usó el mismo electrolito para todos los ensayos. Por otro lado, se puede notar que hay un aumento significativo de la resistencia total del sistema para las muestras 50T3, 80T1 y 80T3 en comparación con la resistencia del acero sin recubrimiento.

En las figuras 4.10 (b) y 4.10 (d) se puede observar el comportamiento del ángulo de fase con respecto a la frecuencia donde se pone en evidencia la presencia de una sola constante de tiempo a bajas frecuencias para para cada una de las muestras, lo cual indica que en este rango ocurre el proceso de transferencia de carga. Para las muestras con recubrimiento se presentan una o dos constantes de tiempo más en medias y altas frecuencias que se pueden interpretar como la presencia de defectos permeables: ausencia de capa o poros donde el sustrato fue expuesto al electrolito [9].

Como ya se había mencionado en capítulos anteriores, los fenómenos presentados en los diagramas de Bode y de Nyquist también pueden ser descritos mediante el uso de circuitos equivalentes donde [9] cada pico en el diagrama de fase (gráfica ángulo de fase vs. Frecuencia) está asociado a una constante de tiempo RC; los circuitos diseñados y los resultados más importantes obtenidos en la simulación con el software Echem Analyst se presentan en la figura 4.11 y en la tabla 4.5 respectivamente.

Se puede observar primeramente que el diagrama de fase para el acero sin recubrir tiene un solo máximo o constante de tiempo alrededor de 0.53 Hz. A pesar de que esto su curva de fase y la impedancia electroquímica fueron modeladas usando un circuito equivalente con dos constantes de tiempo como el que se muestra en la figura 4.11(a). Aquí se muestra una representación esquemática de la interfase acero-electrolito correspondiente. Este comportamiento es una indicación de la presencia de una capa delgada pasiva no ideal de óxido de Hierro y Cromo natural propia de los aceros inoxidable como el 316L, pero con presencia de algunos canales o poros permeables por los cuales el electrolito es conducido a través del recubrimiento.

(a)

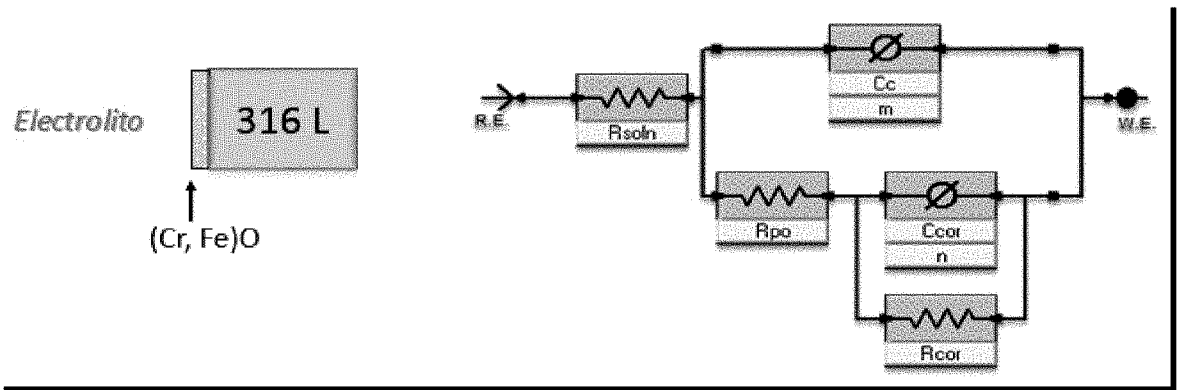
(b)

(c)

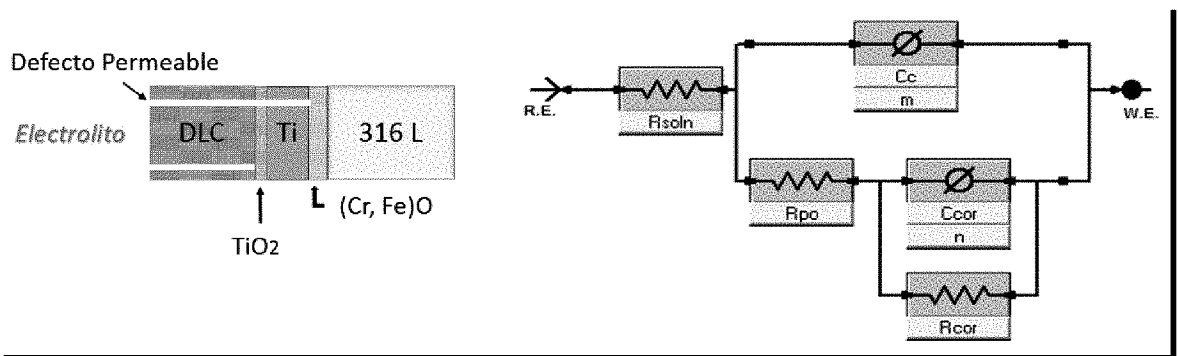
(d)

Figura 4.10. Gráficas de Bode obtenidos para los recubrimientos de Ag:C depositados a diferentes temperaturas con una potencia de 50 W (a, b) y 80 W (c, d) , inmersos en la solución PBS durante una hora.

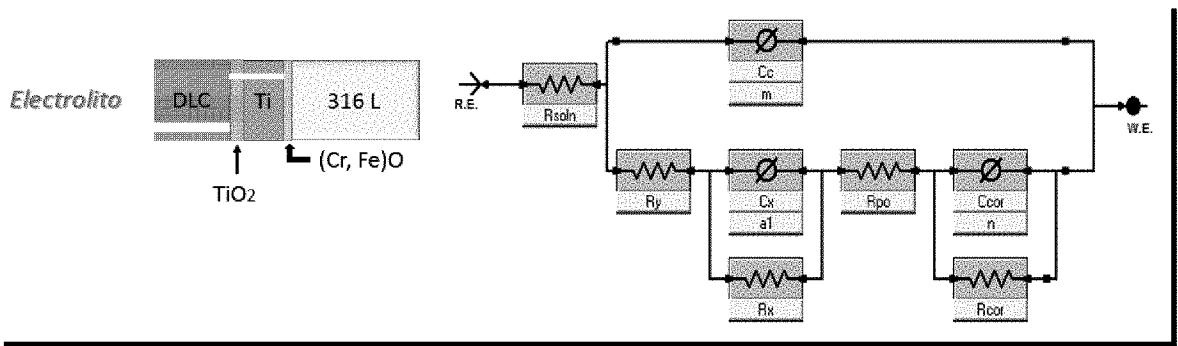
El circuito equivalente obtenido para el comportamiento electroquímico del acero contiene la resistencia del electrolito R_{soln} ; R_{po} y C_c es la resistencia del flujo de carga a través de los poros y la capacitancia de la capa pasiva de óxido y C_{cor} y R_{cor} toma en consideración el proceso de corrosión que se produce en la interfase acero-electrolito en el interior de los poros es decir la capacitancia de la doble capa en la interfase electrodo-solución en los poros y una resistencia a la transferencia de carga debidas a estas reacciones farádicas.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Representaciones esquemáticas y circuitos equivalentes utilizados para el análisis de los espectros de EIS correspondientes a: Acero sin recubrimiento (a), espectros con dos constantes de tiempo (b), espectros con tres constantes de tiempo (c).

Para la modelación, las capacitancias fueron sustituidas por elementos de fase constante (CPE), para tomar en cuenta el comportamiento no ideal de la interfase recubrimiento-electrolito atribuido a rugosidades de la superficie, o disolución inhomogénea.

El circuito de la figura 4.11 (b) es uno de los CEE más usados y al cual se ajustan muchos datos experimentales de EIS. Recientemente ha sido aplicado a la evaluación de interfaces metalelectrolito o metal con recubrimiento duro-electrolito [11]. En este circuito se presenta un R_{soln} correspondiente a la solución del electrolito, en el cual la migración de iones presenta un comportamiento óhmico; C_c representa el comportamiento capacitivo -no ideal- del recubrimiento que aísla algunas cargas del electrolito de aquellas inducidas en el electrodo metálico; R_{po} es la resistencia de poro, y el último lazo paralelo RC corresponde a la interface formada por electrolito que entra en contacto con el metal, así que R_{cor} nos proporciona el valor de la resistencia de polarización o resistencia a la transferencia de carga mientras que C_{cor} viene siendo la capacitancia de doble capa eléctrica; los elementos restantes representan los defectos o poros del recubrimiento a través de los cuales el electrolito entra en contacto con el metal. Para el circuito de la figura 4.11(c) se tiene de izquierda a derecha: una primera resistencia (R_{soln}) asociada a la resistencia del electrolito, esta es hallada a altas frecuencias alrededor de 10^5 Hz; luego a frecuencias intermedias podemos encontrar otros elementos tales como R_{po} , un CPE y una resistencia que están asociados a la zona de transición interfacial recubrimiento-intercapas que constituyen el sistema; en dominio de bajas frecuencias normalmente se encuentra el proceso de transferencia de carga en combinación con el proceso de transferencia de masa, esto corresponde a la última R y al CPE que se encuentran en serie con su respectiva resistencia de poros, estos elementos están ubicados en la zona interfacial correspondiente al electrolito y el acero [12]. En los tres casos se usan elementos de fase constante (CPE) en vez de capacitores, lo que algunos autores han atribuido a la presencia de rugosidades o a superficies heterogéneas [11], siendo estas últimas

las de esperarse en los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de sputtering. Los valores de n , m y a_1 son factores sin explicación física que determinan que determinan el comportamiento de los CPE, siendo igual a cero para un comportamiento resistivo y tomando el valor igual a 1 para un comportamiento capacitivo ideal. A modo de ilustración, se presenta la figura 4.12, donde se observa el ajuste o fiteo realizado para la muestra 50T1 usando el segundo circuito equivalente.

En la tabla 4.5 se puede observar que para las muestras 50T1, 50T2 y 80T2 se obtuvieron valores de resistencia a la polarización (R_{cor}) menores que el valor registrado para el acero 316L sin recubrimiento, tal como se percibió en los diagramas de Nyquist y de Bode. Causa de esto puede ser el contacto directo entre el electrolito y el sustrato a través de la capa de Titanio y los poros microscópicos pues la reacción electroquímica hace que el recubrimiento sufra cambios superficiales permitiendo la entrada de material activo en las grietas del mismo y de este modo empobreciendo su acción frente a la corrosión [13]. Por otra parte se presentan resistencias a la polarización mayores para las muestras 50T3, 80T1 y 80T3 que según lo estudiado hasta ahora estaría relacionado con una buena calidad (superficie, morfología y estructura) del recubrimiento en comparación con las demás muestras.

Figura 4.12. Datos experimentales y ajuste teórico de las curvas de fase y de impedancia obtenidos para la muestra 50T1 usando el software Gamry Echem Analyst.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos del ajuste mediante CEE para cada una de las muestras en estudio.

| Muestra | R_{sol} n (Ωcm^{-2}) | R_{po} (Ωcm^{-2}) | R_{cor} ($\text{K}\Omega\text{cm}^{-2}$) | C_{cor} $\times 10^{-6}$ ($\text{S}^{-1}\text{s}^{-1}\text{a}$) | n | C_c $\times 10^{-6}$ ($\text{S}^{-1}\text{s}^{-1}\text{a}$) | m | R_x (Ωcm^{-2}) | R_y ($\text{K}\Omega\text{cm}^{-2}$) | C_x $\times 10^{-6}$ ($\text{S}^{-1}\text{s}^{-1}\text{a}$) | a_1 |
|-------------------|--|--|---|---|------------|---|------------|-------------------------------------|---|---|------------|
| Acero 316L | 93,78 | 144 | 34,09 | 86,9 | 0,793 1 | 64,19 | 0,784 3 | -- | -- | -- | -- |
| 50T1 | 95,08 | 780,4 0 | 8,85 | 80,80 | 0,765 0 | 44,40 | 0,753 0 | -- | -- | -- | -- |
| 50T2 | 90,95 | 237,4 0 | 1,11 | 18,95 | 0,767 1 | 2,42 | 0,845 0 | 257,9 | 18,79 | 31,6 | 0,720 9 |
| 50T3 | 93,70 | 0,014 | 33,79 | 60,69 | 0,745 2 | 1,79 | 0,884 4 | 600,2 | 3,63 | 25,1 | 0,649 7 |
| 80T1 | 91,77 | 97,21 | 42,87 | 60,68 | 0,617 0 | 1,35 | 0,878 2 | -- | -- | -- | -- |
| 80T2 | 93,34 | 366,9 0 | 2,510 | 27,03 | 0,714 9 | 1,02 | 0,8911 | 0,015 | 17,40 | 88,1 | 0,702 0 |
| 80T3 | 83,86 | 3,22 | 53,91 | 40,58 | 0,543 6 | 12,36 | 0,672 8 | 1605 | 16,99 | 55,9 | 0,945 6 |

En la figura 4.13 se puede observar los valores de la resistencia a la polarización (suma de todas las resistencia presentes en cada circuito) para los diferentes recubrimientos. La figura muestra que la resistencia a la polarización es sensible a los parámetros de crecimiento obteniéndose un incremento con el aumento en la potencia y temperatura, así, de acuerdo a la ecuación anterior se puede decir que el índice de porosidad disminuye sistemáticamente con la potencia y temperatura. Se puede concluir también que la resistencia a la polarización es sensible al contenido de plata ya que esta depende de los parámetros de crecimiento. De acuerdo a la tabla 4.4, una concentración de plata por debajo de 7.66 % en peso promueve una baja densidad de poros en los recubrimiento de Ag:DLC.

Finalmente mencionar que el valor obtenido de la resistencia a la polarización para el recubrimiento crecido a 80 W y T:100 °C no tiene una obvia explicación.

Figura 13. Resistencias a la polarización obtenidas usando CE a partir de EIS.

4.4.2. Polarización potenciodinámica o análisis Tafel

Figura 4.11. Curvas de polarización obtenidas para las muestras inmersas en solución PBS. La velocidad de escaneo fue de 1 mV/s.

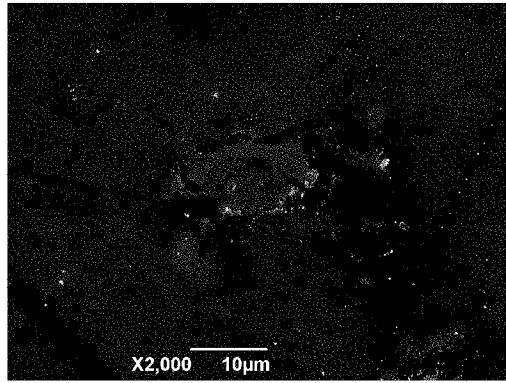
Tabla 4.10. Parámetros electroquímicos obtenidos con el software para las curvas de polarización de la figura 4.11.

| Muestra | E_{corr} (V) | b_a $\times 10^{-2}$ (V/dec) | b_c $\times 10^{-2}$ (V/dec) | I_{corr} $\times 10^{-7}$ (A/cm ²) | R_p (K Ω /cm ²) |
|-------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| Acero 316L | 0,108 | 1,59E-02 | 1,86E-02 | 1,050 | 35,467 |
| 50T1 | -0,002 | 1,01E-01 | 5,76E-03 | 1,542 | 15,344 |
| 50T2 | -0,171 | 4,71E-02 | 1,50E-02 | 1,065 | 46,380 |
| 50T3 | 0,136 | 8,12E-02 | 2,20E-02 | 0,935 | 80,271 |
| 80T1 | 0,171 | 9,68E-02 | 2,18E-02 | 0,645 | 119,554 |
| 80T2 | -0,138 | 2,52E-02 | 2,90E-02 | 1,156 | 50,595 |
| 80T3 | 0,222 | 2,96E-02 | 1,54E-02 | 0,818 | 53,842 |

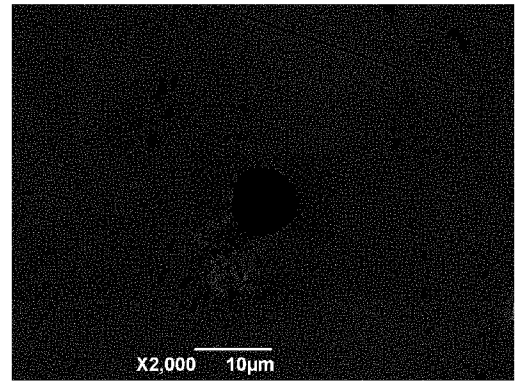
A partir de las pendientes anódicas y catódicas de las curvas Tafel se obtuvieron los parámetros electroquímicos que se pueden observar en la tabla 4.10. De ahí, se tiene que las muestras 50T3, 80T1 y 80T3 poseen los valores más positivos de potencial de corrosión, lo cual supone una corrosión localizada menos probable [14]; además, muestran mayor resistencia a la corrosión frente al electrolito utilizado, pues presentan menores valores de corriente de corrosión con respecto al acero. Estos recubrimientos presentan la mejor morfología superficial observada en el SEM y el mayor valor de resistencia a la polarización encontrado por EIS.

Los valores de los parámetros electroquímicos para las capas 50T1, 50T2 y 80T2 están en correspondencia con lo encontrado por EIS, presentando una menor resistencia a la polarización (R_p) que el acero sin recubrimiento.

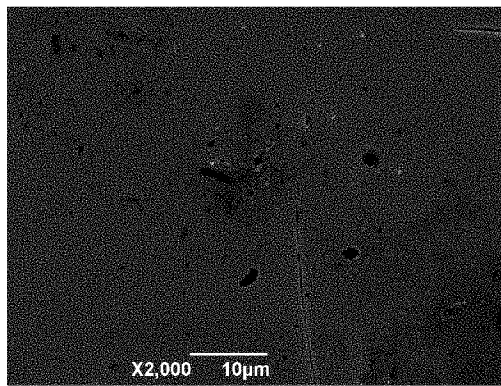
4.4.3. Análisis SEM después del ensayo de corrosión



(a)

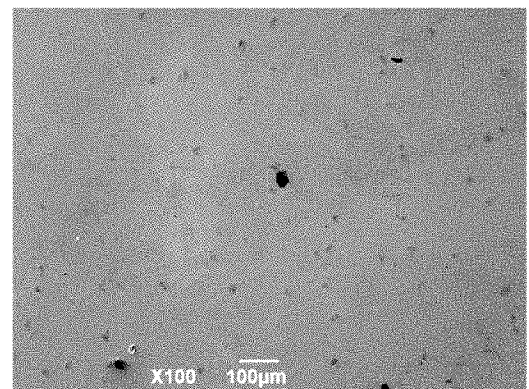
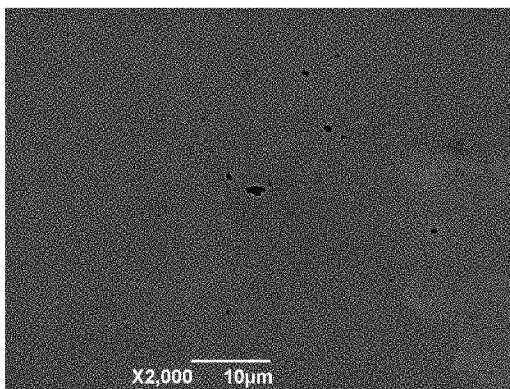


(b)



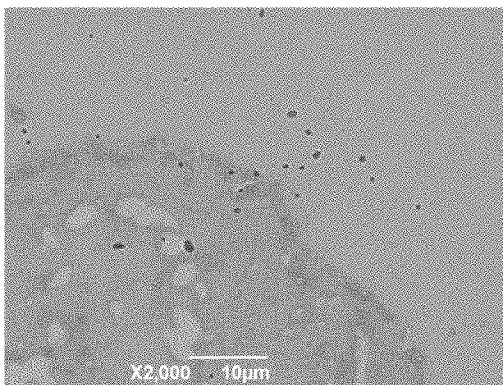
(c)

Figura 4.12. Micrografías SEM de las probetas 50T1 (a), 50T2 (b) y 50T3 (c) después del ensayo de corrosión.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.13. Micrografías SEM de las probetas 80T1 (a), 80T2 (b) y 80T3 (c) después del ensayo de corrosión.

Después de los ensayos electroquímicos por polarización potenciodinámica se inspeccionó la morfología y las características de cada recubrimiento por ataque corrosivo usando SEM, los resultados se muestran en la figura 4.12 y 4.13. Se puede observar que las muestras 50T1 y 50T2 y 80T2 presentan zonas oscuras de degradación con posibles delaminación y ataques localizados en su superficie como una demostración de la baja resistencia a la corrosión frente al electrolito debido a la penetración de iones y agua, confirmando los resultados de EIS. Los otros recubrimientos presentan una mejor estabilidad electroquímica frente al ensayo pues ninguna delaminación se pudo observar en su superficie. Se observa que para la muestra 50T1, la corrosión es por placas y se presenta una gran degradación del recubrimiento. La muestra 80T1 muestra rastros pronunciados de residuos del electrolito sobre su superficie sin ataques localizados y delaminación. Esto claramente indica que recubrimientos crecidos a alta potencia y temperatura, y con una baja concentración de plata en el recubrimiento favorece la resistencia a la corrosión.

4.5 Comparación con resultados de la literatura

El principal punto de interés es la confrontación de los experimentos in vitro con las observaciones in vivo e in vitro, especialmente lo relacionado a los diferentes parámetros que definen el comportamiento corrosivo de los materiales estudiados.

La tabla 4.11 contiene los datos de diferentes investigaciones publicadas sobre corrosión de acero 316L, DLC y aleaciones de DLC relativas a aplicaciones en biomateriales. Esta recopilación cubre tanto la influencia de la composición del material como la influencia del método experimental.

La recolección de los datos demuestra la variabilidad de los resultados debido a las diferentes condiciones experimentales: A pesar de esto, se puede observar que los valores de corriente de corrosión, potencial de corrosión, y resistencia a la corrosión muestra valores aceptables dentro de los rangos presentados en los reportes bibliográficos. Con el fin de determinar la viabilidad de los recubrimientos obtenidos en este trabajo como recubrimientos biocompatibles se hacen necesarios estudios complementarios.

Cabe resaltar que en la literatura no se presentan estudios relacionados al comportamiento anticorrosivo de películas delgadas de Ag:DLC

Tabla 4.11. Colección de varios datos publicados concernientes a caracterización electroquímica de acero 316L, recubrimientos de DLC puro y de DLC con dopantes.

| Referencia | Material estudiado | Método de deposición | Parámetros de deposición | Area expuesta cm ² | Electrolito | Rango de frecuencia | Amplitud mV | R _{ct} Ω/cm ² | Velocidad de escaneo V/s | E _{corr} V | I _{corr} A/cm ² | V _{corr} mMPY | R _{pol} Ω/cm ² |
|------------|-------------------------|---|---|-------------------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------|--|--------------------------|------------------------|--|---------------------------|--|
| [16] | SS 316L tipo médico | Placas | 1cm×1cm×0.7cm | 1.0 | Solución de Hank | --- | --- | --- | 0.3×10 ⁻³ | -0.3 aprox. | >10 ⁻⁶ | --- | --- |
| [17] | SS 316L Ti - 6Al- 4V | Discos pulidos | Diámetro = 14 mm. Altura = 4mm. | --- | Solución de Hank | --- | --- | --- | --- | 0.28 1.9 | 10 ⁻⁵ 10 ⁻⁶ | 170.0 7.0 | --- |
| [9] | SS 316L a-C coating | DC magnetron sputtering | P = 250 W P _a = 20 mTorr t = 450 s. | 0.15 | 0.89% NaCl | 10 kHz - 1 mHz | 10 | 335.3 ×10 ³ 59.73 ×10 ³ | 0.16×10 ⁻³ | -0.263 -0.195 | 4.05 ×10 ⁻⁷ 1.81 ×10 ⁻⁸ | --- | 1.29 ×10 ⁵ 1.69 ×10 ⁵ |
| [18] | DLC+Pt(6%) coating | magnetron sputtering | Ar, C ₆ H ₁₂ P = 10 ⁻³ Torr T = 300–320 K. | --- | 0.5M H ₂ SO ₄ | 200 kHz -20 Hz | --- | 10 ³ | 0.005 - 0.1 | --- | --- | --- | --- |
| [19] | DLC+Si(20%) coating | Bi-polar type plasma based ion implantation and deposition (PBII&D) | Tetrametilsilano (Si(CH ₃) ₄ , TMS) y tolueno Voltajes de pulso: +2.0 y -5.0 kV. Frecuencia de pulso: 4 kHz. | --- | 0.05M NaCl | --- | --- | >>10 ³ | 0.01 | -1.0 | 2.1×10 ⁻⁸ | --- | --- |
| [20] | DLC+Si (3.6 at.%) | Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) | TMS, acetileno (C ₂ H ₂) y Ar. RF= 13.56 Mhz Voltaje bias = 50 V | 0.12 | 2M HCl | 10 MHz - 100 mHz | 20 | 1.15 ×10 ⁶ | 1.6×10 ⁻³ | --- | ~10 ⁻⁸ | --- | --- |
| [21] | DLC | RF planar PECVD | 2:1 C ₂ H ₂ /Ar. Presión: 2-10m Torr. t = 300 s. Voltajes bias: ~350 V. | --- | 2M HCl | 10 MHz - 100 mHz | 20 | 28 ×10 ³ | 1.6×10 ⁻³ | --- | --- | --- | --- |
| [22] | DLC-coated CoCrMo | Filtered cathodic vacuum arc technique | --- | --- | Bovine calf serum. | --- | --- | --- | 0.1 | 0.4 0.25 | 1.2×10 ⁻⁴ 1.58 ×10 ⁻⁴ | --- | --- |

| | | (FCVA) | | | 0.9% NaCl. | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|------------------------|---|--|------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|--------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| [23] | Carbon implanted | Plasma immersion ion implantation | Metano e hidrógeno. Presión=2.4 x10 ⁻⁶ mbar. t = 1 hora | | | | | | | | | | | |
| | Carbon implanted + DLC | Plasma immersion ion implantation + PECVD | 90% metano y 10% hidrógeno Presión=1.4 x10 ⁻⁴ mbar. P = 50W t = 1 hora | ---- | Solución de Hank | 100 kHz - 10mHz. | 10 | 3.55x10 ⁶ | 1x10 ⁻³ | -0.248 | 0.085x10 ⁻⁶ | 3.31x10 ⁵ | | |
| [24] | AZ31 | | | | | | | | | | | | | |
| | DLC/AZ31 | | CH ₄ Voltaje bias = -100V T=100°C | --- | 3.5 wt.% NaCl | --- | --- | --- | 1x10 ⁻³ | -1.556 | 1.715x10 ⁻⁵ | | | |
| | DLC/Cr/AZ31 | | Ar, CH ₄ Voltaje bias = -100V T _{Cr} = 50°C T _{DLC} = 100°C | | | | | | | -1.462 | 7.323x10 ⁻⁵ | --- | --- | |
| Resultados obtenidos en este trabajo | Acero 316L | Probetas con diámetro= 1.3 cm | | | | | | 28,09x10 ³ | | | 0,108 | 39,69x10 ⁻⁹ | 23.59 | 93,827x10 ³ |
| | DLC+Ag(10%) | Magnetrons puttering RF | P _{Ar} =4x10 ⁻² mbar t=90 min. | 1.0 | Solución PBS | 100 kHz-3mHz | ±10 | | 1.0 | | | 113,05x10 ⁻⁹ | | |
| | | | P=50 T=150°C | | | | | 33,81x10 ³ | | 0,136 | | 108,37x10 ⁻⁹ | 52.98 | 66,389x10 ³ |
| | | | P=80 T=50°C | | | | | 34,29x10 ³ | | 0,171 | | 46,25x10 ⁻⁹ | 31.67 | 71,156x10 ³ |
| | | | P=80 T=150°C | | | | 29,63x10 ³ | | 0,222 | | | 72.44 | 41,188x10 ³ | |

Referencias

- [1]. **Garcia Zarco, O. Rodil S.E. Camacho López, M.A.** *Deposition of amorphous carbón-silver composites*. Thin solid films. V.518. 2009. p. 1493-1497.
- [2]. **Ferrari, A. et al.** *Interpretation of Infrared and Raman Spectra Amorphous Carbon Nitrides*. Phys Rev B. V. 67. 2003.
- [3]. **M. Reinoso.** *Depósito y Caracterización de Películas de Carbono Amorfo con Incorporación de Silicio*. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires, 2004.
- [4]. **Batory, Damian. Czerniak, Malgorzata. et al.** *Gradient titanium and silver based carbon coatings deposited on AISI 316L*. Applied surface science. V.275. 2013. p. 303-310.
- [5]. **Vivas, Z. et al.** *Comportamiento de propiedades mecánicas y químicas de bicapas de CrN/ZrN sobre acero AISI 420*. Cusco: 8° Congreso iberoamericano de ingeniería mecánica. 23-25 de Octubre de 2007. [En línea] [Citado el 12 de Enero de 2014]. Disponible en <<http://congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/15/15-30.pdf>>.
- [6]. **Gayathri, S. Kumar, N. Krishnan, R. et al.** *Tribological properties of pulsed laser deposited DLC/TM (TM=Cr, Ag,Ti and Ni) multilayers*. Tribolgy international. V. 53. 2012. p. 87-97.
- [7]. **Chantre Velasco, Diana Rocío. Posada Parra, Jorge Iván.** *Elaboración y caracterización de recubrimientos compuestos nanoestructurados del sistema Ti(C, N) empleando un blanco binario para posibles aplicaciones industriales sobre aceros m2*. Trabajo de grado (Ingenieros Físicos). Popayán : Universidad del Cauca, 2010.

- [8]. **Mendoza Flores, Juan. Durán Romero , Rubén. Genescá Llongueras, Joan.** *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*. México. [En línea]. Disponible en <<http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>>.
- [9]. **D. Turcio Ortega, S.E. Rodil, S. Muhl.** *Corrosion Behavior of Amorphous Carbon Deposit in 0.89% NaCl by Electrochemical Impedance spectroscopy*. *Diamond and Related Materials*. V. 18.2009. p. 1360-1368.
- [10]. **Polo, J.L. Torres, L. Cano, E. Bastidas, J.M.** *Estudio de Impedancia de la Corrosión del Acero Inoxidable 316L en las Regiones Pasiva y de Picadura*. *Revista de Metalurgia*. V. 35. 1999. p. 368-378. [Citado el 19 de Enero de 2014]. Disponible en <http://www.academia.edu/626395/Estudio_de_impedancia_de_la_corrosion_del_acero_inoxidable_AISI_316L_en_las_regiones_pasiva_y_de_picadura>.
- [11]. **Piratoba, Ulises. Mariño, Álvaro. Olaya, Jhon Jairo.** *Impedancia electroquímica-Interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes*. [En línea] 15 de Septiembre de 2009. [Citado el 01 de Febrero de 2014]. Disponible en <http://www.ciencias.unal.edu.co/unciencias/data-file/user_50/file/links%20GSNM/Impedancia%20DYNA%202010.pdf>.
- [12]. **Aperador, Willian. Delgado, Arnoldo. Vera, Enrique.** *Monitoreo mediante EIS del acero embebido en un concreto de escoria activada alcalinamente expuesto a carbonatación*. *Revista ingeniería de construcción*. V.26 No.1. [En línea] Abril de 2011. [Citado el 01 de Febrero de 2014]. Disponible en <http://www.scielo.cl/scielo.php?pid=S0718-50732011000100005&script=sci_arttext>.
- [13]. **Buitrago, Daniel Alberto y Loaiza , Juan Carlos.** *Películas delgadas de carbonitruro de titanio como barreras preventivas de corrosion para aceros*

316. Trabajo de grado (Ingenieros Físicos). Popayán: Universidad del Cauca, 2013.

- [1]. **Zhang, Xiaobo. Yuan, Guangyin. et al.** *Biocorrosion properties of as-extruded Mg-Nd-Zn-Zr alloy compared with comercial AZ31 and WE43 alloys.* Materials Letters. V. 66. 2012. p. 209-211.
- [1]. **Tesis doctorales en red. Capítulo 5: Caracterización electroquímica.** p.103-112. [En línea]. Disponible en <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6032/07CAP5.pdf;jsessionid=F40B00DE9996056F3F7FB988AD83E86D.tdx2?sequence=7>.
- [1]. **Yang, Huajuan. Yang, Ke. Zhang, Bingchun.** *Pitting corrosion resistance of La added 316L stainless.* Materials Letters V. 61, 2007, p. 1154–1157.
- [1]. **Gurappa, I.** *Characterization of different materials for corrosión resistance under simulated body fluid conditions.* Materials Characterization. V. 49. 2002. p. 73-79.
- [1]. **Pleskov, Yu. Evstefeeva, Yu. et al.** *Electrochemical behavior of amorphous carbon films: kinetic and impedance-spectroscopy studies.* Diamond and related materials. V. 8. 1999. p. 64-72.
- [1]. **Choi, J. Nakao, S. et al.** *Corrosion protection of DLC coatings on magnesium alloy.* Diamond and related materials. V. 16. 2007. p. 1361-1364.
- [1]. **Papakonstantinou, P. et al.** *Evaluation of corrosion performance of ultra-thin Si-DLC overcoats with electrochemical impedance spectroscopy.* Diamond and related materials. V. 11. 2002. p. 1124-1129.
- [1]. **Maguire, P.D. et al.** *Mechanical stability, corrosión performance and bioresponse of diamond-like carbon for metal stents and guidewires.* Diamond and related materials. V. 14. 2005. p. 1277-1288.

- [1].**Liu, Jia. Wang, Xue. Wu, B.J. et al.** *Tribocorrosion behavior of DLC-coated CoCrMo alloy in simulated biological environment.* Vacuum, V. 92. 2013. p. 39-43.
- [1].**Mohan, L. Anandan, C. William, V.K.** *Corrosion behavior of titanium alloy Beta-21S coated with diamond like carbon in Hank's solution.* Applied surface science. V. 258. 2012. p. 6331-6340.
- [2].**Wu, Guosong. et al.** *Influence of interlayers on corrosion resistance of diamond-like carbon coating on magnesium alloy.* Surface & coatings technology. V. 204. 2010. p. 2193-2196.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

5.1 Conclusiones

Mediante la técnica de Magnetron Sputtering RF se logró depositar recubrimientos de DLC con incorporación de plata a partir de un blanco de carbono dopado con plata al 10%, con variación en la temperatura de sustrato y en la potencia del plasma.

Por espectrometría Raman se pudo comprobar la estructura DLC presente en los recubrimientos depositados mediante magnetron sputtering, sobre el acero 316L.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) permitieron determinar las características morfológicas superficiales de los recubrimientos y su composición química respectivamente, así como la influencia de la temperatura y la potencia sobre el porcentaje de plata presente en ellos. Se estableció que a mayor temperatura de sustrato, se obtiene una superficie visiblemente más uniforme y menor contenido de plata en la composición de las películas delgadas en estudio.

El estudio mediante AFM permitió corroborar los resultados arrojados por el análisis SEM-EDS, ya que tal como se planteó anteriormente, la morfología superficial de los recubrimientos obtenidos se hace más uniforme y con menor tamaño de grano a medida que se aumenta la temperatura de sustrato y la potencia del plasma. Esto se vio reflejado en el comportamiento electroquímico de las muestras.

En el análisis realizado para la prueba de "pin on disk" se encontró que, aunque en pequeñas cantidades, existe una disminución del coeficiente de

fricción de los recubrimientos obtenidos con respecto al acero 316L sin recubrimiento, similar a lo encontrado en la literatura para estudios de DLC con plata incorporada. Se estableció que las mejores propiedades se presentan para las muestras con menor contenido de plata, siendo 0,8945 el menor valor encontrado para el coeficiente de fricción y $0,25 \times 10^{-8}$ m³/Nm el menor valor correspondiente al coeficiente de desgaste.

Mediante Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS), se determinó el comportamiento anticorrosivo de las películas delgadas depositadas sobre el acero 316L y la relación con los parámetros empleados en la fabricación de cada una. Se encontró que un aumento en la temperatura de sustrato y la potencia del plasma conllevan a recubrimientos con mejores propiedades electroquímicas, lo cual se ve reflejado en una mayor resistencia a la polarización; lo anterior está relacionado con la composición química y estructural, además de la morfología de los recubrimientos. Es decir que, un bajo contenido de plata conlleva a una mejor calidad en la superficie del recubrimiento, lo cual es equivalente a una buena barrera ante la corrosión para el acero 316L. Las muestras depositadas a 100 °C muestran un comportamiento fuera de la tendencia, que se atribuye a posibles fenómenos fisicoquímicos desarrollados durante el proceso de deposición de las películas, y que no son motivo de estudio del presente trabajo.

Los circuitos eléctricos equivalentes permitieron dar una explicación más detallada del proceso físico que ocurre durante el proceso de corrosión de las muestras. Se determinó que el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos en estudio, está directamente relacionado con la porosidad de los mismos y la forma en que el electrolito pasa a través de los poros hasta el sustrato.

A través de las curvas Tafel, se logró estudiar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos, expuestos a un fluido corporal simulado (PBS). Aquí, en correspondencia con los resultados obtenidos en la prueba de EIS, se

encontró que los recubrimientos depositados a mayor temperatura y mayor potencia brindan una barrera preventiva contra la corrosión al acero.

Se encontraron diferencias en el comportamiento tribológico y electroquímico de los recubrimientos de Ag:DLC depositados sobre acero 316L con respecto a la variación de los parámetros de deposición usados. En general, los mejores resultados se obtuvieron para la muestra crecida con potencia de plasma igual a 80 W y temperatura de sustrato de 150 °C.

El potencial de estos recubrimientos como material biocompatible tendrá que ser estudiado posteriormente teniendo en cuenta tanto experimentos in vivo como in vitro.

5.2 Recomendaciones y trabajos futuros

Se propone llevar a cabo convenios con distintas universidades, laboratorios e industrias tanto nacionales como extranjeras, con el fin de que se pueda hacer un mejor estudio de nuevos materiales y se pueda dar una aplicación real de los mismos.

Sería ideal que entre la deposición de la capa de adherencia y el crecimiento del recubrimiento, las muestras no sean expuestas al medio ambiente o en caso de que lo sean, no sea por demasiado tiempo. Esto con el fin de disminuir los factores que influyen en la calidad y propiedades de las películas.

Se sugiere realizar un estudio más detallado de las muestras crecidas con una temperatura de sustrato de 100 °C, ya que generaron problemas técnicos y malos comportamientos tribológicos y anticorrosivos en comparación con las demás muestras estudiadas. También se debería estudiar la reproducibilidad de todos los recubrimientos estudiados.

Se plantea realizar los ensayos de corrosión electroquímica variando el tiempo de inmersión de las muestras y el tipo de electrolito utilizado.

Para una próxima investigación, se recomienda realizar la simulación de las condiciones de transporte de la interface in vivo, con el fin de obtener una mejor comprensión de la influencia de los procesos en la degradación de biomateriales.