



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis, caracterización microestructural y resistencia a la corrosión de películas delgadas de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ producidas por el método sol-gel

Jorge Hernando Bautista Ruiz

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica
Bogotá DC, Colombia
2017

Síntesis, caracterización microestructural y resistencia a la corrosión de películas delgadas de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ producidas por el método sol-gel

Jorge Hernando Bautista Ruiz

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título
Doctor en Ingeniería - Ciencia y Tecnología de Materiales

Director:

Ph.D., Jhon Jairo Olaya Flórez

Codirector:

Ph.D., Willian Aperador Chaparro

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies

Grupo de Investigación:

Corrosión, tribología y energía

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Mecánica y Mecatrónica

Bogotá DC, Colombia

2017

A Dios, Todo Poderoso, por derramar siempre tu bendición sobre mí y mi familia. Por este nuevo reto del cual me permites salir airoso. A mi querida esposa Yolanda y a mis hijos Julián y Nathalia, por su amor, comprensión, apoyo y sobre todo: aguante!.

Agradecimientos

Un gran número de personas y entidades han colaborado en el desarrollo de este trabajo. Con el temor de olvidar alguno de los colaboradores hago manifiesto mi reconocimiento:

A la Universidad Francisco de Paula Santander, por el soporte económico durante el tiempo de Comisión de Estudios y el apoyo para el desarrollo de esta investigación.

Al personal del Grupo de Investigación Volta de la Universidad Militar Nueva Granada por la disponibilidad del laboratorio y fructuosas sugerencias durante el desarrollo de Tesis.

A Ph.D. Ing. Jhon Jairo Olaya Flórez, orientador científico de esta tesis, cuya competencia, constante apoyo, incentivo y valiosas sugerencias a lo largo de estos años permitieron la desarrollo de este trabajo.

A Ph.D. Fis. Willian Aperador, Universidad Militar Nueva Granada por su amistad, apoyo incondicional, dedicación y valiosas sugerencias.

A mis compañeros de doctorado Giovany Orozco, Claudia España, Erika Ruiz por su amistad y acertados consejos.

A mi familia por su esfuerzo, paciencia, paciencia....paciencia...dedicación y apoyo...

Resumen

Esta investigación se enfoca en la producción de recubrimientos cerámicos BixSiyOz y BixTiyOz mediante el método Sol gel, y la relación entre las propiedades microestructurales y el comportamiento ante la corrosión en el material producido cuando se aplican sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L. Se evalúa la respuesta anticorrosiva en una solución fisiológica simulada (SBF) y se contrastan los resultados con los obtenidos en acero sin recubrir. El desarrollo consistió en: la conformación de soles estables de BixSiyOz y BixTiyOz considerando el efecto de la concentración de los precursores, la naturaleza de los mismos y su concentración molar. La obtención de los recubrimientos variando los parámetros de depósito como: velocidad de extracción y número de capas aplicadas al sustrato. La caracterización electroquímica y estructural de las películas correlacionando los resultados con la variación de los parámetros de fabricación del recubrimiento, la variación de los parámetros de conformación del Sol y su desempeño como barrera anticorrosiva. Adicionalmente, se estudiaron las propiedades: mecánicas, estructurales, tribológicas y de biocompatibilidad de los recubrimientos.

Los resultados muestran que es posible depositar las películas de los dos sistemas estudiados sobre sustratos de acero inoxidable 316L. La aplicación de recubrimientos mejora las propiedades del sustrato en cuanto a la respuesta anticorrosiva. Los análisis por difracción de rayos X evidenciaron una estructura tipo silenita. El estudio de biocompatibilidad permite establecer que los recubrimientos ofrecen las condiciones óptimas para el crecimiento celular. Y las pruebas tribológicas establecen un desgaste mecánico menor en sustratos recubiertos que sin recubrir.

Palabras clave: sol-gel, película delgada, cerámicos, silenita, spin-coating, acero 316L.

Abstract

This research focuses on the production of ceramic coatings $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ and $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ by Sol gel method, and the relationship between the microstructural properties and corrosion behavior in the material produced when applied on substrates of stainless steel AISI 316L. Anticorrosive response is evaluated in a simulated physiological solution (SBF) and the results with those obtained in uncoated steel are contrasted. The development consisted of: forming stable sols $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ and considering the effect of the concentration of the precursors, the nature thereof and its molar concentration. Obtaining coatings by varying the deposition parameters as: extraction speed and number of layers applied to the substrate. The electrochemical and structural characterization of the films by correlating the results with the variation of manufacturing parameters of the coating, the variation of the parameters forming the Sol and its performance as a barrier anticorrosiva. In addition, properties were studied: mechanical, structural, tribological and biocompatibility of coatings.

The results show that is possible put down the films of the two systems on substrates made of 316L stainless steel. Applying coatings improve substrate properties in the anticorrosive response. Analysis by XRD showed a silenite type structure. The biocompatibility study allows to establish that the coatings offer optimal conditions for cell growth. And the tribological tests establish a mechanical wear lower in coated substrate that uncoated

Keywords: Sol-gel, Thin films, Ceramics, Sillenite, Spin-coating, 316L, Stainless steel

.

Contenido

	Pág.
Abstract	X
0. Introducción	1
1. Marco teórico y antecedentes	5
1.1 Síntesis Sol-gel.....	5
1.2 Deposición de películas por centrifugado (<i>spin-coating</i>)	19
Aspectos más importantes a tener en cuenta con la técnica <i>spin coating</i> :.....	21
1.2.1 Gráficas de la tendencia del proceso.	23
1.2.2 Principales problemas en el proceso de spin coating	23
1.3 Técnicas de caracterización	25
1.3.1 Soles.....	25
1.3.2 Películas	28
1.4 Estado del arte	56
1.4.1 Aplicaciones de la técnica sol-gel para la síntesis de materiales.....	57
2. Desarrollo experimental	89
2.1 Síntesis de soles.....	90
2.2 Conformado de recubrimientos.....	93
2.2.1 Sustratos.....	93
2.2.2 Obtención de películas.....	94
2.2.3 Tratamiento térmico de los recubrimientos.....	95
2.3 Particularidades de los equipos empleados según la técnica de caracterización.....	96
2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR.....	96
2.3.2 Viscosidad.....	97
2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido - DSC	97
2.3.4 Microscopía electrónica de barrido.....	98
2.3.5 Difracción de Rayos X.....	98
2.3.6 Microscopía de fuerza atómica.....	98
2.3.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS	98
2.3.8 Curvas potenciodinámicas de polarización.....	99
2.3.9 Ensayo de Desgaste	99
2.3.10 Prueba de rayado.....	99
2.3.11 Nano-dureza	100
2.3.12 Perfilometría.....	100
2.3.13 Biocompatibilidad	100
2.4 Diseño experimental	101
3. Discusión y análisis de resultados	105
3.1 Sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	105
3.1.1 Soles.....	105
3.1.2 Recubrimientos	109

3.2	Sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	161
3.2.1	Soles.....	161
3.2.2	Recubrimientos	165
	Conclusiones y recomendaciones	221
	Recomendaciones	225

Lista de figuras

	Pág
Figura 1-1: Preparación de materiales vía sol-gel [20], [21]	8
Figura 1-2: Hidrólisis catalizada en medio ácido [24]	10
Figura 1-3: Hidrólisis catalizada en medio básico [26]	10
Figura 1-4: Reacciones de olación [26]	11
Figura 1-5: Reacciones de oxolación [26]	12
Figura 1-6: Estructura tridimensional obtenida tras el proceso de policondensación [14] 14	
Figura 1-7: Cambios en la viscosidad y el módulo de elasticidad del gel [14]	15
Figura 2-1: Desarrollo experimental	89
Figura 2-2: Síntesis para soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	91
Figura 2-3: Síntesis de soles del sistema BTO	93
Figura 2-4: Equipo <i>Spin-coater</i>	94
Figura 2-5: Viscosímetro capilar.	97
Figura 3-1: Curvas de viscosidad del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	106
Figura 3-2: Espectros de FTIR del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	108
Figura 3-3: Curvas DSC del sistema BSO	109
Figura 3-4: Micrografías SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M1.	111
Figura 3-5: Micrografías SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M2.	112
Figura 3-6: Micrografías SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M3.	113
Figura 3-7: a) Micrografía SEM de la superficie de un recubrimiento en Monocapa del sistema BSO obtenida de la concentración M1 a 1500 rpm. b) Espectro obtenido mediante análisis EDX. 114	

Figura 3-8: a) Micrografía SEM de la superficie de un recubrimiento en Tricapa del sistema BSO obtenida de la concentración M2 a 4000 rpm. b) Espectro obtenido mediante análisis EDX para el fondo y c) Espectro EDX obtenido para el grano.....	115
Figura 3-9: Micrografías AFM sustrato AISI 316L	116
Figura 3-10: Micrografías AFM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M1. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.	117
Figura 3-11: Micrografías AFM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M2. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.	118
Figura 3-12: Micrografías AFM de los recubrimientos del sistema BSO en concentración M3. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.	119
Figura 3-13: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M1 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.	120
Figura 3-14: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M2 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.	121
Figura 3-15: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M3 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.	122
Figura 3-16: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,75 (M1) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.....	124
Figura 3-17: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar BSO 0,90 (M2) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.	126

Figura 3-18: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar BSO 1,05 (M3) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.	128
Figura 3-19: Circuito eléctrico equivalente para las películas de sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	129
Figura 3-20: Circuito equivalente para el sustrato de cero 316L	131
Figura 3-21: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,75 (M1) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.....	134
Figura 3-22: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,90 (M2) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.....	136
Figura 3-23: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 1,05 (M3) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.....	139
Figura 3-24: Reacciones químicas de un proceso de corrosión en un recubrimiento. [189]	142
Figura 3-25: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M1.	145
Figura 3-26: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M2.	146
Figura 3-27: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M3.	147
Figura 3-28: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M1 a diferentes velocidades.	148
Figura 3-29: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M2 a diferentes velocidades.	149
Figura 3-30: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M3 a diferentes velocidades.	149
Figura 3-31: Huellas de rayado para un recubrimiento, en monocapa conformados a partir de la concentración M1 a una velocidad de: a) 1500 rpm, b) 2500 rpm y c) 4000 rpm...	151
Figura 3-32: Patrones de difracción de rayos X para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. a) Monocapas concentración M1, b) Monocapas Concentración M2, c) Bicapas concentración M2, d) Bicapas concentración M3, e) Monocapa y Bicapa concentración M3 y f) Tricapas concentración M3.	152

Figura 3-33: Adhesión de células de Hemoblastos a 24 horas de incubación.....	155
Figura 3-34: Adhesión de células de osteoblastos a 24 horas de incubación	156
Figura 3-35: Proliferación celular de osteoblastos para 24, 48, 120, 144 y 168 horas...	157
Figura 3-36: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M1.....	158
Figura 3-37: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M2.....	159
Figura 3-38: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M3.....	159
Figura 3-39: Curvas de viscosidad de los soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ en sus diferentes concentraciones de los precursores.....	162
Figura 3-40: Curvas de FTIR de los soles del sistema BTO en sus diferentes concentraciones de los precursores.....	164
Figura 3-41: Curvas de DSC de los soles del sistema BTO en sus diferentes concentraciones de los precursores.....	165
Figura 3-42: Micrografías SEM, a 1000x, de recubrimientos [Bi/Ti: 20/80] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm. .	166
Figura 3-43: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 20/80], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 500x; b) Análisis composicional elemental.	167
Figura 3-44: Micrografías SEM de recubrimientos Bi/Ti: 40/60 en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.	168
Figura 3-45: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 40/60], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 500x; b) Análisis composicional elemental.	169
Figura 3-46: Micrografías SEM de recubrimientos Bi/Ti: 50/50 en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.....	170
Figura 3-47: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Monocapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.	171
Figura 3-48: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.	171
Figura 3-49: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.	172
Figura 3-50: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.	172
Figura 3-51: Micrografías SEM de recubrimientos [Bi/Ti: 60/40] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.....	173

Figura 3-52: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Monocapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.	174
Figura 3-53: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.	175
Figura 3-54: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 8000x; b) Análisis composicional elemental.	175
Figura 3-55: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental; c) micrografía de SEM a 8000x del grano y d) Análisis composicional.....	176
Figura 3-56: Micrografías SEM de recubrimientos [Bi/Ti: 80/20] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.....	177
Figura 3-57: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 80/20], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.	178
Figura 3-58: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 80/20], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 1000x; b) Análisis composicional elemental de la ramificación.....	179
Figura 3-59: Concentración [Bi/Ti: 20/80]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm.....	180
Figura 3-60: Concentración [Bi/Ti: 40/60]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm.....	181
Figura 3-61: Concentración [Bi/Ti: 50/50]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm.....	182
Figura 3-62: Concentración [Bi/Ti: 60/40]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm.....	182
Figura 3-63: Concentración [Bi/Ti: 80/20]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm.....	183
Figura 3-64: Gráfica de rugosidad para los recubrimientos BTO.....	185
Figura 3-65: Gráficos de Nyquist de los recubrimientos BTO.....	188
Figura 3-66: Circuito eléctrico equivalente.....	190
Figura 3-67: Curvas potenciodinámicas de polarización para el sistema BTO.....	194
Figura 3-68: Tasas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO conformados a 1500 rpm. a) monocapa y b) bicapa.....	200
Figura 3-69: Tasas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO conformados a 4000 rpm. a) monocapa y b) bicapa.....	201

Figura 3-70: Huellas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO para monocapas a 1500 rpm.	202
Figura 3-71: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 20/80], a) monocapa y b) bicapa.	203
Figura 3-72: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 40/60], a) monocapa y b) bicapa.	204
Figura 3-73: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50], a) monocapa y b) bicapa.	205
Figura 3-74: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 60/40], a) monocapa y b) bicapa.	206
Figura 3-75: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 80/20], a) monocapa y b) bicapa.	207
Figura 3-76: Huella de rayado para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50] en Bicapa a 4000 rpm.	208
Figura 3-77: Patrones de difracción de rayos X para recubrimientos del sistema BTO.	208
Figura 3-78: Absorbancia para células de fibroblastos en recubrimientos del sistema BTO.	209
Figura 3-79: Absorbancia para células de osteoblastos en recubrimientos del sistema BTO.	210
Figura 3-80: Proliferación celular de fibroblastos en recubrimientos del sistema BTO.	211
Figura 3-81: Reducción de MTT a Formazán por la acción de una enzima mitocondrial.	211
Figura 3-82: Número de células de fibroblastos en función de la composición de las películas del sistema Bi/Ti y el tiempo de incubación.	213
Figura 3-83: Proliferación celular de osteoblastos.	213
Figura 3-84: Número de células de osteoblastos en función del tipo de recubrimiento.	214
Figura 3-85: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 20/80].	216
Figura 3-86: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 40/60].	217
Figura 3-87: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50].	217
Figura 3-88: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 60/40].	218
Figura 3-89: Gráfica de espesores para recubrimientos de la concentración Bi/Ti: 80/20 en monocapa y bicapa a 1500 rpm y 4000 rpm	218

Figura 0-1: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa obtenidos a 1500 rpm de las concentraciones molares M1, M2 y M3. 228

Figura 0-2: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M1. 229

Figura 0-3: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M3. 230

Figura 0-4: Curvas de nano-indentación para recubrimientos del sistema BTO, a) Monocapas a 1500 rpm y b) bicapas a 1500 rpm. 234

Figura 0-5: Gráficas de los módulos de elasticidad para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas..... 235

Figura 0-6: Gráficas de dureza para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas..... 235

Figura 0-7: Gráficas de H^3/E^2 para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas..... 235

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1: Características de los reactivos utilizados	90
Tabla 2-2: Variación de la concentración molar en los soles de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	92
Tabla 2-3: Cantidad de reactivos empleada para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	92
Tabla 2-4: Cantidad de reactivos empleada para el sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$	93
Tabla 3-1: Tiempos de gelificación de los soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	106
Tabla 3-2: Regiones de viscosidad de los soles sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	107
Tabla 3-3: Absorciones infrarrojas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	108
Tabla 3-4: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M1 en función del número de capas y velocidades de centrifugado. 129	
Tabla 3-5: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M2 en función del número de capas y velocidades de centrifugado. 129	
Tabla 3-6: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M3 en función del número de capas y velocidades de centrifugado. 130	
Tabla 3-7: Valores de los parámetros del circuito equivalente para el susutarto 316L. 131	
Tabla 3-8: Valores del factor de porosidad para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. 131	
Tabla 3-9: Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M1 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.	135

Tabla 3-10	Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M2 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.	137
Tabla 3-11:	Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M3 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.	140
Tabla 3-12:	Valores del factor efectividad protectora para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	141
Tabla 3-13:	Análisis de varianza para la velocidad de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	143
Tabla 3-14:	Análisis de varianza para potencial de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	144
Tabla 3-15:	Análisis de varianza para corriente de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	145
Tabla 3-16:	Posiciones de los picos característicos de la sillenita $\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}\text{Si}_2$ encontrados en recubrimientos del sistema Bi/Si.	153
Tabla 3-17:	Valores de espesor para recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	160
Tabla 3-18:	Regiones de viscosidad de los soles sistema BTO.	162
Tabla 3-19:	Valores de rugosidad de las películas BTO por concentración, velocidad de obtención y número de capas.	183
Tabla 3-20:	Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 20/80].	191
Tabla 3-21:	Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 40/60].	191
Tabla 3-22:	Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 50/50].	191
Tabla 3-23:	Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 60/40].	191
Tabla 3-24:	Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 80/20].	192
Tabla 3-25:	Valores del factor de porosidad para los recubrimientos del sistema BTO.	192
Tabla 3-26:	Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 20/80].	195
Tabla 3-27:	Valores de los parámetros Tafel para las películas BTO [Bi/Ti: 40/60].	195
Tabla 3-28:	Valores de los parámetros Tafel para las películas BTO [Bi/Ti: 50/50].	195
Tabla 3-29:	Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 60/40].	196
Tabla 3-30:	Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 80/20].	196

Tabla 3-31: Valores del factor de efectividad protectora para los recubrimientos del sistema BTO.....	197
Tabla 3-32: Análisis de Varianza para Velocidad de corrosión	198
Tabla 3-33: Análisis de Varianza para E_{cor}	199
Tabla 3-34: Análisis de Varianza para I_{cor}	199
Tabla 3-35: Valores de espesor para recubrimientos del sistema BTO.....	219
Tabla 0-1: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa obtenidos a 1500 rpm de las concentraciones molares M1, M2 y M3.	228
Tabla 0-3: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M1.....	230
Tabla 0-4: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M3.....	231

0. Introducción

La síntesis Sol-Gel se ha empleado en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes. El proceso Sol-Gel ha sido utilizado para diseñar nuevos sistemas cerámicos y compuestos con propiedades específicas. Este método encaja dentro de la tecnología cerámica de baja temperatura (Low-temperature co-fired ceramics) mejor conocida como LTCC. Esta tecnología ha tenido ventajas en comparación con otras tecnologías, por ejemplo, las cerámicas se sinterizan a temperaturas por debajo de los 900°C.

Los metales forman parte del equipamiento básico de la mayor parte del entramado industrial, incluyendo sectores muy diversos como las industrias petrolera, química, automoción, sector alimentario de la construcción, y de la salud. Sin embargo, los aceros son susceptibles a fenómenos de corrosión debido a reacciones químicas o electroquímicas, con el consiguiente deterioro de sus propiedades limitando su vida en uso y perdiendo eficiencia en las aplicaciones a las que va destinado, conllevando a un problema tecnológico y económico [1].

Específicamente, la aplicación de los aceros como el AISI 316L muy empleado en implantología quirúrgica, por su bajo costo en comparación con otros materiales como el titanio. Debido a la susceptibilidad corrosiva en contacto con soluciones que contienen iones cloro, es considerado como un problema de salud pública. El acero cuando ha sido implantado en el cuerpo humano está sometido a ambientes corrosivos establecidos por las condiciones propias de los fluidos fisiológicos en contacto. Al sufrir ataque corrosivo el hierro se difunde en el cuerpo. El exceso de hierro en el organismo puede provocar hemosiderosis (un aumento de hierro en el tejido sin alteración de su estructura o función), o hemocromatosis (en la cual se daña el tejido) [2], [3], [4], [5].

Si bien existen diferentes vías para evitar la corrosión de un acero, el desarrollo de la tecnología de materiales ha permitido la fabricación de nuevas aleaciones con propiedades específicas. Reemplazar los aceros empleados de forma masiva en multitud de aplicaciones por otros materiales de mayor costo, es muy poco viable. Por esta razón, una de las alternativas de mayor interés para reducir la corrosión se basa en la modificación superficial del metal mediante la utilización de recubrimientos: metálicos, poliméricos, cerámicos y vítreos [6].

Actualmente, se está investigando sobre los beneficios que puede ofrecer materiales como el bismuto y sus aleaciones, debido a que se ha encontrado una multitud de aplicaciones en la tecnología debido a su bajo punto de fusión. La mayor parte del bismuto es usada para formar compuestos, principalmente con aluminio y plomo. Como sus puntos de fusión son muy bajos se emplean en soldaduras especiales, partes fundibles de rociadoras automáticas, sellos de seguridad para cilindros de gas comprimido, y en apagadores automáticos de calentadores de agua eléctricos y de gas. El bismuto ha tenido una creciente importancia comercial, no se considera tóxico y presenta una amenaza mínima para el medio ambiente.

Los compuestos con fórmula $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti, Pb, Mn, B}_{1/2}, \text{P}_{1/2}$), llamados silenitas las cuales pueden considerarse como materiales promisorios para el desarrollo de la tecnología LTCC (*Low-temperature co-fired ceramics*). La síntesis Sol-gel ofrece potenciales ventajas sobre los métodos tradicionales de síntesis de estado sólido. Además, permite un control preciso sobre la composición, la homogeneidad y la deposición de los recubrimientos.

Se han reportado el resultado de investigaciones mediante el método sol-gel para la síntesis de películas como por ejemplo: Cheraghi y colaboradores depositaron, por sol-gel, sobre sustratos 316L películas de nanocompuestos de TiO_2 -NiO en varias concentraciones para aplicación anticorrosivas. Encontraron que la mejor respuesta anticorrosiva se obtiene de la concentración 80% TiO_2 -20%NiO [7]. Con el fin de reforzar las aplicaciones clínicas de recubrimientos de hidroxiapatita (HAP) depositados por sol-gel sobre acero inoxidable 316 L, Sidane y colaboradores sugieren la introducción de una fina capa intermedia de óxido de titanio (TiO_2) en el sustrato. La sub-capa de óxido de titanio se introduce con el fin de mejorar tanto la resistencia a la corrosión como las propiedades mecánicas del sistema de

recubrimiento de acero inoxidable / 316 L HAP. Encontraron que la adición de TiO_2 como sub-capa del recubrimiento HAP tiende a aumentar la homogeneidad y la tasa de cristalinidad. También determinaron sus propiedades mecánicas. Los resultados muestran la posibilidad del uso como material de reemplazo para los tejidos duros [8]. Salahinejad y colaboradores, reportan el empleo de recubrimientos tanto inorgánicos como orgánicos-inorgánicos, sobre sustratos de acero inoxidable. Depositaron películas de ZrTiO_4 como la capa inferior y ZrTiO_4 -PMMA como la capa superior. Encontraron que la resistencia a la corrosión se debe a la buena adhesión de la película inferior, inorgánico y la densidad de defectos baja de la película superior [9]. Aunque el método ha resultado ser efectivo, rápido y económico, no existen reportes relacionados con la síntesis de películas con base en bismuto y/o compuestos aplicadas sobre acero inoxidable 316L.

Esta investigación propuso como objetivo: producir nuevos conocimientos relacionados al proceso de depósito de recubrimientos cerámicos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ mediante el método Sol gel, y la relación entre las propiedades microestructurales y el comportamiento ante la corrosión en el material producido cuando se aplican sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L. Evaluar la respuesta anticorrosiva en una solución fisiológica simulada (SBF) y contrastar los resultados con los obtenidos en probetas de acero sin recubrir, a partir de: 1) Conformar soles estables de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ considerando el efecto de la concentración de los precursores, la naturaleza de los mismos y su concentración molar. 2) Obtener recubrimientos cerámicos de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ producidos mediante el método Sol-gel y aplicados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L variando los parámetros de depósito mediante la técnica de centrifugado (*Spin-coating*) como: velocidad de extracción y número de capas aplicadas al sustrato. Y, 3) Caracterizar electroquímica y estructuralmente las películas producidas para correlacionar los resultados con la variación de los parámetros de fabricación del recubrimiento, la variación de los parámetros de conformación del Sol y su desempeño como barrera anticorrosiva.

Para complementar la investigación se decidió estudiar, adicionalmente, las propiedades: mecánicas, estructurales, tribológicas y de biocompatibilidad de los recubrimientos. Los resultados muestran que es posible soportar las películas, de los dos sistemas estudiados, sobre sustratos de acero inoxidable 316L. La aplicación de recubrimientos, según el sistema, mejora las propiedades del sustrato en cuanto a: la respuesta anticorrosiva; los análisis por difracción de rayos X evidenciaron una estructura tipo silenita; los estudios de

bicompatibilidad permitieron establecer que los recubrimientos ofrecen las condiciones óptimas para el crecimiento celular; el desgaste mecánico es menor en sustrato recubierto que sin recubrir.

En este documento de tesis se plasman los aspectos más relevantes de la investigación. La información está organizada en 5 capítulos que incluyen: los fundamentos teóricos y los antecedentes, el desarrollo experimental, la discusión y el análisis de los resultados, y finalmente las conclusiones y las recomendaciones para futuros trabajos.

1. Marco teórico y antecedentes

En este capítulo se presentan los aspectos teóricos más relevantes relacionados con películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ obtenidas mediante las síntesis sol-gel, como los conceptos fundamentales y su aplicación en la obtención de películas. También se describe la técnica de centrifugado (*Spin-coating*) empleada para depositar las películas al igual que las técnicas de caracterización aplicadas a los soles y las películas. Finalmente, se relacionan los antecedentes relacionados con la temática de esta investigación.

1.1 Síntesis Sol-gel

El proceso sol-gel es un método de síntesis química inicialmente utilizado para la preparación de materiales inorgánicos tales como vasos y cerámicas. Este proceso se remonta a 1842, cuando el químico francés J.J. Ebelmen informó de la síntesis de óxido de uranio por calentamiento del hidróxido, pero los procesos de envejecimiento y calentamiento que implicaban el agrietamiento lo hacían difícil para aplicación y no cautivó la atención de muchos en aquel tiempo. Fue hasta 1950, cuando R. Roy et al., cambió el tradicional proceso sol-gel en la síntesis de nuevos óxidos cerámicos, haciendo popular en el mercado los polvos de sol-gel de silicato. En 1971, el proceso de producción de los llamados sílice de baja densidad que implica la hidrólisis de tetraetoxisilano (TEOS) en la presencia de tensoactivos catódicos, fue patentado [10], [11].

La técnica sol-gel permite obtener productos de muy diversas características según el camino seguido para su obtención. Proporciona una ruta alternativa para la producción de materiales cerámicos y vidrios. Comparado con los métodos tradicionales, la ruta sol-gel ofrece un gran número de ventajas importantes que hacen el método interesante para el diseño de materiales con las propiedades necesarias para aplicaciones específicas, logrando con esta gran versatilidad una aplicación cada vez mayor, estos recubrimientos

se presentan como una alternativa para la protección frente a la corrosión de diferentes metales y aleaciones en una amplia variedad de ambientes agresivos [12].

Es posible encontrar varios conceptos del proceso o síntesis sol-gel. Una de esas definiciones es la propuesta por Segal [13] especificando el proceso como la obtención de óxidos inorgánicos a partir de dispersiones coloidales o de alcóxidos metálicos. Esta definición no tiene en cuenta que mediante este proceso es posible generar óxidos híbridos, orgánico-inorgánico [14].

Como ampliación a la definición de Segal, Cao [15] considera el proceso sol-gel como la ruta química vía húmeda empleada en la síntesis de dispersiones coloidales para materiales inorgánicos y también en materiales híbridos orgánico-inorgánico, comúnmente denominados *ormocers* [14].

Una definición más amplia es la propuesta por Pierre [16], en una definición un poco más amplia, describe el proceso sol-gel como una ruta coloidal para sintetizar materiales cerámicos, con una etapa intermedia que incluye un estado de sol y/o un estado de gel. El concepto más ampliamente difundido es la contribución de Brinker y Scherer [12]. Ellos definen la síntesis sol-gel como la conformación de materiales cerámicos a partir de rutas de polimerización química de componentes en estado líquido, sol, a baja temperatura (ambiente).

El sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un líquido [17]. Para la existencia de sol, las partículas coloidales que lo forman, más densas que el líquido que las rodea, deben ser lo suficientemente pequeñas para no precipitar, quedando suspendidas por la repulsión de fuerzas débiles, como las de Van der Waals, o por cargas superficiales que las mantiene en suspensión. Estas condiciones las cumplen partículas con tamaños comprendidos entre 1 y 100 nm, correspondiente a una densidad de 10^3 a 10^9 átomos por partícula [18].

Un gel es un sólido poroso formado por cadenas tridimensionales interconectadas que se extienden de forma termodinámicamente estable a través de un medio líquido. Cuando las

cadenas sólidas están formadas por partículas coloidales de un sol, entonces se dice que el gel es coloidal. Si por el contrario, las cadenas sólidas están formadas por la unión de macromoléculas poliméricas coloidales que se unen para formar el gel, dicho gel se denomina polimérico [14], [19].

Cuando el líquido que contiene el gel está compuesto mayoritariamente por agua, el gel se denomina aquagel o hidrogel. Si el líquido está mayoritariamente compuesto por alcohol, el gel se conoce como alcogel. Cuando el gel pierde la mayor parte del líquido por evaporación, el sólido frágil llamado xerogel, si dicha pérdida se lleva a cabo a velocidades moderadas. Cuando la evaporación tiene lugar a altas velocidades, como es el caso de la evaporación supercrítica, se obtiene un aerogel.

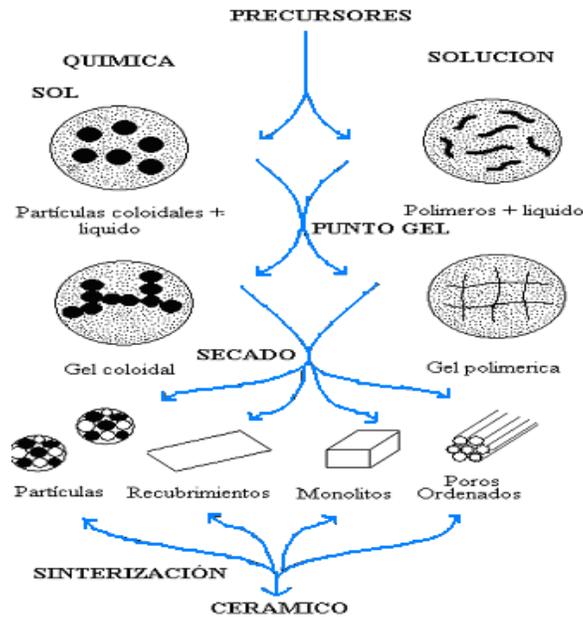
El proceso sol-gel, supone la formación de una suspensión coloidal (sol), y la posterior transformación de ésta para formar una red tridimensional inmersa en una fase líquida continua (gel). Este gel, después de pasar por los tratamientos térmicos de secado y/o densificación, da lugar a la formación de un material oxídico, ya sea puramente inorgánico o con características híbridas, orgánico-inorgánico, según el diseño del material a obtener.

La segunda de las vías comentadas es la más ampliamente utilizada. En ella se parte de derivados metalorgánicos, generalmente alcóxidos metálicos en disolución alcohólica acuosa, y catalizada en medio ácido o básico. Estos reactivos de partida, tras ser mezclados, comienzan a generar reacciones de hidrólisis de los derivados metalorgánicos, y posteriormente se producen las reacciones de polimerización por condensación, que dan lugar a la formación del gel.

El punto de gel es el momento en el cual el sol pasa de ser un líquido con una determinada viscosidad, a convertirse en un sólido blando que presenta un módulo de elasticidad, aunque de valor reducido. El calentamiento consigue que el gel obtenido se transforme en un vidrio, o en un sólido amorfo para ser más preciso. La temperatura empleada para ello será siempre mucho menor que la necesaria en procesos de fusión convencionales de vidrios o de tratamientos de polvos cerámicos. En principio, el vidrio o cerámico resultante

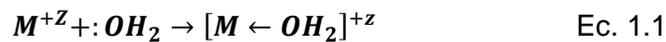
puede ser obtenido en diferentes formas: polvo, esferas, fibras, etc., en función de las condiciones empleadas, como se muestra en la figura 1.1.

Figura 1-1: Preparación de materiales vía sol-gel [20], [21]



Durante el proceso sol-gel se dan varias reacciones las cuales ocasionan que el sistema evolucione de un estado sol a un estado gel, como:

Hidrólisis. La primera reacción que se da, durante el transcurso del proceso es la de hidrólisis, la cual se lleva a cabo por la adición de moléculas de agua al alcóxido metálico bajo condiciones ácidas, básicas o neutras. Al disolverse en agua los cationes metálicos, compuestos metal – orgánicos, éstos son solvatados en la forma de la ecuación 1.1, [20], [21], [16], [22].



Durante esta reacción ocurre una transferencia de carga del orbital 3 a1, del agua, al orbital d, vacío del metal. Esto ocasiona que la carga parcial del hidrógeno se incremente haciendo que en la molécula de agua, la esfera de coordinación del catión se vuelva más ácida y se desprotone liberando un H^+ . Dependiendo de la acidez del agua solvatada, del pH del

sistema y de la magnitud de la carga transferida [22], el siguiente equilibrio se puede establecer como se muestra en la ecuación 1.2



La reacción anterior indica cómo se puede hidrolizar el catión. Según esta reacción se pueden presentar tres tipos de ligandos:

M - (OH₂): complejo Acuo.

M = O: complejo oxo.

M - OH: complejo Hidroxo.

Aunque la reacción de hidrólisis no requiere del empleo de ningún catalizador, éstos se suelen utilizar para aumentar su velocidad [14]. La catálisis puede ser ácida o básica, en función de la naturaleza del catalizador. La velocidad y la extensión de la reacción de hidrólisis están condicionadas por la fortaleza y la concentración del catalizador utilizado [14], [23]. El catalizador ácido más utilizado es el ácido clorhídrico, aunque también se utilizan otros como el acético, o el fluorhídrico.

Hidrólisis catalizada en medio ácido. Se trata de una reacción basada en un ataque nucleofílico del agua al átomo de metal, si se utiliza un metal alcóxido los ácidos aumentan la electrofilia del metal y transforman los grupos -OR en los mejores grupos salientes ROH. Ver figura 1.2.

Hidrólisis catalizada en medio básico Se trata de una reacción basada en un ataque electrofílico del grupo hidroxil al átomo de metal. Las bases aumentan la nucleofilia del agua produciendo OH⁻ [24], [25]. Ver figura 1.3.

Colocando el agua y el alcóxido en un solvente mutuo se origina un mecanismo que se desarrolla en tres pasos:

(a) ataque nucleófilo al átomo metálico a través del oxígeno de una molécula de agua,

- (b) transferencia de un protón del agua a un grupo -OR del metal, y
 (c) liberación de una molécula resultante ROH.

Figura 1-2: Hidrólisis catalizada en medio ácido [24]

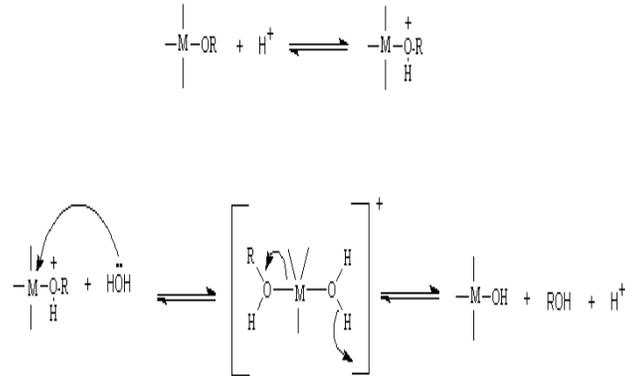
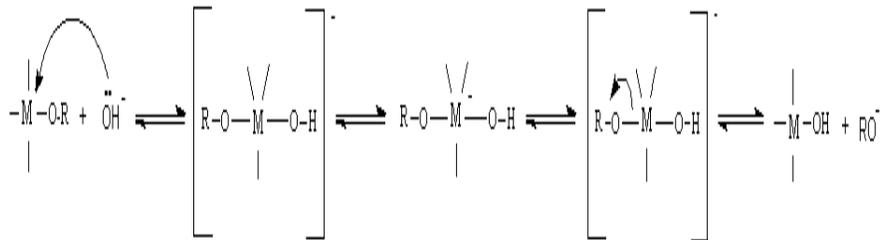


Figura 1-3: Hidrólisis catalizada en medio básico [26]

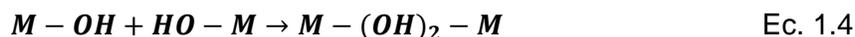


En general, la reacción que explica la hidrólisis en el sistema es:



Condensación: Tan pronto se forman los grupos hidroxilo en la esfera de coordinación del catión, durante etapa de hidrólisis, éstos reaccionan rápidamente con otros grupos, produciendo oligómeros ramificados y polímeros. A este proceso se le conoce como condensación. Dependiendo de las condiciones experimentales, la policondensación se produce mediante dos mecanismos competitivos denominados olación y oxolación; es necesario que inicialmente se dé la reacción de olación [24].

La olación es una reacción que se produce entre grupos hidróxilo formándose puentes hidroxilo según la siguiente reacción:



La olación es una reacción de adición nucleófila que tiene lugar cuando el número de coordinación del átomo metálico no está completa ($N-Z > 0$). El grupo nucleófilo (-OH) entra en la esfera de coordinación del metal. En esta reacción no es necesaria la transferencia protónica ni la expulsión de un grupo saliente, por lo tanto, la cinética de olación es más rápida que la de oxolación. La figura 1.4 muestra el proceso de una reacción de olación.

La reacción de oxolación se da entre dos grupos hidroxilo o entre un grupo hidroxilo y el alcóxido, formándose puentes de oxígeno entre los átomos metálicos según la reacción:

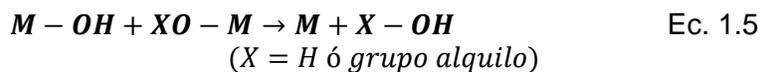
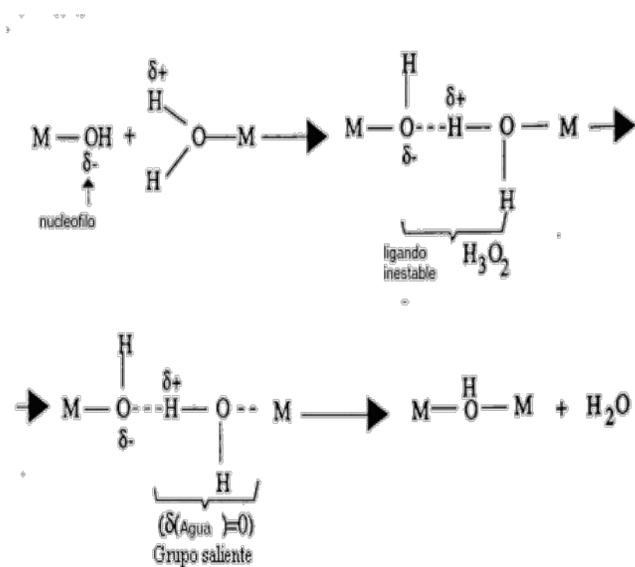


Figura 1-4: Reacciones de olación [26]

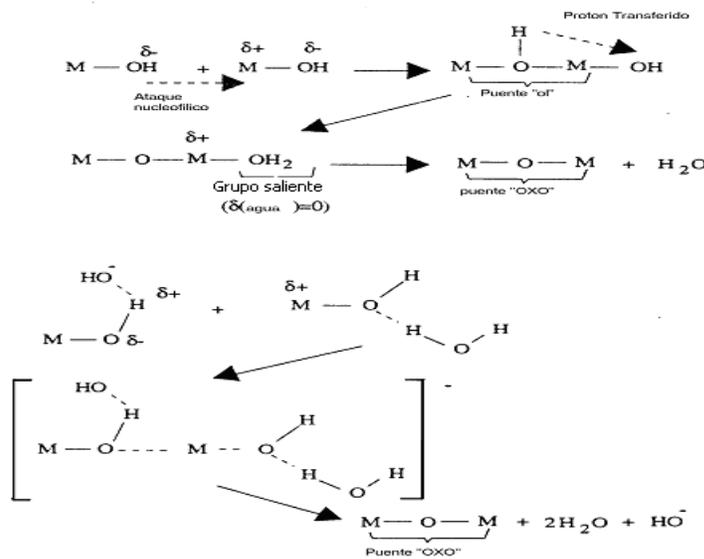


Esta es una reacción de sustitución nucleófila que ocurre a través de la eliminación de una molécula de H_2O o de $R-OH_x$. Tal como se indica en la figura 1.5.

Las tres reacciones (hidrólisis, olación y oxolación) están presentes en la transformación del alcóxido metálico a la formación de una red inorgánica siendo la estructura formada dependiente de estas reacciones [24], [14].

Hay muchos factores que pueden afectar los procesos anteriormente mencionados, estos pueden ser el pH, la concentración del solvente, el agua, la temperatura, la presión, entre otros. Cada uno de estos parámetros puede influir sobre la formación de la red resultante y modificar sus propiedades, lo que ocasiona que en el proceso se presenten muchas variables, lo que lleva a una flexibilidad en la estructura y propiedades del material final. Por otra parte, la gran cantidad de variables ocasiona que el proceso no sea de fácil control.

Figura 1-5: Reacciones de oxolación [26]



La polimerización se genera por reacciones de condensación consecutivas entre especies parcialmente condensadas, que poseen aún grupos -OH en su estructura. La secuencia de polimerización es: monómero, dímero, trímero lineal, trímero cíclico, tetrámero cíclico, continuando con anillos de orden superior [19]. Esta secuencia de polimerización surge de la apertura de los anillos que se van formando, a los que se van añadiendo nuevos

monómeros $(RO)_{n-x}M-(OH)_x$ formados en las reacciones de hidrólisis o en las reacciones de despolimerización [12], [14].

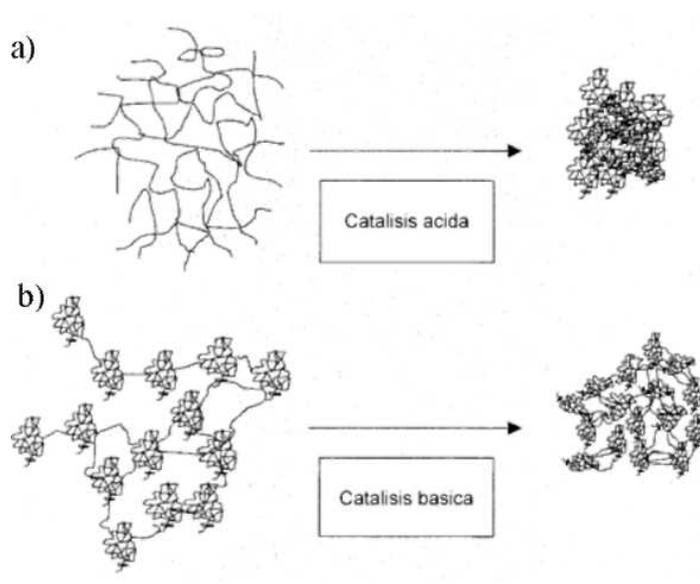
Debido a que la reacción de hidrólisis en medio ácido tiene lugar mediante la formación de una especie intermedia cargada positivamente, y estabilizada por grupos electrónicos donadores de carga, la velocidad de reacción para la formación de $(RO)_{n-x}M-(OH)_x$ es superior a la de $(RO)_{n-x}; -M-(OH)_{x+}$; y ésta a su vez a la de los grupos $(RO)_{n-x-2}M-(OH)_{x+2}$. Por lo tanto, la reacción de condensación de los grupos $(RO)_{n-x}M-(OH)_x$ será superior a la condensación de especies más hidrolizadas. Por este motivo, y por la escasa solubilidad que tienen los grupos $-M-O-M-$ por debajo de pH 2, la formación de partículas de óxido metálico sucede simultáneamente a la formación de $(RO)_{n-x}M-(OH)_x$, y el crecimiento de dichas partículas por reacciones de condensación no es demasiado elevado. Esto genera un escaso crecimiento de partículas de sol con diámetro superior a 2 nm [12], [14]. La estructura tridimensional resultante de la posterior condensación entre dichas partículas primarias es abierta y lineal, (figura 1.6a), con entrecruzamientos al azar.

Cuando el pH de la disolución de partida está comprendido entre 2 y 6, la velocidad de condensación es proporcional a la concentración de grupos hidroxilo (OH^-). La policondensación tiene lugar preferentemente entre especies altamente condensadas y especies poco condensadas o sin condensar. Esto se debe a que la reacción de hidrólisis genera un estado de transición que es tanto más estable cuantos más grupos hidroxilo reemplazan a grupos electrodonantes orgánicos alcoxi. Las especies totalmente hidrolizadas son las primeras en iniciar las reacciones de condensación, debido a que la velocidad de las reacciones de hidrólisis del alcóxido de partida, que tienen lugar a partir de la hidrólisis inicial, posee mayor velocidad. Como consecuencia de esto, las reacciones de condensación en este rango de pH generan partículas de sol de mayor tamaño y con gran número de ramificaciones. Estas ramificaciones se unirán entre sí en sucesivas reacciones de condensación, formando estructuras tridimensionales más cerradas y en forma de cluster (figura 1.6 b) [14].

Gelificación. Mediante la polimerización por reacciones de condensación de los reactivos previamente hidrolizados se puede conseguir la gelificación del sol de partida. El proceso

de gelificación se inicia cuando los enlaces entre las partículas del sol formados por reacciones de condensación, alcanzan un valor crítico, formándose una gran estructura tridimensional sólida. El gel es un sólido poroso formado por cadenas tridimensionales interconectadas que se expanden de forma estable a través de un medio líquido, y que sólo es limitado en tamaño por el recipiente que lo contiene. La gran diferencia con la solidificación de una especie fundida es que el gel se halla completamente impregnado por el líquido del sol [14].

Figura 1-6: Estructura tridimensional obtenida tras el proceso de policondensación [14]

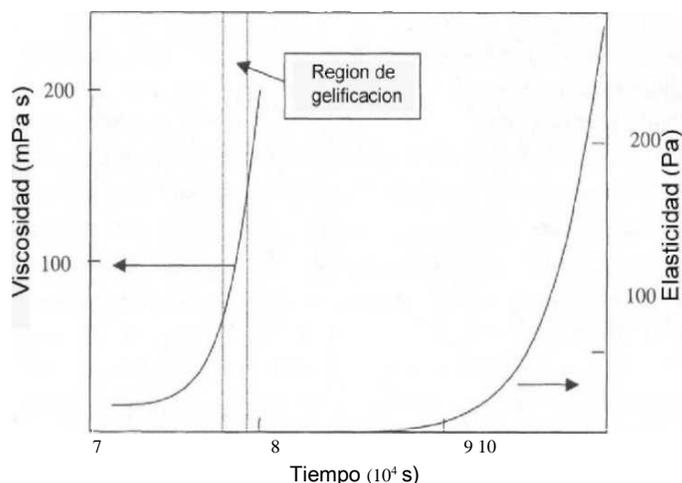


La gelificación se manifiesta físicamente por un aumento drástico de la viscosidad de la disolución y un cambio en sus propiedades viscoelásticas [19], con la aparición de módulo de elasticidad en el gel formado (figura 1-7). Estos cambios suceden sin que ello conlleve a la generación de transformaciones químicas ni de cambios endotérmicos o exotérmicos.

El aumento de la viscosidad está directamente relacionado con la constitución de una macroestructura polimérica en el sol, que caracteriza la fase de gel. En el punto de gel la viscosidad aumenta exponencialmente, y continúa su aumento debido a que siguen agregándose por condensación partículas de sol a la macromolécula. El módulo de

elasticidad surge justo en el momento de la gelificación como consecuencia de las sucesivas reacciones de condensación [14].

Figura 1-7: Cambios en la viscosidad y el módulo de elasticidad del gel [14]



Envejecimiento. Después de la gelificación del sol de partida se siguen produciendo reacciones de entrecruzamiento, debido a reacciones de condensación entre los grupos hidroxilo situados en la superficie de los poros. Esto se pone de manifiesto en el aumento, a partir del punto de gel, lo que se ha analizado mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [27], del número de átomos de silicio unidos a través de átomos de oxígeno con otros tres o cuatro átomos de silicio.

Este aumento del entrecruzamiento puede prolongarse durante meses, dependiendo la velocidad de la reacción, del pH, de la temperatura, y de la composición de partida del gel. Los nuevos enlaces, formados durante la etapa de envejecimiento, rigidizan y contraen la estructura tridimensional del gel, donde antes sólo existían interacciones débiles entre grupos hidroxilo y grupos alcóxido. Esta contracción volumétrica del gel supone la expulsión de líquido del interior de sus poros, proceso denominado sinéresis.

Durante el envejecimiento, además de las reacciones de condensación, continúan produciéndose reacciones de hidrólisis o su inversa, reacción de re-esterificación. Ésta última se inhibe si se utiliza exceso de agua en la composición del sol de partida. Por el

contrario, si el envejecimiento tiene lugar en un medio con exceso del alcohol, se produce la inversión parcial de la reacción de hidrólisis, generándose un aumento de grupos Me-OR en la superficie. Esto viene acompañado por una despolimerización de la estructura tridimensional del óxido metálico, por ruptura de los enlaces Me-O-Me. Estas dos reacciones aumentan el área superficial del gel.

Otro de los fenómenos que pueden tener lugar durante el envejecimiento es la transformación de fase en el interior de los poros del material. Este fenómeno se produce cuando la gelificación ha tenido lugar muy rápidamente, por ejemplo en catálisis básicas, o cuando se han utilizado precursores alcóxido de distinta miscibilidad. En estas condiciones, es posible que la estructura porosa posea regiones que contengan precursores sin reaccionar. Cuando el tiempo de envejecimiento es prolongado, este alcóxido puede reaccionar, generando composiciones o estructuras en el interior de los poros distintas de las que se encuentran en el exterior. Esto puede dar lugar a separaciones de fase en el gel envejecido final obtenido.

A menudo, el envejecimiento es considerado una desventaja para la aplicación tecnológica de los materiales generados por la vía sol-gel, si bien también hay algunos aspectos positivos que se desprenden del proceso de envejecimiento:

- El envejecimiento, habitualmente, mejora las propiedades del material.
- El proceso puede controlarse mediante la correcta elección del pH, de la temperatura, de la presión, del medio líquido en el que se produce el envejecimiento y de los precursores alcóxido, pudiendo ser optimizado en función de los requerimientos deseados.
- Es un proceso que se adapta fácilmente a los requerimientos de la producción industrial. [14]

Influencia del precursor. La elección del precursor es importante cuando se requiere obtener un material, ya sea vidrio o cerámico para una aplicación específica. Un parámetro importante a tener en cuenta para la elección del precursor es el número de instauración el cual esta expresado por la diferencia N-Z, donde N es el número de coordinación que

normalmente presenta el catión y Z su estado de oxidación. Con base en este valor se puede determinar el grado de reactividad del precursor.

Uno de los elementos de la naturaleza más estables y que favorece las reacciones en el proceso sol-gel es el silicio, el cual presenta un estado de oxidación de 4 y número de coordinación de 4, por lo que $N-Z=0$, por lo tanto para el silicio como para el precursor de silicio la reactividad es baja. Sin embargo otros elementos como el titanio y el circonio, sus óxidos TiO_2 y ZrO_2 , presentan estado de oxidación más bajo que su número de coordinación, $N-Z>0$, lo que los convierte en alcóxidos más reactivos que el del silicio [26]

En la formación de materiales multicomponentes, como es este caso, se debe tener en cuenta que hay distintas velocidades de hidrólisis en los precursores debiendo controlar la velocidad del más rápido, ya que esto ocasiona que no se alcance una condición homogénea y uniforme de los elementos en el sistema [20].

■ **Influencia del alcohol.** Tanto los precursores (silicio, titanio y bismuto) como el agua no son miscibles en el medio de reacción y es por esto que se requiere el uso de un solvente el cual permita la solubilidad del sistema. Entonces el alcohol juega un papel importante en el proceso debido a que aumenta la solubilidad del medio permitiendo la homogeneidad en el sol [26].

Es importante que se utilice un alcohol que contenga radicales orgánicos similares a los del alcóxido para evitar la re-esterificación, es decir, reacciones parásitas que ocasionen un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal, modificando su velocidad de reacción.

Se debe tener en cuenta que durante las reacciones del proceso sol – gel se libera alcohol, por lo que se genera exceso de él en el sistema lo que ocasiona que las reacciones de hidrólisis no se desarrollen completamente. [24], [22].

Influencia de la cantidad de agua. La cantidad de agua requerida teóricamente para la hidrólisis de un alcóxido es de tantos moles de agua como radicales alcóxido estén unidos al átomo metálico por mol de alcóxido empleado. Se ha observado que cuando la cantidad

de agua es mayor a la estequiométrica se producen polímeros entrecruzados dando lugar a redes tridimensionales, conformándose geles monolíticos y posibles vidrios monolíticos. Bajas concentraciones de agua favorecen la formación de redes lineales, las cuales son favorables para la conformación de recubrimientos y fibras [20].

Efecto del catalizador. Este es un factor decisivo en la cinética de la hidrólisis y la policondensación. La acidez del sol permite regular la estabilización o desestabilización del mismo, ya que influye directamente en el tipo y concentración de especies predominantes y/o estables para una concentración determinada.

En cuanto a la cinética, en medio ácido la hidrólisis es muy rápida pero la policondensación es lenta y en un medio alcalino la hidrólisis normalmente no se completa y se produce repentinamente la policondensación, con la formación de partículas de mayor tamaño. Este comportamiento es muy importante para la preparación de los polvos reactivos usados como precursores de materiales cerámicos [20], [26].

La hidrólisis en medio ácido origina polímeros relativamente pequeños y aislados, mientras que en medio básico se obtienen especies polinúcleares de mayor tamaño y redes tridimensionales.

■ **Secado y consolidación.** Durante el proceso sol-gel ocurren en el sistema diferentes transformaciones químicas y estructurales. En el transcurso de transformación de gel húmedo a gel seco se produce desorción física de agua y disolvente, produciendo así una contracción del material y endurecimiento de éste; generalmente durante esta etapa las fuerzas de tensión ocasionan que el gel se fragmente [26].

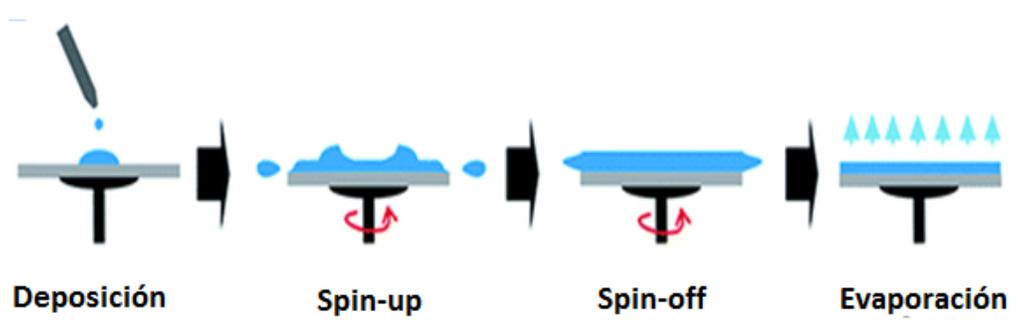
Los geles secos presentan un elevado número de poros los cuales se eliminan mediante tratamiento térmico. Durante este proceso, se produce carbonización y combustión de los grupos orgánicos residuales, por lo tanto un adecuado programa de calentamiento es importante para controlar, y evitar, la formación de grietas y destrucción del material. En este caso, el calentamiento debe realizarse a velocidades muy lentas para que el agua residual, así como la materia orgánica, puedan difundirse fácilmente al exterior. Por lo tanto,

la forma como se desarrolle el proceso de densificación afectará las propiedades últimas y la calidad del material sinterizado.

1.2 Deposición de películas por centrifugado (*spin-coating*)

La conformación de recubrimiento por centrifugado se ha utilizado durante varias décadas para la obtención de películas delgadas. Un proceso típico de conformado de películas por *spin-coating* se muestra en la figura 1.8. El procedimiento implica depositar una pequeña cantidad del material o resina sobre el centro del sustrato y luego hacerlo girar a alta velocidad (típicamente alrededor de 3000 rpm). La aceleración centrípeta hará que la resina se extienda hacia afuera (*spin-up*), del borde del sustrato dejando una película delgada del material en la superficie (*spin-off*). El espesor final de la película y otras propiedades dependerán de la naturaleza de la resina (viscosidad, velocidad de secado, porcentaje de sólidos, tensión superficial, etc.) y los parámetros elegidos para el proceso de centrifugado. Factores como la velocidad final de rotación, la aceleración, y el escape de gases contribuyen a definir las propiedades de las películas [28].

Figura 1-8: Proceso *Spin-coating* [29]



Uno de los factores más importantes del recubrimiento por centrifugación es la repetitividad. Variaciones sutiles en los parámetros que definen el proceso de centrifugado puede dar lugar a variaciones drásticas en la película final. La siguiente es una explicación de algunos de los efectos de estas variaciones:

Proceso de centrifugado simple. En proceso típico de centrifugado consta de un primer paso conocido como de dispensación en la que el fluido o resina se deposita sobre la superficie del sustrato, después se pasa al centrifugado de alta velocidad para adelgazar el fluido, y una etapa de secado para eliminar el exceso de disolventes de la película. Existen dos métodos comunes de dispensación estático y dinámico.

El método de dispensación estático, es simplemente depositar una pequeña cantidad de líquido en el centro del sustrato. Esta cantidad puede variar entre 1 y 10 cm^3 dependiendo de factores como la viscosidad del fluido y el tamaño del sustrato a recubrir. Mayores viscosidades o sustratos más grandes suelen requerir una cantidad mayor para garantizar el cubrimiento completo del sustrato durante el proceso de centrifugado a alta velocidad [28].

La dispensación dinámica es el proceso de agregar el líquido mientras el sustrato está girando a baja velocidad. Comúnmente, se emplea una velocidad de aproximadamente 500 rpm. Esto permite difundir el fluido sobre el sustrato y puede resultar en menos desperdicios de la resina, porque normalmente no es necesario depositar tanta cantidad para mojar toda la superficie del sustrato. Este es un método particularmente ventajoso cuando el líquido o el sustrato en sí tienen pobres capacidades humectantes y pueden eliminar los huecos que se pueden formar de otra manera.

Después del paso de dispensación, las probetas son aceleradas, relativamente, a altas velocidades para diluir el fluido al espesor de película deseado. Las velocidades típicas oscilan entre 1500 y 6000 rpm, dependiendo de la naturaleza del fluido depositado como del sustrato. Esta etapa de aceleración puede tomar desde 10 segundos hasta varios minutos. Por lo general, la selección de velocidad y tiempo de giro definen el espesor final de las películas [28].

En general, las velocidades de centrifugado más altas y mayores tiempos de rotación crean películas delgadas. El proceso de recubrimiento por *spin-coating* implica un gran número de variables que intervienen en la calidad final de los recubrimientos.

A veces, las películas obtenidas por centrifugado pasan a una etapa de secado lo cual permite consolidar mejor la película, sin influencia en el espesor final del recubrimiento. Esto puede ser ventajoso para películas gruesas ya que tiempos de secado largos pueden ser necesario aumentar la estabilidad física de la película antes de su uso [28].

Aspectos más importantes a tener en cuenta con la técnica *spin coating*:

- **Velocidad de centrifugado.** La velocidad de centrifugado es uno de los factores más importantes en el proceso porque la velocidad de rotación del sustrato afecta el grado de fuerza radial (centrífuga) aplicada al líquido o resina, así como la turbulencia característica del aire sobre la superficie. Como se ha mencionado anteriormente, la velocidad de rotación define el espesor final de la película. Se han encontrado que variaciones de ± 50 rpm (revoluciones por minuto) puede causar un cambio de espesor del 10%. El espesor de la película se establece como el balance entre la fuerza de cizalla aplicada al fluido cuando se dirige hacia el borde del sustrato y la velocidad de secado del mismo fluido o resina. El espesor final de la película queda definido por el aumento en la viscosidad de la resina, por el secado de la misma y la fuerza centrífuga aplicada.
- **La aceleración.** La aceleración del sustrato hacia la velocidad final de centrifugado también puede afectar las propiedades de la película. Puesto que la resina comienza a secarse durante la primera parte del ciclo de centrifugado, es importante controlar con precisión la aceleración. En algunos procesos, el 50% de los disolventes en la resina se pierde por evaporación en los primeros segundos del proceso.

Las propiedades superficiales de los sustratos juegan, también, un papel importante en el proceso de aceleración. En muchos casos, el terminado superficial del sustrato influye en las características finales de las películas.

Mientras que en el proceso de centrifugado la velocidad de rotación proporciona una fuerza radial (hacia fuera) a la resina, es la aceleración la que proporciona una fuerza de torsión a la misma. Esta torsión ayuda en la dispersión de la resina sobre la topografía del sustrato que de otro modo se manifestaría en la aparición de sombras.

- **Escape de vapores.** La velocidad de secado del fluido durante el proceso de giro se define por la naturaleza del fluido en sí (la volatilidad de los sistemas de disolventes usados), como por el aire que rodea el sustrato durante el proceso de centrifugado. Así como un paño húmedo se seca más rápido en un día de brisa seca que durante el tiempo húmedo, la resina se seca en función de las condiciones ambientales que lo rodean. Es conocido que factores como la temperatura y humedad del aire juegan un papel importante en la determinación de propiedades del recubrimiento. También es muy importante que el flujo de aire y la turbulencia asociada sobre el sustrato pueden minimizar, o al menos mantener constantes, durante el proceso de centrifugado.
- **El secado.** Una lenta tasa de secado ofrece la ventaja de mayor uniformidad de espesor de la película. El fluido se seca mientras se mueve hacia el borde del sustrato durante el proceso de centrifugado. Esto puede conducir a faltas de uniformidad en el espesor en forma radial debido a los cambios de viscosidad de los fluidos con respecto a la distancia desde el centro del sustrato. Al reducir la velocidad de secado, es posible que la viscosidad permanezca más constante a través del sustrato.

La velocidad de secado y por lo tanto el espesor final de la película, también se ve afectada por la humedad del ambiente. Variaciones de solamente un pequeño porcentaje de humedad relativa pueden dar lugar a grandes cambios en el espesor de la película. Si el sistema gira en un recipiente cerrado, los vapores de los disolventes en la resina en sí se mantienen en el entorno del contenedor y tienden a disminuir los efectos de las variaciones de humedad.

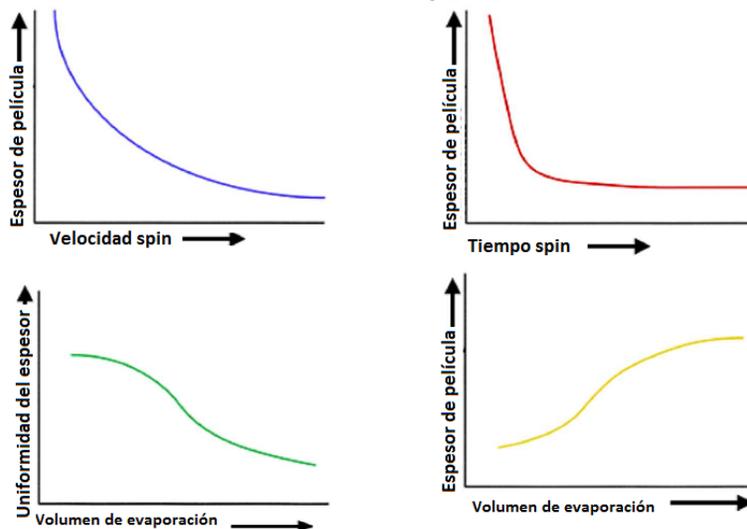
Otra ventaja de este diseño "sistema cerrado" es la reducción de la susceptibilidad a las variaciones de aire de cuando el sustrato gira. En una habitación limpia, por ejemplo, hay un flujo constante de aire hacia abajo a unos 100 pies por minuto (30 m / min). Hay varios factores que afectan a las propiedades locales de esta baja de aire. La turbulencia y las corrientes de Foucault son resultados comunes de este alto grado de flujo de aire. Pequeños cambios en la naturaleza del medio ambiente pueden crear alteración drástica a la baja de aire. Al cerrar el sistema con una superficie o tapa lisa, las variaciones y la

turbulencia causada por la presencia de operadores y otros equipos son eliminadas del proceso de centrifugado.

1.2.1 Gráficas de la tendencia del proceso.

Los gráficos de la figura 1-9 representan las tendencias generales de los diversos parámetros del proceso. Para la mayoría de materiales que conforman la resina, el espesor de la película final será inversamente proporcional a la velocidad de centrifugado y el tiempo de centrifugado. El espesor final también será algo proporcional al volumen de los vapores de escape aunque la uniformidad se afectará si la evaporación de los disolventes es demasiado alto ya que la turbulencia provocará un secado poco uniforme de la película durante el proceso de centrifugado.

Figura 1-9: Gráficas en el proceso Spin-coating [28]

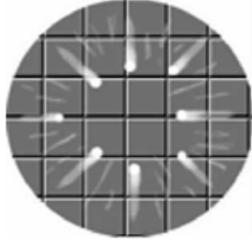
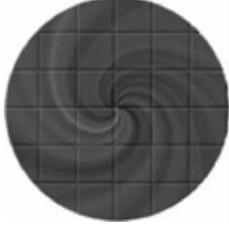
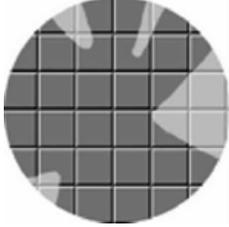


1.2.2 Principales problemas en el proceso de spin coating

Como se ha explicado anteriormente, hay varios factores que afectan el proceso de conformado del recubrimiento. Entre ellas se encuentran la velocidad de giro, aceleración, tiempo de giro y de la evaporación de los solventes. Los parámetros del proceso varían en gran medida para los diversos compuestos que conforman la resina, así como el material y acabado superficial de los sustratos; de modo que no hay reglas fijas para el procesamiento

por *spin coating*, sólo directrices generales. A continuación se presenta una lista de cuestiones a considerar para los problemas de proceso específicas, ver tabla 1-2.

Tabla 1-2: Principales problemas en el proceso *Spin-coating*

Problema	Solución
Película muy delgada, se debe a: Velocidad de centrifugado demasiado alta. Tiempo de spin muy largo. Elección inadecuada de material de resina	Seleccionar bajas velocidades de rotación. Disminuir el tiempo. Revisar la resina
Película demasiado gruesa, se debe a: Velocidad de centrifugado demasiado baja. Tiempo de rotación muy corto. Volumen de evaporación demasiado alto. Elección inadecuada de material de resina	Aumentar velocidad de centrifugado. Aumentar tiempo de centrifugado. Controlar los volúmenes de evaporación. Revisar la resina
Cometas, rayas o bengalas se debe a: Velocidad del fluido (tasa de dispensación) es demasiado alta. Demasiado tiempo de permanencia de la resina sobre el sustrato antes de comenzar a girar. Velocidad de centrifugado y la configuración de aceleración es demasiado alto. Existen partículas en la superficie de sustrato antes de dispensar. La resina no se está colocada en el centro de la superficie del sustrato	
Modelo del remolino, se debe a: Volumen de evaporación muy altos. La resina se coloca fuera del centro del sustrato. Aceleración muy alta. Tiempo de centrifugado demasiado corto.	
Áreas no recubiertas, se debe a: Insuficiente volumen de dispensación	

Fuente: Adaptación de ref. [28]

1.3 Técnicas de caracterización

1.3.1 Soles

1.3.1.1 Viscosidad

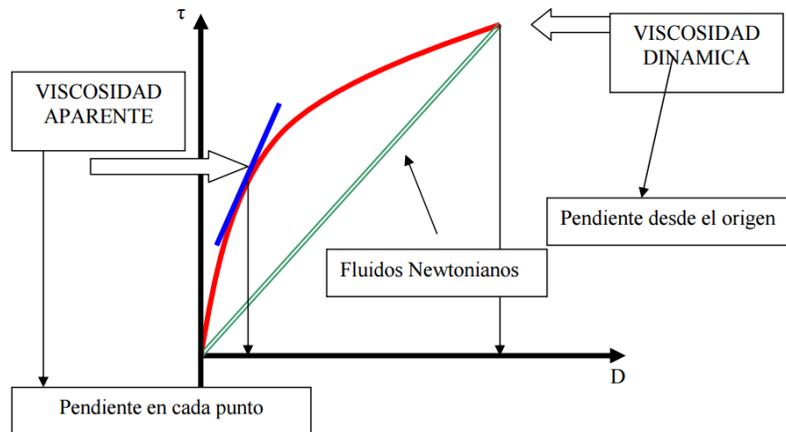
La viscosidad dinámica o molecular, (μ), se puede definir como una medida de la resistencia a fluir de un fluido. Dicho concepto se relaciona con la Ley de Newton, que relaciona el esfuerzo cortante con la velocidad de deformación (gradiente de velocidad) [30].

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Ec 1.6}$$

siendo, μ , es la viscosidad dinámica (Pa·s), τ , es el esfuerzo cortante o de cizalla (Pa). $\dot{\gamma}$ es la velocidad de deformación (s^{-1}) (También se denomina D) [30]

Existe otro término de viscosidad denominada viscosidad cinemática, “ ν ”, que relaciona la viscosidad dinámica con la densidad del fluido utilizado. En cambio, la viscosidad aparente “ η ” se define como el cociente entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación para fluidos de comportamiento no lineal. Este término es el que se utiliza al hablar de “viscosidad” para fluidos no newtonianos. Si se representa la curva de fluidez (esfuerzo cortante frente a velocidad de deformación) se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva (figura 1-13).

Las unidades de viscosidad dinámica más utilizadas son los Pascales por segundo y miliPascales por segundo (Pa·s) y (mPa·s). Se debe tener en cuenta que 1000 mPa·s = 1 Pa·s. Además, el sistema cegesimal aún se sigue usando, siendo la unidad de medida el centiPoise (cP). La conversión de unidades entre los dos sistemas es: 1 cP = 1 mPa·s y 1 Poise = 1 gr/cm·s. Para la viscosidad cinemática 1 m²/s = 10⁴ stoke (St) = 10⁶ centistokes (cSt) [30].

Figura 1-13: Curva de fluidez para representar la viscosidad dinámica y aparente [30]

1.3.1..2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier – FTIR.

La espectroscopía infrarroja se ha convertido en una técnica esencial para la obtención de datos estructurales de sustancias orgánicas. Se aplica como técnica cualitativa y cuantitativa; a nivel cualitativo permite determinar la presencia de grupos funcionales específicos que serían muy difíciles de determinar utilizando otros ensayos convencionales [20], [31].

Un espectro infrarrojo se origina por la absorción - emisión de una molécula, en la región infrarroja, debido a un salto energético de un nivel cuántico vibracional bajo a otro superior (absorción) y viceversa (emisión) [20]. La región infrarroja puede dividirse en 3 zonas como lo indica la tabla 1.3.

Existen cuatro hipótesis fundamentales en la espectroscopia infrarroja:

- Las sustancias orgánicas presentan frecuencias que corresponden a modos vibracionales característicos de los compuestos en la región infrarroja.
- Generalmente el espectro de absorción de una sustancia es característico y solo se da para esa sustancia.

- El espectro infrarrojo de absorción de mezclas es generalmente aditivo, o sea que corresponde a la suma de los espectros individuales de los componentes.
- La intensidad de una banda de absorción está relacionada con la concentración de la sustancia que absorbe la radiación incidente.

Tabla 1-3: Zonas en la región del infrarrojo [20]

Región infrarroja	Intervalo de absorción (cm ⁻¹)
Infrarrojo próximo (armónicos)	13300 – 4000
Rotación – vibración fundamental	4000 – 400
Infrarrojo lejano (vibración de esqueleto)	400 – 20

1.3.1..3 Calorimetría diferencial de barrido – DSC

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [32].

Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC se destacan las siguientes:

Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
 Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
 Estabilidad térmica de los materiales. Cinética de cristalización de los materiales.

Para identificar el tipo de transformación que tiene lugar a una determinada temperatura, es preciso acudir, la mayor parte de las veces, a técnicas experimentales complementarias que nos permitan ratificar la validez de las conclusiones extraídas de las curvas DSC [32].

1.3.2 Películas

1.3.2.1 Propiedades superficiales

- **Microscopía electrónica de barrido**

Como el límite de amplificación de un microscopio óptico convencional está restringido por la longitud de onda de la luz visible; los microscopios electrónicos emplean electrones, que tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz y pueden revelar estructuras mucho más finas. La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4000 Å ($1\text{Å} = 1 \times 10^{-10}\text{m}$). La longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es de de 0,5 Å aproximadamente [33].

Un microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones producido por una fuente de electrones que puede ser un cañón termoiónico (filamento de tungsteno o de hexaboruro de lantano) o un cañón de emisión de campo FEG, por sus siglas en inglés (*Field Emission Gun*). Cuando los electrones colisionan con la muestra, [33] se producen varios fenómenos:

Electrones secundarios: La propia muestra emite electrones secundarios debido a la colisión con el haz incidente para generar imágenes tridimensionales de alta resolución SEI (*Secondary Electron Image*) por sus siglas en inglés, la energía de estos electrones es muy baja, inferior a 50 eV, por lo que los electrones secundarios provienen de los primeros nanómetros de la superficie.

Electrones retrodispersados. Algunos electrones primarios son reflejados o retrodispersados tras interactuar con los átomos de la muestra. La intensidad de emisión de estos electrones está directamente relacionada con el número atómico medio de los átomos de la muestra (Z promedio), así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados, permitiendo la obtención de imágenes planas de composición y topografía de la superficie BEI (*Backscattered Electron Image*).

Absorción de electrones. La muestra absorbe electrones en función del espesor y la composición; esto produce la diferencia de contraste en la imagen.

Emisión de rayos X. Cuando los electrones de niveles internos son expulsados por la interacción de los electrones primarios, habrá transiciones entre los niveles de energía con emisión de rayos X, esta energía y longitud de onda están relacionadas con la composición elemental del espécimen, permitiendo realizar análisis químicos mediante espectroscopía por dispersión de energía y de longitud de onda (EDS y WDS).

Emisión de electrones Auger. Cuando un electrón es expulsado de un átomo, otro electrón más externo puede saltar hacia el interior para llenar esta vacancia resultando en un exceso de energía. Esta energía extra puede ser liberada emitiendo un nuevo electrón de la capa más externa (electrón Auger). Son utilizados para obtener información sobre la composición de pequeñísimas partes de la superficie de la muestra.

Todas estas señales están relacionadas entre sí y dependen en gran medida de la topografía, el número atómico y el estado químico de la muestra; por lo tanto, un microscopio electrónico de barrido (MEB) suministra información morfológica, topográfica y composicional de las superficies de las muestras.

Dentro de las ventajas de la microscopía electrónica de barrido es posible citar: Su gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes permitiendo enfocar y observar amplias zonas de la muestra al mismo tiempo. Puede producir imágenes de alta resolución (de hasta 3 nm), es decir, que detalles muy cercanos en la muestra pueden ser observados separadamente a alta magnificación.

- **Microscopía de fuerza atómica**

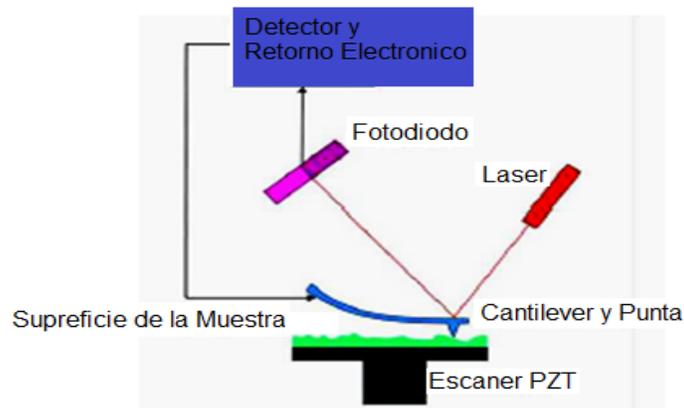
La microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy* – AFM) es una de las técnicas con mayor poder de resolución a escalas nanométricas. La figura 1.14 muestra el esquema de funcionamiento del AFM.

El equipo posee una punta con un radio de aproximadamente de 5-20nm, esta barre la superficie en xyz con una resolución de un nanómetro y un rango dinámico del orden de $10\mu\text{m}$ en dirección z y arriba de $100\mu\text{m}$ en las direcciones x y y [34].

El AFM genera una imagen topográfica de la superficie en x y y, y puede construir imágenes en 3D. Debido a que una sonda que se encuentra sujeta a un cantilever interactúa con los átomos de la superficie, haciendo contacto o no, experimenta una fuerza que deflejará la aguja elásticamente. Las fuerzas experimentadas son mecánicas de contacto, Van Der Waals, capilares, de enlace atómico, electrostáticas, magnéticas entre otras. El método más común de medida de la fuerza es a través de la deflexión del cantilever sentido por un sistema láser [34].

El dispositivo de AFM tiene tres modos de operación: a) el modo contacto, se usa cuando la fuerza magnética entre punta y muestra es repulsiva, la deflexión se mantiene constante al recorrer la muestra (fuerza 1-1000 nN). Este modo se emplea principalmente para conocer topografía. b) En el modo no contacto, el cantilever se hace vibrar con un sistema piezoeléctrico cerca de la frecuencia natural. La frecuencia y amplitud de vibración son afectados por la interacción con la muestra. La frecuencia de resonancia es optimizada por la muestra y el equipo al mantener constante la amplitud o la frecuencia de vibración, este modo se usa para determinar composición y topografía [34].

Figura 1-14: Microscopio de fuerza atómica [34]



c) El modo tapping, hace vibrar el cantilever con el sistema piezoeléctrico cerca de la frecuencia natural haciendo contacto intermitente con la pieza, la amplitud se ve afectada por la interacción entre punta y la muestra; esto hace que el equipo modifique la altura para mantener dicho parámetro constante, se utiliza para determinar topografía y composición [34].

1.3.2..2 Corrosión

La corrosión se puede definir como la degradación de un metal o aleación por reacciones químicas o electroquímicas, con el consiguiente deterioro de sus propiedades, limitando su vida en uso y perdiendo eficiencia en las aplicaciones a las que va destinado. La destrucción del metal empieza en la superficie y se va propagando hacia el interior [35], [36].

Normalmente se considera que la corrosión se produce básicamente por dos procesos:

Oxidación directa de la superficie metálica. Es un proceso puramente químico en el que la superficie se oxida uniformemente. Este tipo de corrosión es típica cuando el acero está sometido a altas temperaturas, de modo que la capa que se forma queda bien adherida al sustrato e incluso puede hacer de barrera física [20].

Contacto con un medio líquido agresivo (generalmente disolución acuosa), que genera sobre el metal zonas con diferente comportamiento. El proceso ocurre mediante un mecanismo electroquímico, y el metal no se corroe de forma uniforme. De esta manera, se crea una pila, con un ánodo y un cátodo, donde es necesario mantener el circuito a través de un electrolito para que progrese la corrosión [36].

Según las definiciones anteriores, el deterioro por causas físicas como son la erosión, cavitación o desgaste, no se consideran como fenómenos de corrosión propiamente dichos, si bien en muchos casos el ataque químico va acompañado del físico [37].

- Tipos de corrosión. Existen diversos criterios para clasificar los tipos de corrosión que puede sufrir un metal. Los criterios más utilizados son: [37]

- El medio en que se produce (se habla de corrosión atmosférica, marina, aguas naturales, etc.).
- La acción mecánica que acompaña al ataque químico (cavitación por erosión, por frotamiento, corrosión bajo tensión, fatiga).
- La zona de ataque (uniforme, localizada, picaduras, intercrystalina, transcristalina).

La última clasificación es la más utilizada, por lo que merece una breve descripción de los tipos de corrosión:

Ataque uniforme. Este tipo de corrosión tiene lugar cuando el metal se expone a un medio agresivo o a altas temperaturas, originándose una oxidación o pérdida de brillo uniforme (*tarnishing*). Este tipo de corrosión no es muy importante a menos que su velocidad sea muy elevada. Para evitarla se utilizan recubrimientos protectores o bien mecanismos de protección catódica [37].

Corrosión por picaduras. Es una corrosión localizada y profunda, donde la velocidad de corrosión es mucho mayor en unas áreas que en las otras. Es difícil de detectar, dado que el diámetro de las picaduras es muy pequeño, y muchas veces se produce sobre superficies recubiertas [38]. Este tipo de corrosión suele aparecer en los aceros inoxidable que están en contacto con disoluciones que contienen iones como Cl^- y Br^- . Cuando un metal recubierto sufre una perforación por ataque con iones cloruro, se vuelve más electronegativo y la relación de áreas catódica (correspondiente al recubrimiento) y anódica (metal desnudo) se eleva, disparando la velocidad de corrosión. Por tanto, este tipo de proceso ocurre por ruptura de la película protectora y, una vez iniciada la perforación, el proceso se vuelve autocatalítico, ya que se provoca una difusión de los iones Cl^- hacia la picadura, mientras que la hidrólisis de los iones metálicos genera una disolución ácida que facilita cada vez más la disolución del metal. La adición de pequeñas concentraciones de Mo (2%), mejora el comportamiento de los aceros ante este tipo de corrosión.

Corrosión intergranular. Este tipo de corrosión tiene lugar en los borde de grano del metal, que son zonas más propensas a la acumulación de impurezas y/o agregaciones, así como al enriquecimiento o empobrecimiento en uno de los aleantes. El resultado de este tipo de

corrosión supone una pérdida de resistencia a la fractura y de ductilidad del material. Se trata de una corrosión muy rápida, que penetra profundamente el metal y que, en algunos casos, produce daños catastróficos. Se suele dar en aceros austeníticos con un tratamiento térmico inadecuado. Estos aceros, cuando se calientan en el margen de 400 – 750 °C, se sensibilizan debido a que las zonas contiguas a los bordes de grano se empobrecen en cromo. A estas temperaturas, el carburo de cromo es insoluble en la solución sólida y precipita en los bordes de grano [37].

Corrosión por rendijas o resquicios. Este tipo de corrosión se da cuando pequeñas cantidades de disolución quedan estancadas en una rendija, defecto superficial o entre el sustrato y algún objeto que esté localizado sobre la superficie metálica, es decir, siempre que se den condiciones de estancamiento. Tiene lugar por diferencias de concentración de iones metálicos u oxígeno entre la rendija y la disolución estancada [37].

Corrosión filiforme. Es un tipo especial de corrosión por rendijas, que ocurre en presencia de películas protectoras. Es la corrosión en forma de hilos o filamentos que se presenta por lo general por debajo de recubrimientos delgados expuestos a ambientes húmedos, por lo que suele dar en superficies esmaltadas y pintadas, por ejemplo electrodomésticos, latas, etc., que están expuestas a la humedad atmosférica [1].

Corrosión bajo tensión. Este tipo de corrosión aparece en materiales expuestos a un esfuerzo mecánico constante y a la acción de un medio corrosivo [33, 5]. La tensión puede ser aplicada exteriormente o ser de tipo residual. Para que ocurra este tipo de corrosión es necesaria la presencia de un medio corrosivo para cada aleación o metal, aunque la aparición y el rápido progreso de las grietas dependen también de la tensión y de la presencia de oxidantes. Para evitar este tipo de corrosión hay que reducir las tensiones internas con un tratamiento térmico conveniente, y las tensiones externas reduciendo la carga a la que está sometida la pieza [37].

Corrosión por fatiga. La fatiga es la tendencia que presentan los metales a desarrollar grietas hasta la fractura, cuando se someten a esfuerzos repetidos o cíclicos [5, 33, 36]. Si el esfuerzo aplicado cíclicamente se mantiene por debajo de un valor determinado, que se

denomina fatiga límite, el metal no sufre fractura por más prolongados que sean los esfuerzos. Cualquier medio agresivo que produzca corrosión localizada aumenta la posibilidad de aparición de fallos por fatiga [37].

Corrosión por erosión. Este tipo de corrosión aparece cuando sobre el sustrato metálico circula, a gran velocidad, un líquido que contiene partículas que chocan contra la superficie (tuberías de petróleo o gas licuado). Los recubrimientos se dañan o arrancan y el metal queda al descubierto. Las zonas dañadas presentan formas típicas de surcos, excavaciones, ondulaciones, etc [37].

- **Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy* – EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias [39]. En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes como: resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados "circuitos eléctricos equivalentes".

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) esta dada por la ley de ohm.

$$E = IR \quad \text{Ec. 1.8}$$

En donde E es en volts, I en amperes y R en ohms. En el caso de un señal alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E = IZ \quad \text{Ec. 1.9}$$

En la ecuación 1.9, Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de hertz (Hz) [39].

De esta manera, es posible definir la admitancia (Y) de un circuito de CA. La admitancia es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica y por otra parte, los equipos usados en estudios de EIS miden en realidad la admitancia.

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{E} \quad \text{Ec. 1.10}$$

La impedancia de un sistema a determinada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el "espectro de impedancia". El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario (asociado a la raíz cuadrada de -1) [39].

En la comprensión de la teoría que soporta la técnica de EIS, es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios o "fasores", los cuales pueden ser representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand" [39].

Un voltaje sinusoidal puede ser representado por la siguiente expresión:

$$E = \Delta E \sin \omega t \quad \text{Ec. 1.11}$$

En donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, relacionada con la frecuencia f de acuerdo a:

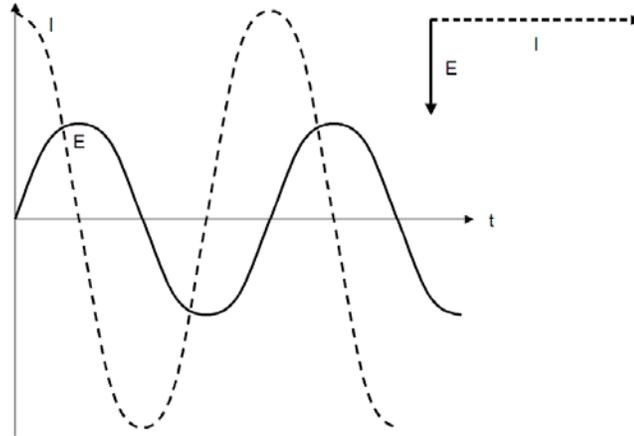
$$\omega = 2\pi f \quad \text{Ec. 1.12}$$

En la mayoría de los casos, la corriente (I) asociada a una señal de potencial sinusoidal, es también sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial. Esto puede ser representado de acuerdo a la siguiente expresión [39]:

$$I = \Delta I \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad \text{Ec. 1.13}$$

Lo anterior significa que, en términos de fasores, los vectores giratorios están separados en el diagrama polar por un ángulo φ , como se muestra en la figura 1-15.

Figura 1-15: Representación en fasores de la corriente (I) y el potencial (E) con el tiempo (t), para una relación entre corriente y potencial [39]



Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas [39]:

- a) Módulo de la impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (φ).
- b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

El módulo de la impedancia $|Z|$, el ángulo de fase (φ) y los componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre si de acuerdo a las siguientes expresiones [39]:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 \quad \text{Ec. 1.14}$$

$$\tan\varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad \text{Ec. 1.15}$$

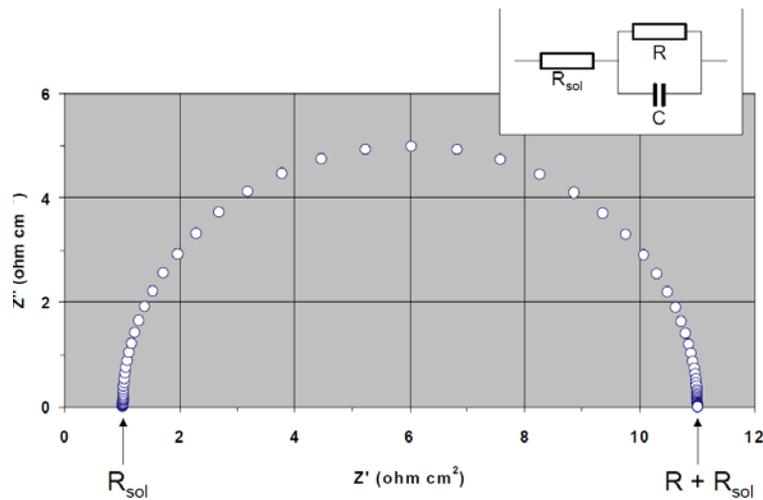
$$Z' = |Z|\cos\varphi \quad \text{Ec. 1.16}$$

$$Z'' = |Z|\sin\varphi \quad \text{Ec. 1.17}$$

Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo (ver Figura 1.16), y corresponde a graficar $-Z''$ contra Z' [39].

Figura 1-16: Componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia total (Z) [39]



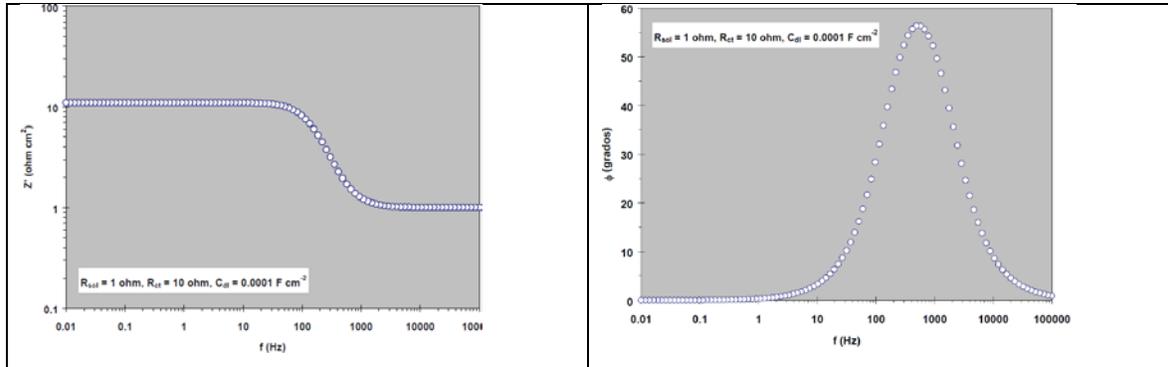
Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son [39]:

- Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).
- Ángulo de fase (φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente [39], ver figura 1.17.

Figura 1-17: Diagramas de Bode [39]

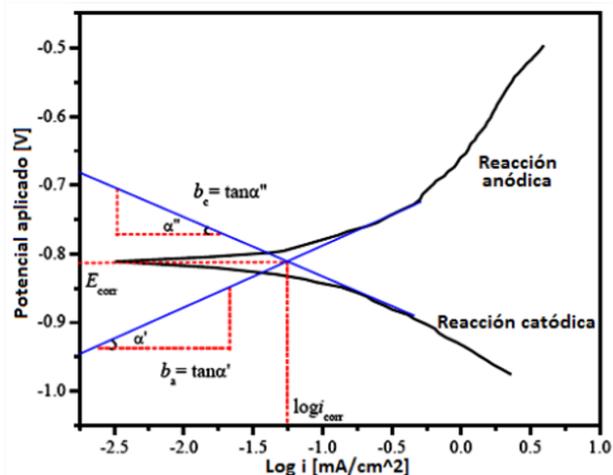


1.3.2.3 Curvas potenciodinámicas de polarización

El ensayo de polarización Tafel es una técnica destructiva que permite determinar el potencial y la intensidad de corrosión, mediante la extrapolación de las pendientes a partir de las curvas obtenidas, también permiten obtener el potencial de picadura, si existe y la estabilidad de la capa de pasivación [40]. Los datos de esta técnica se grafican potencial (V) versus corriente ($\log I_{corr}$) como se observa en la figura 1.18. La intersección entre las pendientes catódica y anódica corresponde a la corriente de corrosión. La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la ecuación 1.18:

$$\text{Velocidad de corrosión (mpy)} = 0,13(I_{corr}) \left(\frac{W_e}{\rho} \right) \quad \text{Ec. 1.18}$$

Donde ρ es la densidad del material de prueba en g/cm^3 , W_e es el equivalente electroquímico del peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, y 0,13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para reportar la tasa de corrosión en milipulgadas por año (mpy), cuando I_{corr} es expresada en $\mu\text{A/m}^2$ [40].

Figura 1-18: Representación gráfica de las curvas de polarización Tafel [40]

1.3.2.4 Propiedades tribológicas

La palabra tribología es derivada de la palabra griega "tribos" que significa frotamiento, por tanto la traducción literal podría ser "la ciencia del frotamiento". Los diccionarios definen tribología como la ciencia y la tecnología de superficies interactuando en movimiento relativo y prácticas relacionadas. La tribología estudia condiciones de operación aplicadas a problemas de gran significado económico, es decir, fiabilidad, mantenimiento, y desgaste de equipo técnico, en el rango de dispositivos desde naves espaciales hasta del hogar [41].

- **Desgaste**

El desgaste es definido como el proceso de remoción de material de una superficie sólida, como un resultado del movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En el proceso continuo de desgaste, el material puede ser removido de la superficie y expulsado o puede resultar transferido a la otra superficie o también puede romperse y quedar atrapado dentro del contacto como una partícula libre de desgaste [41].

El desgaste ocurre por mediación de fenómenos mecánicos y de fenómenos químicos. El desgaste por todos los mecanismos, excepto por fatiga mecánica, ocurre mediante remoción gradual de material en numerosas porciones diminutas que pueden variar enormemente en su tamaño desde nivel atómico hasta micras. En varios casos, el desgaste

puede ser iniciado por un mecanismo y puede avanzar por otros mecanismos distintos. En el proceso de desgaste se distinguen mecanismos principales que sólo tienen en común la remoción de material desde el roce de superficies. Los mecanismos más comunes son: adhesivo y abrasivo [41].

Desgaste adhesivo. En los puntos de contacto reales entre dos superficies en deslizamiento, puede ocurrir la adhesión instantáneamente entre las asperezas de cada superficie y con el movimiento, los contactos adheridos son cortados por el deslizamiento generando fragmentos. Los fragmentos resultantes pueden quedar adheridos y transferidos a la otra superficie o bien desprenderse y ser partículas de desgaste libres. El desgaste por adhesión también puede ocurrir átomo a átomo, resultando una huella de desgaste muy suave.

El volumen en un desgaste adhesivo, Vol es generalmente proporcional a la carga aplicada W y a la distancia de deslizamiento x , y usualmente es inversamente proporcional a la dureza H de la superficie que es desgastada, por tanto el volumen desgastado está dado por [41]:

$$Vol = \frac{kWx}{H} \quad \text{Ec. 1.19}$$

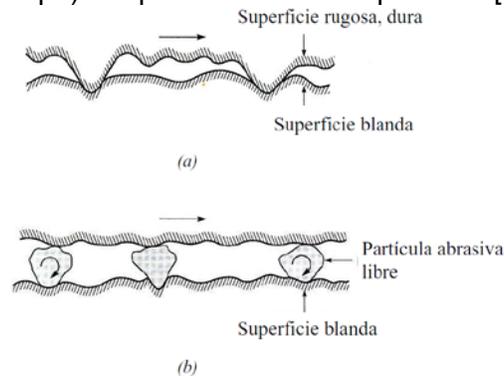
donde k es un coeficiente de desgaste adimensional que depende de los materiales en contacto y su limpieza. Esta relación fue observada primero por Holm y Archard. El análisis de Archard para justificar la expresión 1.19 sugiere dos reglas de desgaste: que el volumen desgastado es independiente del área aparente A_a y que es directamente proporcional a la carga aplicada. Estas reglas son análogas a las leyes de Amontons de fricción. Además, el desgaste se mantiene constante al aumentar la distancia de deslizamiento o el tiempo y es independiente de la velocidad de deslizamiento [41].

Desgaste abrasivo. Es el segundo mecanismo de desgaste. Este tipo de desgaste sucede cuando asperezas de una superficie dura o bien partículas libres duras deslizan sobre una

superficie más blanda y producen daño en esta superficie por deformación plástica y fractura [41]. Las dos situaciones del desgaste abrasivo son presentadas en la figura 1.19.

Figura 1-19: Ilustración de dos formas de desgaste abrasivo.

(a) superficie áspera y dura deslizando sobre una superficie más blanda y (b) partículas abrasivas libres (tercer cuerpo) atrapadas entre las superficies [41]



De forma similar a la ecuación deducida por Archard para el desgaste adhesivo, el desgaste abrasivo de contactos plásticos se puede cuantificar de acuerdo a la expresión:

$$Vol = \frac{k_{abr}Ws}{H} \quad \text{Ec. 1.20}$$

Donde k_{abr} es un coeficiente de desgaste adimensional que puede incluir los efectos de distribución geométrica de las asperezas, W es la carga normal aplicada, s es la longitud de la traza de abrasión y H es la dureza del material más blando [41].

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales es necesario tener algún parámetro cuantitativo universal para el desgaste. Usar el volumen de material desgastado no es útil ni ilustrativo debido a las diferencias en las condiciones de prueba usadas, por tanto a partir de la ecuación 1.19 se formula la tasa de desgaste K como el valor más práctico y general de la tasa de desgaste, dada por la siguiente expresión:

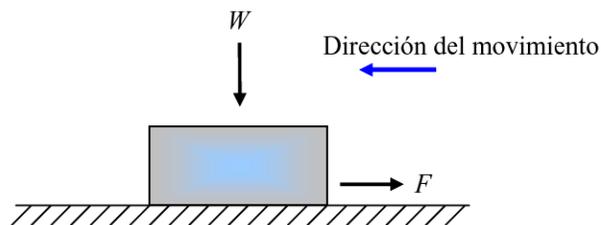
$$K = \frac{Vol}{Wx} \quad \text{Ec.1.20}$$

cuando se cumpla la expresión 1.19, la tasa de desgaste K representa el valor de la constante k dividido por la dureza H , sus unidades son: m/Nm , [41].

- **Fricción**

La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fuerza tangencial resistiva, la cual actúa en una dirección directamente opuesta a la dirección del movimiento, es llamada fuerza de fricción F , figura 1.20, [41]

Figura 1-20: Diagrama de cuerpo libre que ilustra el deslizamiento de un cuerpo libre sobre una superficie [41]



Existen dos leyes básicas de fricción que se cumplen en un amplio rango de aplicaciones. Estas leyes son conocidas como leyes de Amontons, después de que el físico francés Guillaume Amontons las redescubrió en 1699; Leonardo da Vinci, sin embargo, fue el primero en introducir el concepto de coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal, pero sus cuadernos permanecieron sin publicar 200 años [41]. La descripción de estas leyes inicia con:

$$F = \mu W \quad \text{Ec. 1.21}$$

Donde F es la fuerza de fricción, W es la carga normal sobre el contacto y μ es una constante conocida como el coeficiente de fricción estático (μ_s) o coeficiente de fricción cinético (μ_k) que es independiente de la carga normal. En el caso de la fuerza de fricción estática es posible expresar esta ley en términos de ángulo de reposo límite θ definido por [41]:

$$\mu_s = \tan\theta \quad \text{Ec. 1.22}$$

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción (o coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no del área real de

contacto) por este motivo un paralelepípedo de cualquier peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras [41].

A estas dos leyes se añade una tercera ley, que es con frecuencia atribuida a Coulomb [41]. Esta ley estipula que la fuerza de fricción cinética (o coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento empieza.

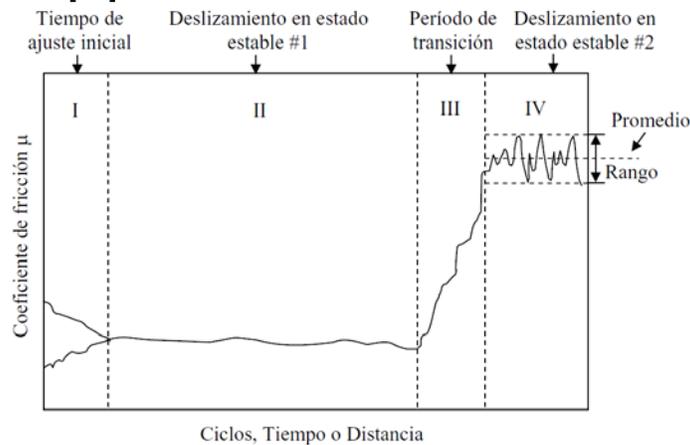
Para la caracterización de la fricción se utilizan diferentes técnicas todas ellas basadas en producir el deslizamiento a lo largo de una pista, aplicar una carga normal, y medir la fuerza tangencial de fricción. Para los ensayos de fricción sin lubricación los equipos más utilizados son los basados en punta sobre disco giratorio (*pin-on-disk*) y bola sobre disco giratorio (*ball-on-disk*). En estos equipos la muestra es plana y está sujeta en un portamuestras que gira a velocidad constante, el contracuerpo puede ser una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo, el ensayo tiene lugar sobre una pista de deslizamiento de forma circular. El contracuerpo pasa muchas veces por el mismo sitio. A lo largo del ensayo, la carga normal y la velocidad se mantienen constantes, mientras que la fuerza tangencial de fricción se mide constantemente con un sensor y se registra a lo largo del tiempo y de las múltiples vueltas [41].

El registro de la fuerza de fricción se efectúa y se representa el coeficiente de fricción a lo largo del tiempo como el cociente de la fuerza de fricción dividido por la carga normal. Estos registros muestran la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de todo el ensayo [41].

Durante el deslizamiento sin lubricación ocurren transiciones en los mecanismos de fricción y ocurren cambios en las condiciones de acoplamiento de las superficies. La figura 1.21 muestra una curva típica obtenida en un ensayo de fricción. Durante un primer período llamado tiempo de ajuste inicial (I) (*initial setting time*), el coeficiente de fricción acostumbra a variar ampliamente bien creciendo o bien disminuyendo. En este período pueden ocurrir distintos fenómenos: que las asperezas sean deformadas o bien desgastadas por lo que las superficies se pueden acoplar mejor, que las películas superficiales iniciales se desgasten (óxidos, contaminantes, etc.) o que se formen nuevas películas estables. Después del tiempo de ajuste inicial la fuerza de fricción generalmente se estabiliza (II). El

valor medio de la fricción medida durante el período estable (II) se considera como el coeficiente de fricción del par ensayado. Dado que se trata de un ensayo de fricción de múltiples pasadas, el estado de la pista de deslizamiento en la muestra puede degenerar y después de un largo período estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico (III). Después de este cambio abrupto el coeficiente de fricción se puede volver a estabilizar (IV), presentando fluctuaciones debido a las partículas de desgaste presentes en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial es crítico para una vida larga del par de fricción, un período de ajuste inicial incorrecto puede resultar en serios daños y falla prematura [41].

Figura 1-21: Curva típica del coeficiente de fricción μ en función de los ciclos, el tiempo o la distancia recorrida [41]



1.3.2.5 Propiedades mecánicas

▪ Adhesión

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, capilaridad o combinaciones de éstas [41], [42]:

La fuerza de adhesión tiene su origen en los enlaces moleculares entre el recubrimiento y el sustrato. También existen otras fuerzas que tienden a unir o separar recubrimiento-

sustrato como son las macro-tensiones residuales en el recubrimiento y en el sustrato que puedan proporcionar alguna componente de fuerza perpendicular a la interficie.

Un aspecto a considerar es la diferencia entre adhesión y cohesión. La cohesión representa las fuerzas de unión atómica dentro de un material; o sea, las fuerzas que existen en el volumen del material uniendo un átomo a otro o una molécula a otra y evitando que el sólido se separe en partes. Las fuerzas de adhesión son, en general, superiores a las de cohesión, pero en algunos casos esta relación puede ser inversa; cuando se evalúa la adhesión entre dos superficies se distingue entre fallas adhesivas (fractura en la interfase) y fallas cohesivas (fractura en el volumen de uno de los materiales) [41].

La adhesión es causada por atracciones interatómicas, por tanto la adhesión se considera que tiene naturaleza química o bien física. Una interacción química involucra la formación de enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces metálicos o enlaces por puente de hidrógeno; mientras que una interacción física involucra fuerzas de van der Waals o bien fuerzas electrostáticas, siendo mucho más débiles que las de interacción química [41].

Una de las técnicas empleadas para la evaluación de la adhesión en recubrimientos es la prueba de rayado o *Scratch Test*. Una de las razones de la amplia aceptación de esta prueba en la práctica es debido a que es un ensayo sencillo, que requiere poca o ninguna preparación de la muestra, suministra resultados cuantitativos de adhesión y es muy rápida.

Este ensayo consiste básicamente en realizar una indentación con un indentador de geometría Rockwell C (indentador cónico de ángulo apical 120° con radio de 200 μm) mientras la muestra o el indentador se desplaza en una dirección (dirección de rayado), manteniendo en todo momento la punta del indentador en contacto con la muestra. Este rayado puede realizarse a carga constante durante toda una raya y aumentando la carga en rayas sucesivas, o se puede hacer aumentando la carga progresivamente en una única raya.

La carga aplicada W es aumentada hasta que el surco de deformación en el sustrato causa tensiones las cuales resultan en fallas de la capa. La carga más pequeña a la cual el recubrimiento es dañado por falla adhesiva o cohesiva es llamada **carga crítica** (L_c) y es

determinada por emisión acústica, por el coeficiente de fricción o por el perfil de penetración y se debe constatar por microscopía óptica o electrónica. La definición de falla en este caso puede ser el inicio de agrietamiento alrededor del indentador, desprendimiento de la película, o la producción de un canal en el cual todo el recubrimiento ha sido removido [41].

El tipo de falla del recubrimiento depende en alguna medida de la ductilidad de la película y del sustrato. La figura 1.22a muestra un esquema de la forma como se realiza una prueba de rayado, en la figura 1.22b se puede observar una gráfica típica del coeficiente de fricción vs. carga aplicada.

A cargas pequeñas el coeficiente de fricción corresponde al del recubrimiento y en la medida en que se aumenta la carga, la fricción empieza a aumentar como se van generando fallos en el recubrimiento. Generalmente, para recubrimientos delgados duros, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final. El punto señalado como carga crítica menor corresponde a la carga mínima a la cual ocurre la primera grieta. El punto en el que se indica la carga crítica mayor corresponde a la carga a la cual ocurre el desprendimiento completo del recubrimiento [41].

Las características observadas en la traza de rayado residual se pueden comparar con los patrones de referencia previamente publicados a fin de establecer los diferentes modos de falla o fractura. La figura 1-23 muestra una clasificación de los tipos de falla que se encuentran en un ensayo de rayado. Cuando se aplican pequeñas cargas se produce una deformación elástica y plástica sin causar daño aparente en la capa, figura 1.23a. Cuando la carga es aumentada se puede originar la aparición de grietas (fig. 1.23b) debido a las tensiones inducidas con el indentador. Estas grietas pueden causar el desconchado del sistema bien sean de origen adhesivo o cohesivo, figura 1.23c. Cuando hay un aumento muy acusado de las fuerzas de fricción (cargas mayores), es probable que ocurra el desprendimiento de la capa, figura 1.23d [41].

Figura 1-22: (a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test" y (b) gráfica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada [41]

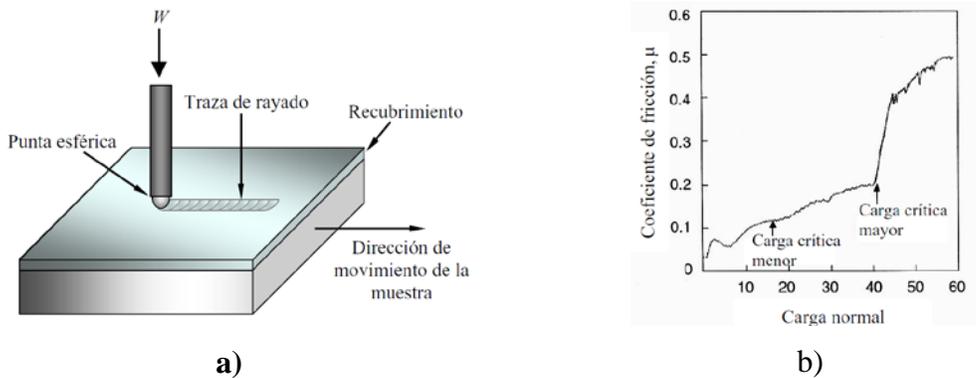
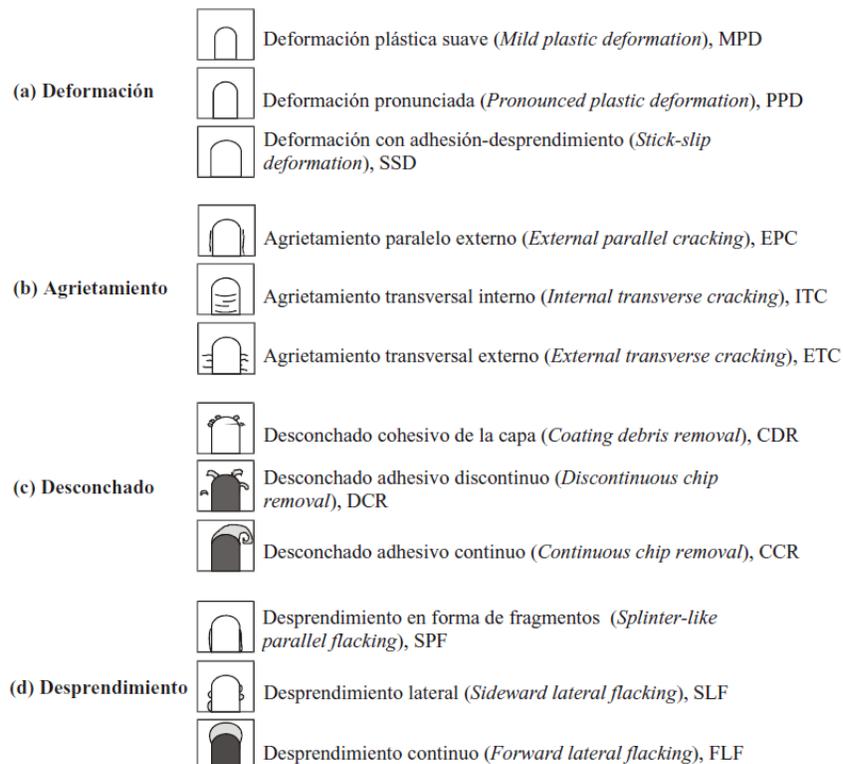


Figura 1-23: Clasificación de los diferentes mecanismos de falla provocados por un indentador esférico en un sistema capa-sustrato. Las partes oscuras son las zonas del sustrato que han quedado descubiertas [41]



- **Dureza**

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente. Por ejemplo, en metalurgia dureza es la resistencia de un material a ser penetrado; mientras que en mineralogía es la resistencia al rayado. Las pruebas de dureza son un método de inspección muy común, que se utilizan para conocer las propiedades mecánicas de un material, debido a la relación que existe entre la dureza y otras propiedades mecánicas del material. Entre la medida de dureza y la prueba de tracción que mide la resistencia de un material al ser estirado o comprimido, su módulo elástico, su límite elástico y su tenacidad, los resultados pueden ser paralelos uno del otro; pero la dureza es una prueba de más simple aplicación y relativamente no destructiva [41].

La dureza no es una propiedad fundamental de un material. Los valores de dureza no son absolutos y no hay estándares universales de estos valores. La dureza solamente tiene un valor cuantitativo en términos de la deformación producida por un indentador de forma específica, con una carga aplicada, por un tiempo dado. El principal propósito de la medida de dureza es determinar si un material o el tratamiento particular al que ha sido sometido son adecuados para un uso específico. Existen los métodos estáticos y dinámicos de medida de dureza [41].

En los ensayos de indentación estática un indentador de geometría determinada penetra en la superficie de una muestra cuando se aplica sobre él una fuerza grande conocida (apoyando una masa calibrada sobre el indentador). La dureza H se evalúa a partir de la magnitud de la deformación plástica o permanente observada sobre el material cuando el indentador es retirado. La superficie deformada se determina mediante la medida de la penetración del indentador o bien midiendo directamente el área de la huella residual sobre la superficie del material, la dureza se calcula de acuerdo a la expresión [41], [43]:

$$H = \frac{P}{A} \quad \text{Ec. 1.24}$$

donde P es la fuerza normal aplicada al indentador y A es el área superficial de la huella residual.

Los ensayos de indentación con impresores puntiagudos (Vickers, Knoop, Berkovich) son ampliamente utilizados, si bien en el caso de recubrimientos es necesario limitar la profundidad de penetración del impresor. Esta circunstancia exige que las cargas máximas aplicadas sean muy inferiores a las utilizadas en materiales masivos. Por ello, los durómetros tradicionales han sido reemplazados por equipos más sofisticados, (ultramicrodurómetros y nanodurómetros) que, además, permiten registrar la carga aplicada frente a la profundidad de penetración en el transcurso del ensayo. Estos ensayos suministran una valiosa información sobre la respuesta elástico-plástica de los materiales y resultan especialmente idóneos en el caso de los recubrimientos delgados [44], [45].

Sin embargo, cuando se utilizan impresores puntiagudos se ejerce una presión constante desde el inicio del contacto, que se identifica con la dureza del material, de forma que se genera siempre una cierta deformación plástica con independencia según sea la carga aplicada, si bien la extensión de la zona deformada aumenta al aumentar ésta. Por el contrario, la utilización de impresores esféricos (ensayos Hertz) permite variar la presión de contacto desde valores muy pequeños hasta un cierto valor límite, que se identifica con la dureza del material, permitiéndonos estudiar separadamente el régimen elástico y elasto-plástico; para aumentar la presión de contacto basta aumentar la carga aplicada o bien utilizar impresores esféricos de radio inferior [45].

Ensayos Berkovich. Este ensayo consiste en la aplicación de una carga ($< 1\text{N}$) sobre la superficie del material problema, utilizando un impresor en forma de pirámide de base triangular y ángulo apical de $65,27^\circ$. En la figura 1.25 se muestra una curva típica de indentación correspondiente a un material elasto-plástico. Esta curva representa la relación entre la carga de indentación, P y la correspondiente profundidad de penetración, h , las cuales son continuamente registradas durante el ensayo [45].

La aproximación de uso más generalizado para analizar esta curva consiste en asumir que la profundidad de penetración en carga máxima, h_{max} , se puede expresar en la forma:

$$h_{max} = h_p + h_e \quad \text{Ec. 1.27}$$

donde h_p y h_e representan las penetraciones en carga máxima asociadas a las deformaciones plástica y elástica del material problema, respectivamente. Además, se asume que el valor de h_e coincide con el desplazamiento elástico que se obtendría al aplicar la misma carga con un impresor cilíndrico rígido, siendo el área de su sección circular igual al área de contacto proyectada en carga máxima correspondiente al ensayo Berkovich [45].

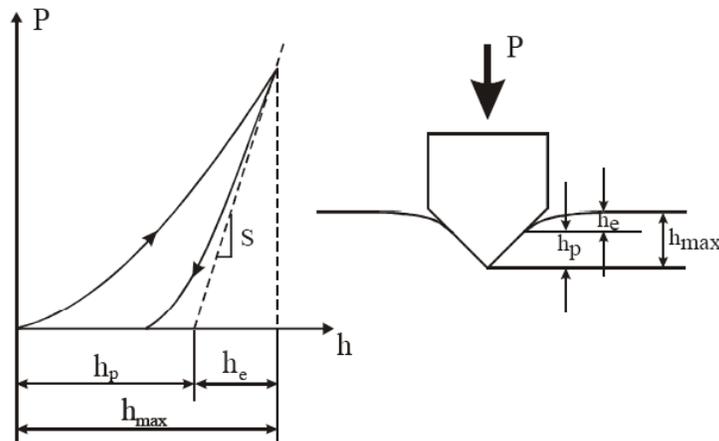
$$\pi R^2 = A_p \quad \text{Ec. 1.28}$$

Así pues, a partir de las curvas de indentación se obtienen de forma inmediata los valores de h_e y h_p , tal y como se ilustra en la figura 1.25:

$$h_e = \frac{P_{max}}{S}, \quad h_p = h_{max} - h_e \quad \text{Ec. 1.29}$$

donde S es la pendiente de la curva $P-\delta$ correspondiente al tramo inicial de descarga [45].

Figura 1-25: Curva típica carga-profundidad de indentación [45]



Cuando se utilizan impresores puntiagudos la presión de contacto es independiente en carga aplicada, identificándose como la dureza del material, y se obtiene simplemente dividiendo la carga aplicada por el área de contacto proyectada, A_p .

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p} \quad \text{Ec. 1.30}$$

En cuanto al módulo de Young, E , a partir de la relación de Sneddon correspondiente al contacto elástico con un impresor cilíndrico de radio R :

$$P_{\max} = \frac{2Rh_e E}{1-\nu^2} \quad \text{Ec. 1.31}$$

y teniendo en cuenta las igualdades (1.30) y (1.31), se obtiene finalmente:

$$E^* = \frac{E}{1-\nu^2} = \frac{1}{2} S(\pi/A_p)^{1/2} \quad \text{Ec. 1.32}$$

La determinación de H y E , exige calcular previamente A_p a partir de los valores experimentales de h_p . Para impresores Berkovich se verifica:

$$A_p = 3^{3/2} h_p^2 t g^2 \theta \quad \text{Ec. 1.33}$$

donde θ es el ángulo característico del impresor Berkovich ($\theta = 65,27^\circ$) Este valor se escoge de forma que la relación numérica entre A_p y h_p coincida con la de impresores Vickers [45], esto es:

$$A_p = 24,50 h_p^2 \quad \text{Ec. 1.34}$$

Sin embargo, la igualdad anterior es sólo válida para el caso de impresores ideales. Los impresores piramidales reales no son idealmente puntiagudos, presentando defectos de acabado de la punta asociados al proceso de mecanizado, es decir, son menos puntiagudos que los ideales de forma que su profundidad de penetración es algo menor especialmente a cargas muy pequeñas [45]. Por ello, la igualdad anterior se convierte en:

$$A_p = \chi(h_p) 24,50 h_p^2 \quad \text{Ec. 1.35}$$

donde $\chi(h_p)$ es el factor de corrección ISE de acabado de la punta, específico para cada impresor y que depende de la profundidad de penetración.

Si se pretenden determinar las propiedades mecánicas del recubrimiento, se debe recurrir a ensayos que concentren las tensiones en dicha capa, esto es, a ensayos con impresores puntiagudos (Vickers, Knoop, Berkovich). Como recomendación general, si se pretende evitar la influencia del sustrato, la profundidad de penetración debe limitarse a 1/7 del espesor total del recubrimiento [45].

1.3.2..6 Propiedades micro-estructurales

La técnica de difracción de rayos X es una de las técnicas que en la actualidad es muy utilizada debido a que el espectro de difracción de un material se convierte en la huella digital de éste, brinda información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida como ordenación y espaciado entre átomos, tamaño de cristalito entre otras. Los estudios en donde se ha aplicado esta técnica han aportado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de los metales, polímeros y otros sólidos. La determinación de los cristales se desarrolla de manera empírica, utilizando las bases de datos que vienen con el programa del equipo.

La técnica consiste en incidir una onda, cuya longitud de onda es λ en un material cristalino, ésta atraviesa los planos interatómicos que regularmente están separados una distancia a , cuando la onda incide en el material lo hace formando un ángulo θ con la horizontal, satisfaciendo la ley de Bragg (ecuación 1.47)

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (n = \text{entero}) \quad \text{Ec. 1.47}$$

Donde $2a \sin \theta$ es la diferencia de camino óptico y n es un factor entero.

Al obtener la distancia interplanar (a) se pueden determinar los parámetros de red de la estructura cristalina [34].

Conociendo el ancho de los picos de difracción es posible determinar el tamaño de grano con la fórmula de Scherrer (ecuación 1.48)

$$\Delta(2\theta) = \frac{0.9\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Ec. 1.48}$$

donde λ es la longitud de onda utilizada para el ensayo (esta depende del material del filamento), θ es el valor del ángulo en el cual se observa el pico y L es el ancho del pico de difracción tomado a la mitad de este (FWHD) [34].

1.3.2.7 Propiedades de biocompatibilidad

Se considera como biomaterial cualquier material diseñado para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo. Son muy pocos los materiales compatibles con el organismo por eso se clasifican de acuerdo a sus características y a su reacción con el organismo, así [46]:

- **Por su composición:**

Polímeros: son los materiales más fáciles de fabricar y poseen buena flexibilidad. Su gran desventaja son sus muy bajas propiedades mecánicas, son materiales que se desgastan muy rápido.

Aceros: como 316, 316 LS y de bajo contenido de carbono, aleaciones de titanio, son frecuentemente usados como biomateriales. Sus principales ventajas son la resistencia al impacto y al desgaste. Sin embargo, son de baja biocompatibilidad pues son factibles de ser corroídos en medios fisiológicos, poseen alta densidad, y dificultad para lograr la conexión con tejidos conectivos suaves.

Cerámicos: como el óxido de aluminio, aluminatos de calcio, óxidos de titanio y algunos carbonos son usados como biomateriales. Sus ventajas son la buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión e inercia química. Sin embargo, presentan problemas ante esfuerzos de alto impacto, son inelásticos, poseen alta densidad (algunos) y son de difícil producción.

Nuevos materiales: como los nanocompositos cerámicas metal-carbono o metal-nitrógeno, y las aleaciones intermetálicas complejas resultan la mayor promesa en cuanto a biocompatibilidad se refiere. Poseen la mayor parte de las ventajas anteriormente mencionadas, siendo actualmente su mayor desventaja la dificultad y costo de síntesis.

- **Por su respuesta biológica.**

Tradicionalmente se clasificaban, en función del tipo de material que los constituía, en: biocerámicas, biomateriales metálicos y biomateriales poliméricos, pero esta clasificación ha quedado prácticamente en desuso [46].

Los materiales implantados en un tejido vivo provocan en éste una respuesta biológica en la interfase implante-tejido. Esta respuesta puede ser biocompatible del tipo inerte, reabsorbible o bioactiva, con lo que los materiales biocompatibles pueden clasificarse en:

Bioinertes, aceptados por el cuerpo y pueden resistir largos periodos de tiempo en un entorno altamente corrosivo de fluidos corporales. Se suelen emplear para implantes permanentes, cirugía maxilofacial y craneal. Pertenecen a este grupo el titanio, el cromo-cobalto y sus aleaciones o materiales cerámicos basados en alúmina (óxido de aluminio), zirconia (óxido de zirconio) y óxido de magnesio.

Bioreabsorbibles o biodegradables, que se diseñan para degradarse gradualmente y ser reemplazados por el tejido huésped. Se emplean en la sutura reabsorbible o en reconstrucciones óseas como material de relleno en cirugía maxilofacial y ortopédica. Existen diferentes polímeros o cerámicas como la hidroxiapatita porosa, el fosfato tricálcico y el cemento de hidroxiapatita.

Bioactivos, que reaccionan químicamente con los fluidos corporales formando un fuerte enlace interfacial implante-tejido huésped. Se utilizan para implantes dentales y prótesis ortopédicas. Entre estos materiales se encuentran la hidroxiapatita de alta densidad, compuestos de titanio/ hidroxiapatita, vidrios bioactivos o algunas cerámicas vítreas [46].

Para el desarrollo de dispositivos biomédicos e implantes, la naturaleza química y la textura superficial de los biomateriales son factores determinantes en la biocompatibilidad, ya que la superficie del biomaterial es la primera en entrar en contacto con el tejido vivo cuando este se introduce en el cuerpo [47], [48].

Cuando los biomateriales se insertan en el cuerpo humano, sus superficies entran en contacto con el tejido huésped o con los fluidos corporales induciendo una variedad de

respuestas biológicas tales como la adsorción de proteínas, la formación de trombos e inflamación; determinadas en gran parte por las propiedades superficiales de los materiales. En consecuencia, una respuesta biológica desfavorable puede reducir con rapidez el desempeño esperado de un biomaterial o causar efectos secundarios graves, convirtiendo la modificación de las superficies de los materiales biocompatibles en un factor que es críticamente importante [47], [49].

1.4 Estado del arte

El desarrollo de esta investigación está contemplada dentro del proyecto: "*Functionalities of Bismuth based nanostructures*" BisNano, código FP7-NMP-2010-EU-Mexico. Este proyecto es desarrollado entre grupos de investigación de 18 universidades, especialmente, de la Unión Europea y México. El único país suramericano que participa es Colombia con la Universidad Nacional – sede Bogotá. En la siguiente tabla, se relacionan las diferentes universidades que trabajan en la ejecución del proyecto BisNano.

Agrupación de universidades que ejecutan el proyecto BISNANO

No.	Nombre	Sigla	País
1	UNIVERSITY OF PICARDIE JULES VERNE	UPJV	France
2	FACULDADE CIENCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE COIMBRA	FCTUC	Portugal
3	AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS	CSIC	Spain
4	TECHNISCHE UNIVERSITAET HAMBURG-HARBURG	TUHH	Germany
5	ISTITUTO NAZIONALE DI RICERCA METROLOGICA	INRIM	Italy
6	POLITECNICO DI TORINO	POLITO	Italy
7	FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V	IZFP	Germany
8	UNIVERSITY COLLEGE DUBLIN, NATIONAL UNIVERSITY OF IRELAND, DUBLIN	NUID-UCD	Ireland
9	THE UNIVERSITY OF LIVERPOOL	ULIV	United Kingdom
10	UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA	UNAL	Colombia
11	UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO	UNAM	Mexico
12	CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL	CINVESTAV	Mexico
13	UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA	UAMI	Mexico
14	INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES	ININ	Mexico
15	CENTRO NACIONAL DE METROLOGIA - CENAM	CENAM	Mexico
16	FARMAQUIMIA SA DE CV	FARMA	Mexico
17	SADOSA SA DE CV	SADOSA	Mexico
18	CENTRO DE INVESTIGACIONES EN OPTICA A.C.	CIO	Mexico

1.4.1 Aplicaciones de la técnica sol-gel para la síntesis de materiales.

- **Recubrimientos de óxidos metálicos**

Se ha encontrado que compuestos como SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y CeO_2 , etc..., todos tienen muy buena estabilidad química y pueden proporcionar una protección eficaz de sustrato metálico. El SiO_2 puede mejorar la resistencia a la corrosión y oxidación de metales bajo diferentes temperaturas, debido a su alta resistencia al calor y resistencia química [50], [51]. Vasconcelos et. al., conformaron recubrimientos de SiO_2 sobre acero inoxidable AISI 304 con tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor químico [12]. Se encontró que el recubrimiento contenía Si, O y elementos Fe conformaron una capa de transición entre el sustrato de acero y la capa de SiO_2 . Los recubrimientos sol-gel de sílice fueron homogéneos y libres de grietas. Las muestras se ensayaron en soluciones de mol/L H_2SO_4 y NaCl al 3,5%. Los resultados muestran que la corrosión disminuye, lo que indica que una delgada capa de 100 nm de SiO_2 mejora el rendimiento del sustrato de acero inoxidable a la corrosión.

El TiO_2 tiene una excelente estabilidad química, resistencia al calor y baja conductividad eléctrica, por lo que es un excelente material anticorrosivo. Sin embargo, películas de TiO_2 puro se utilizan como catalizadores. Pocos trabajos que han empleado películas de TiO_2 y se han reportado como capas protectoras de sustratos de acero [4]. El CeO_2 se encuentra en similar situación, aunque ampliamente utilizado en la óptica, catalizadores, pigmentos, superconductores y sensores. El cerio es más popular en recubrimientos sol-gel híbridos como inhibidores de la corrosión [5], [52].

Capas de óxidos y múlti-componentes pueden superar la limitación de las capas de óxido de un solo componente, ampliar sus áreas de aplicación y mejorar la capacidad de protección integral de sustratos de acero. Los primeros trabajos, como Atik y otros [6] reportaron $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$ y $75\text{SiO}_2\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3$ actuando de manera muy eficiente como protectores de la corrosión de sustratos de acero inoxidable 316L en soluciones acuosas de NaCl y ácido medios a temperatura ambiente. Las películas podrían aumentar la vida útil del sustrato por un factor de hasta 10 en soluciones al 3% de NaCl y 5 en soluciones al

15% de H_2SO_4 . Para mejorar la bioactividad y la resistencia a la corrosión de un material de implante, Vijayalakshmi y Rajeswari [50] informaron recientemente de la preparación de un recubrimiento de $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ sobre acero inoxidable 316L. En la película de sol-gel se habían combinado los efectos de una buena adherencia con mayor resistencia a la corrosión y podría ser utilizada con buen potencial para los propósitos de implantación.

A escala nacional, sólo se han realizado trabajos de investigación sobre los sistemas SiO_2 - TiO_2 y SiO_2 - ZrO_2 [20], [24] se han obtenido resultados en cuanto a los parámetros de los compuestos, pero no se ha trabajado sobre Si-Bi. Es por esto que se quiere investigar este compuesto, determinar y optimizar los mejores parámetros para aplicarlo como recubrimiento sobre sustratos de acero inoxidable tipo AISI 316.

Una de las investigaciones muestra la metodología sobre la consolidación del gel para la fabricación de películas delgadas cerámicas de SiO_2 - ZrO_2 , a partir del butóxido de Zirconio (TBZ) y el Tetra etil-ortosilicato (TEOS) por el método de Sol-gel, sobre sustratos de acero inoxidable. El estudio se centra principalmente en la caracterización de las propiedades dieléctricas del cerámico, mediante análisis de técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Adicionalmente se lleva a cabo un análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Se encuentra que la concentración de los precursores sumados a los efectos del sustrato y velocidades de extracción cambian sustancialmente las propiedades de la película [53].

Recubrimientos Sol-gel con diferentes composiciones se han preparado partiendo de varios precursores líquidos (alcóxidos y alquilalcóxidos). Soportes de vidrio sodio-cálcico convencional se han usado para la deposición de las películas delgadas correspondientes. Las muestras se han preparado por inmersión de los sustratos a temperatura ambiente. Todas las muestras se han secado y densificado parcialmente a temperatura moderada (60 °C). Se ha seguido este sistema de densificación teniendo en cuenta que estas películas de recubrimientos se han desarrollado para uso como huésped dopantes en sensores [26].

Un resumen de los trabajos más sobresalientes en la producción de películas anticorrosivas se muestra en la tabla 1-1.

Una de las más importantes aplicaciones de la tecnología Sol-gel es la fabricación de recubrimientos. Esto es debido a la posibilidad de aplicar recubrimientos de óxidos variando las composiciones de los elementos, baja temperatura y, variedad y forma de sustratos a través del uso de soluciones líquidas. Investigaciones con varios óxidos y diferentes tipos de recubrimientos híbridos orgánicos-inorgánicos han sido reportadas. Se ha encontrado que los recubrimientos óxidos e híbridos son usualmente amorfos a temperatura ambiente, pero algunos óxidos se pueden convertir a cristalinos mediante calentamiento. Sin tener en cuenta las aplicaciones intencionales de los recubrimientos sus propiedades físicas son siempre de importancia [54].

Se han depositado capas de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y mezclas de estos óxidos por distintas técnicas: inmersión, pulverización o centrifugado. El estado de la superficie del metal a recubrir es de suma importancia para la estabilidad de los recubrimientos y para su comportamiento anticorrosivo, si se someten a un tratamiento de preoxidación con aire; se desarrolla así una película de óxido, que, junto a una hidroxilación posterior de la superficie, favorece notablemente la adherencia de las películas depositada [55]

En la tabla 1-1, se relacionan la investigaciones más importantes en la obtención de recubrimientos vía sol-gel soportados sobre sustratos de acero.

Tabla 1-1: Recubrimientos sol-gel sobre sustratos de acero [56]

Composición y precursores	Sustrato de acero	Técnica de recubrimiento	Espesor (μm)	Referencia y año
ZrO_2 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	316L SS	Dip-coating	0.4–0.6	[6] 1995
$\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$	316L SS	Dip-coating	0.2	[57] 1997
SiO_2 $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$	316L SS	Dip-coating	0.4–1.4	[17] 1998
SiO_2	304 SS	Dip-coating	0.15	[58] 2000
TEOS-MAPTS	304 SS 316L SS	Dip-coating	0.2	[59] 2003
$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$	Zinc-plated steel	Electrodepositing	1.0	[60] 2003
$\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ $\text{SiO}_2\text{-PVB}$	304 SS Zinc-plated steel	Dip-coating	1.0	[61] 2004
TEOS-MAPTS	Carbon steel	Brushing	N/A	[62] 2006
TEOS-MTES	Galvanized steel	Dip-coating	4.0	[63] 2006
$\text{CaO-P}_2\text{O}_5$	316L SS	Spin-coating	1.0	[50] 2007

También se han encontrado trabajos de investigación como los relacionados a continuación:

Películas SiO_2 obtenidas por Sol-gel fueron depositadas sinterizadas sobre acero AISI 316 por la técnica de inmersión o *dip-coating* a partir de precursores como el tetraetilortosilicato TEOS. Dos diferentes tasas de calentamiento para la sinterización fueron utilizadas, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar su límite de $(800^\circ\text{C}/2 \text{ h})$. El análisis de los recubrimientos se efectuó por microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica [64]

Recubrimientos de SiO_2 sobre sustratos de acero inoxidable han sido preparados por el método Sol-gel para estudiar el desempeño y mecanismo de ataque en diferentes soluciones corrosivas. El comportamiento de las muestras ha sido evaluado por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica utilizando NaCl y HCl como electrolitos. Los ensayos han sido realizados sobre muestras con una y dos capas así como en sustratos sin recubrimiento. Este comportamiento puede explicarse por los microporos y las microgrietas producidas durante la sinterización del recubrimiento [18].

Se han ensayado aceros inoxidables AISI 304 recubiertos con SiO_2 en atmósferas de aire y de amoníaco a temperaturas de hasta 800°C . La película de SiO_2 muestra un buen comportamiento como barrera anticorrosiva. La estabilidad del recubrimiento es marcadamente dependiente del estado químico de la superficie del metal y del tratamiento de sinterización de la película de SiO_2 . En atmósfera de amoníaco, a diferencia de lo que ocurre en los tratamientos de oxidación, los recubrimientos multicapas proveen una menor acción anticorrosiva que el recubrimiento monocapa [55].

- **Recubrimientos sobre acero inoxidable AISI 316L**

El método sol-gel ha permitido la obtención de películas y su aplicación sobre sustratos de acero 316L, entre los trabajos más importantes se destacan:

En la investigación de A. Balamurugan y colaboradores, muestran que el método sol-gel es un método atractivo para la obtención de recubrimientos cerámicos sobre sustratos

metálicos para la aplicación en implantes. Estudiaron la viabilidad de utilizar una película polimérica de zirconia obtenida por sol-gel y depositada sobre sustratos 316L, para medir la resistencia a la corrosión en un fluido corporal simulado. Los recubrimientos se evaluaron por medio de curvas potenciodinámicas de polarización. Obtuvieron películas bastantes densas y libres de grietas [65]. Josefina Ballarre y colaboradores, obtuvieron recubrimientos por sol-gel con tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES) con la adición de nanopartículas de sílice y las aplicaron sobre acero inoxidable de grado quirúrgico. Emplearon la nanoindentación para evaluar el módulo elástico, la dureza y el coeficiente de fricción. Los valores encontrados en las propiedades mecánicas para recubrimientos varía en función de la naturaleza de la película de forma tal que películas TEOS-MTES 10% de SiO_2 son menores que para recubrimientos al 30% y más altos que los revestimientos sin nanopartículas [66].

Otro trabajo interesante es el de S.K. Tiwari y colaboradores, quienes depositaron por la técnica de inmersión recubrimientos vía sol-gel de alúmina sobre acero inoxidable de grado médico (AISI 316L) con una capa intermedia de sílica. Los recubrimientos obtenidos fueron homogéneos, libre de grietas y con baja cristalinidad. El desempeño anticorrosivo de los recubrimientos de alúmina sobre el acero inoxidable fue evaluado por polarización electroquímica, medidas de potencial de circuito abierto y cronoamperometría en una solución de Ringer. El recubrimiento demostró que mejora el potencial de picado del AISI 316L [67]. Esmail Nouri et al., produjeron por sol-gel, mediante la técnica de inmersión, películas delgadas de zirconia (ZrO_2) sobre sustratos de acero inoxidable 316L. Las características microestructurales y las transformaciones de fase de las películas delgadas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico/térmico diferencial (TG/DTA), difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). Los resultados demostraron el efecto de las temperaturas de sinterizado de la películas. Concluyen que los recubrimientos tratados a 500 °C mejoran el desempeño como barrera contra la corrosión en el acero inoxidable 316L [68]. También se han depositado compuestos de titanio, es el caso de la investigación desarrollada por A. Balamurugan y colaboradores, los cuales sintetizaron un gel de titania preparado por hidrólisis del isopropóxido de titanio a través del proceso sol-gel. Las películas de titania se aplicaron sobre acero 316L

empleando la técnica de inmersión. Las películas se densificaron en vacío a 700 °C. El comportamiento a la corrosión de las películas fue estudiado en una solución de Ringer por los métodos de curvas potenciodinámicas de polarización e impedancia AC. Los parámetros cinéticos de la corrosión mostraron un considerable aumento de la resistencia a la corrosión en comparación con los sustratos sin recubrir [69]. J. Masalski *et al.*, prepararon por el método Sol-gel recubrimientos de Al_2O_3 y aplicaron dos, cuatro y seis capas sobre acero inoxidable AISI 316L. Los recubrimientos tuvieron de espesor entre 2 y 3 μm aproximadamente y estructura amorfa. Los recubrimientos fueron sinterizados en un rango entre 500-850°C. Basándose en las mediciones por EIS se determinó que el sistema acero inoxidable/ Al_2O_3 puede representarse por modelos de circuitos eléctricos con tres elementos de fase constante. Las películas de óxido de aluminio tratadas a 500°C permanecen estables por un periodo de 1000 horas de exposición en una solución de Ringer [70].

- **Recubrimientos anti-desgaste.**

La metodología sol-gel ha sido de bastante ayuda en la síntesis de materiales cuya sollicitación está relacionada con investigaciones en las cuales se pretende disminuir el desgaste. Las fuentes bibliográficas relacionadas con la temática son amplias pues hay que considerar otros tipos de tratamientos superficiales encaminados a encontrar soluciones que contrarresten los fenómenos de desgaste. Sin embargo, es posible tener en cuenta los siguientes trabajos de investigación en cuales se ha empleado la síntesis por sol-gel.

En la reducción de los sistemas mecánicos, la lubricación requiere de estrategias eficaces para garantizar que el aumento de las tensiones críticas de contacto no cause la falla del material durante su funcionamiento. Además, las consideraciones ecotoxicológicas son cada vez más importantes. En este sentido, el objetivo de esta investigación desarrollada por Burbank y colaboradores, es la transferencia de la fase de rodadura en el paso final del proceso de acabado mecánico a través de la pre-acondicionamiento específico de nuevos rodamientos de acero de alta resistencia sin tratamientos termoquímicos y compararlos con los convencionales aceros cementados. El pre-acondicionado implica la aplicación de aditivos ecológicamente sostenibles, basados en bismuto para generar tribofilms químicamente reactivos en los contactos deslizantes mediante el uso de una formulación

con alta concentración de aditivo. Los *tribofilms* generados se analizaron por espectroscopía Raman para dilucidar su composición molecular y, en última instancia, determinar los mecanismos de reacción de la formación de *tribofilm* a base de bismuto. Las muestras de *Tribofilm* se sometieron a pruebas de resistencia en un aceite de motor. Se observó que el pre-acondicionado con aditivos a base de bismuto fueron capaces de producir coeficientes bajos de fricción (COF) y bajas tasas de desgaste en comparación con los aceros sin pre-acondicionado [71].

En las industrias automotriz y de grasas para lubricación, compuestos de bismuto como octanoato de bismuto [CAS: 72877-97-5] o naftenato de bismuto [CAS: 85736-59-0] han tenido gran penetración en el mercado [72] [73]. En particular, la introducción y el desarrollo de naftenato de bismuto, como un reemplazo de naftenato de plomo como aditivo en el rendimiento a presión extrema (EP) por Rohr pueden ser vistos como una valiosa contribución a la ciencia de lubricación [74], [75]. Este desarrollo también se ha mejorado por Hein a través de los resultados publicados que indican que el naftenato de bismuto muestra mejor respuesta EP que el naftenato de plomo cuando se formula con aditivo activo del azufre [76]. El Bismuto dietilditiocarbamato (CAS: 21260-46-8) para aplicaciones de modificación de fricción es menos conocido en la literatura, en particular en comparación con el dialquilditiocarbamato de molibdeno (Bi-DTC).

El bismuto en sí es esencialmente benigno por lo que se encuentra en muchos productos de consumo, por ejemplo, en el lápiz labial. Originalmente, los ditiocarbamatos de bismuto fueron fabricados por reacción de haluros de bismuto, tales como tricloruro de bismuto, con una especie de ditiocarbamato, resultando como subproducto cloruro de hidrógeno. Los subproductos de cloruro que han reaccionado parcialmente, los haluros de bismuto sin reaccionar u otros haluros de metal no son deseables, incluso en pequeñas cantidades. Las mejoras en este proceso se han desarrollado, por ejemplo, mediante la aplicación de una reacción de intercambio entre un carboxilato de bismuto y un ditiocarbamato de metal [77]. El producto de este proceso es de hecho libre de residuos de cloruro, pero todavía sigue siendo contaminado con carboxilato de metal. Otros desarrollos revelarían un proceso para producir ditiocarbamato de bismuto o dithiophosphate por la reacción de hidróxido de bismuto, óxido de bismuto u oxinitrato de bismuto, ya sea con un ditiocarbamato o ácido

ditiofosfórico, respectivamente [78]. El único subproducto de este proceso es el agua, que se puede eliminar fácilmente. Ninguno de los ditio-contaminantes organometálicos observados en los métodos anteriores aparecerá. En particular, el ditiocarbamato de bismuto, se describe en la misma patente, demuestra que es un muy buen agente de extrema presión, y muestra muy buenas propiedades antidesgaste. Las propiedades negativas ecotoxicológicas de dialquilditiocarbamatos de molibdeno son cada vez más preocupantes y denotan una menor utilización de este aditivo, mientras que todavía mantiene un buen comportamiento de fricción a través de los tribofilms químicos generados a partir de dialquilditiocarbamatos de molibdeno. Aditivos menos tóxicos con una composición equivalente que se someten a reacciones químicas similares para formar tribofilms ofrecen una alternativa para mejorar el rendimiento tribológico de una manera ambientalmente sostenible [71].

Otras investigaciones muestran la versatilidad del método sol-gel. Se centran en la optimización de las condiciones para la deposición de recubrimientos de alúmina sobre sustratos de acero inoxidable con una baja temperatura de recocido, con el fin de no degradar el sustrato metálico. Por otra parte, para obtener recubrimientos de varias micras de espesor, la metodología sol-gel se adaptó por la adición de polvo de cerámica o por deposición sucesiva de capas que reduce las tensiones que se producen en los recubrimientos durante el tratamiento térmico. Las diversas capas obtenidas se caracterizan en términos de características morfológicas, microestructura, la dureza y el comportamiento tribológico y resistencia al desgaste [79]. Con este propósito, se busca mejorar la obtención de recubrimientos duros vía sol-gel y aplicarlos sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 para mejorar su comportamiento al desgaste. El método elegido es la hidrólisis y policondensación de precursor organometálico (para formar un gel) y el proceso de conformado del recubrimiento por inmersión (para depositar el gel envejecido en el acero inoxidable). Todos los parámetros de procesamiento son controlados: la viscosidad del gel, la velocidad de inmersión, el tamaño de grano de polvo de alúmina añadido al gel y las condiciones para dispersar con el fin de aumentar el espesor del recubrimiento. Después de la deposición, las condiciones de secado y tratamiento térmico se pueden optimizar para asegurar la adhesión de la capa al acero inoxidable y la presencia de fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (y/o) fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que exhibe el mejor comportamiento en términos de las

propiedades de fricción y desgaste [79]. Tlili y colaboradores evaluaron las propiedades mecánicas y tribológicas de los recubrimientos. Esta misma investigación se enfocó hacia la evaluación de las propiedades mecánicas. Es así como la micro-dureza de los recubrimientos se caracterizaron por el método de indentación micro-Vickers. De hecho, los valores medidos corresponden a una dureza de material compuesto (sustrato y el recubrimiento) [80]. Los resultados de microdureza realizadas en acero inoxidable AISI304 con y sin revestimiento después de un tratamiento térmico a 500 °C muestran que la dureza del sustrato es mucho mayor en la zona recubierta. El valor de dureza medido aumenta de 425 (carga de Hv25g) para AISI304 superficie de acero inoxidable hasta 780 (carga de Hv25g) de superficie recubierta. Estos resultados también muestran que la dureza disminuye con la carga de la indentación. Esta disminución es mayor para los recubrimientos. Para tener una idea acerca de la caracterización general, debe quedar claro que la microdureza de una superficie no es sólo función del tamaño de los cristales y de los límites de grano que conforman la película, también existen otras variables significativas que podrían afectar a los valores de microdureza medidos. Por ejemplo, la presencia de estrés de tracción residual originado térmicamente en la superficie puede provocar un aumento aparente en el valor microdureza [81], [82]. Si durante el pulido superficial del sustrato la superficie se prepara, como por ejemplo, con pasta de diamante de 0,25 μm de tamaño de grano, el área de contacto puede ser endurecida por el trabajo y puede existir un aparente aumento en el valor de microdureza [82]. Además, puede señalarse que durante el procesamiento térmico, el enfriamiento tiene lugar en un período de tiempo mucho más corto en la superficie. La existencia de un rígido gradiente térmico durante el enfriamiento puede conducir a una alta densidad de dislocaciones cerca de la superficie del recubrimiento y por lo tanto, podría afectar a los valores de micro-dureza medidos [82], [79].

Con respecto al comportamiento tribológico, en este estudio, el coeficiente de fricción se determina mediante el tratamiento de los datos emitidos desde la posición axial del pin y el seguimiento de la fuerza/presión aplicada. El estudio muestra que la evolución del coeficiente instantáneo de fricción es el mismo para el acero inoxidable AISI 304 con y sin recubrimiento. Los defectos superficiales están presentes en el acero sin recubrir antes de aparecer en el recubrimiento sol-gel de alúmina. Este resultado justifica bien la contribución del recubrimiento al acero inoxidable sin recubrir con el fin de tener una buena resistencia

al desgaste. Además, este coeficiente de fricción inicial del acero recubierto ($\mu = 0,01$) es ligeramente inferior al que presenta el sustrato sin recubrir ($\mu = 0,14$). Esta diferencia está relacionada con la modificación superficial después del recubrimiento. Después, un pulido suave se produce entre los dos partes en el comienzo del contacto, lo que provoca pequeños defectos en la superficie de la herramienta. Que se justifica por la existencia de ruido en la curva del coeficiente de fricción. Por otra parte, durante la prueba, las propiedades de fricción aumentan gradualmente hacia un nivel conocido como el coeficiente de fricción estable. El período de transición es sistemáticamente más demorado en presencia de la capa por sol-gel. Este hecho justifica la contribución de la capa de alúmina, y demuestra la mejora del comportamiento de desgaste del sustrato recubierto. De Wit [83] mostró que el período de transición corresponde, en el caso de la capa de alúmina, a la formación de los desechos compuestos de debris amorfos y nano-cristalinos. Más allá de esta zona de transición, la fase amorfa se convierte en una fase cristalina [79].

López y colaboradores muestran en su trabajo de investigación el rendimiento de desgaste de los recubrimientos de sílice sintetizados por sol-gel con refuerzo de nanotubos de carbono y depositadas sobre sustratos de aleación de magnesio WE54. Estudiaron la influencia en el desarrollo del desgaste aspectos como procedimiento de fabricación por sol-gel, los procesos de mezclado mecánica y por ultrasonido, y la adición de nanotubos de carbono. Se realizaron pruebas de pin-en-disco en condiciones de deslizamiento en seco. Se obtuvo el coeficiente de fricción y se calcularon las tasas de desgaste específicos. El principal mecanismo de desgaste para cada espécimen fue establecido después de la observación de las huellas de las pistas y de los residuos de desgaste por microscopía electrónica de barrido (SEM).

El desgaste y protección contra la corrosión de aleaciones metálicas ligeras con aplicaciones estructurales han aumentado el interés de la comunidad científica. Por ejemplo, las aleaciones de magnesio se encuentran entre los materiales más prometedores para reducir al mínimo el peso en la industria del transporte y en el mercado de la electrónica portátil. Sin embargo, varios inconvenientes restringen la aplicación de las aleaciones de magnesio desnudas, especialmente su baja resistencia al desgaste y a la corrosión. Los

recubrimientos de sílice obtenidos por vía sol-gel es una de las pocas técnicas que permiten obtener capas cerámicas de protección al desgaste y a la corrosión a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de estas aleaciones. En esta investigación se obtuvieron resultados como: La resistencia al desgaste de los recubrimientos de sílice depende de la ruta de fabricación (mezcla mecánica y mezcla ultrasónica), ya que condiciona la densificación interior de los recubrimientos, y también de la adición de los nanotubos de carbono, especialmente cuando se utilizó el procedimiento de mezcla mecánica. Los recubrimientos obtenidos mediante mezclado por ultrasonido reducen ligeramente la tasa de desgaste, pero esta reducción no fue tan importante como en el caso de recubrimiento conformado por mezclado mecánico por falta de compactación del interior de la capa. La adición de nanotubos de carbono en cierta medida (0,1 % en peso) mejoró la resistencia al desgaste del recubrimiento.

El mezclado mecánico es el proceso más apropiado para la formación de recubrimientos por sol-gel y su aplicación en la protección al desgaste, sustentado por la obtención de una reducción de la tasa de desgaste específico de 39% sobre el sustrato desnudo y de 51% en la aleación de magnesio tratado con calor. La adición de 0,1 % en peso de nanotubos de carbono a los recubrimientos por mezclado mecánico reduce ligeramente el coeficiente de fricción, pero se obtuvieron reducciones de 76% y 80% en el WE54 desnudo y con tratamiento térmico, respectivamente. El puenteo de grietas y el pull-out de los nanotubos de carbono eran los mecanismos responsables de la endurecimiento de la capa de cerámica Mezcla Mecánica + nanotubos de carbono y, por lo tanto, mejora la resistencia al desgaste [84]

Rahimi y colaboradores reportan la obtención de películas híbridas de nanocompuestos orgánico-inorgánico vía sol-gel, con la particularidad de ser amistosas con el ambiente. Los recubrimientos son soportados sobre sustratos de la aleación AA5083 para fines de protección a la corrosión. Los recubrimientos fueron sintetizados a partir de los precursores como tetraetil ortosilicato (TEOS) y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS). Los recubrimientos múltiples se prepararon por la técnica de inmersión. La técnica de reflectancia total atenuada – espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (ATR-FTIR) demostró la formación estructura Si-O-Si en los recubrimientos híbridos. También

estudiaron la estructura y morfología superficial de los recubrimientos por microscopía óptica (OM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM); así como la caracterización de los recubrimientos con respecto a dureza al rayado, la resistencia adhesiva y la abrasión. El rendimiento de protección contra la corrosión de estos recubrimientos se examinó mediante el uso de la técnica de polarización potenciodinámica cíclica en agua del Golfo Pérsico. Los resultados revelaron que se obtuvieron películas lisas sin fisuras superficiales. Con el aumento del número de capas, resistencia a la corrosión se incrementó de 81 a 419 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$, mientras que la resistencia al desgaste a la abrasión no cambió significativamente. Sin embargo, la tricapa ofrece una excelente protección contra la corrosión [85].

En relación con las pruebas de rayado, resistencia al desgaste y propiedades adhesivas, se estableció: la prueba de cinta revela una clasificación 5B en adhesión, indicando que el porcentaje de eliminación de la película durante el ensayo fue menor al 5%. La adhesión de los recubrimientos puede estar influenciada por muchos factores. La buena adherencia de las películas al sustrato metálico se deriva de la formación de fuertes enlaces covalentes Si-O-Me [86], y al enclavamiento mecánico entre el recubrimiento y la superficie rugosa. Se encontró que los valores de dureza al rayado, para las películas, son del orden de 6H. Esta tendencia se puede atribuir a la existencia de los componentes inorgánico y orgánico, que conducen a un aumento de la dureza y la disminución rugosidad de la superficie de los recubrimientos, respectivamente. También se evidenció que los recubrimientos sol-gel híbridos mejoran la resistencia a la abrasión del sustrato. La evaluación de la abrasión Taber se llevó a cabo por la norma ASTM D4060 utilizando discos CS-10 con 500 g de carga en 200 revoluciones. Esto indica que los recubrimientos evaluados muestran una buena resistencia al rayado y al desgaste al igual que una buena adhesión. Las buenas propiedades mecánicas indican una buena formación de la red inorgánica. Por lo tanto, se puede esperar que las películas funcionen como recubrimientos protectores [85].

En la investigación de López y colaboradores [87], emplearon un diodo láser de alta potencia para inducir el refinamiento microestructural en la superficie de un material compuesto de matriz metálica a base de Al (A380 / SiC / 20p) reforzada y, al mismo tiempo, la sinterización de una capa cerámica sol-gel depositado sobre la superficie del sustrato

mencionado. El recubrimiento cerámico inorgánico –orgánico de sílice se sintetizó por la ruta sol-gel, usando tetraetoxisilano (TEOS) como precursor y la conformación de la película por inmersión como la técnica de deposición en la superficie del sustrato. La técnica resultó ser adecuada para los objetivos después de la optimización de sus parámetros. Se estudió la influencia de los parámetros del láser en la densificación del recubrimiento cerámico final y las propiedades tribológicas. El comportamiento al desgaste de las capas de cerámica sinterizadas se investigó mediante la prueba de punta sobre disco bajo condiciones de temperatura ambiente y sin lubricación, la observación de las pistas desgastadas y las partículas de residuos formadas durante la prueba de desgaste. La discusión de los resultados de desgaste se realiza teniendo en cuenta los cambios microestructurales del material compuesto por la superficie del sustrato y la densificación de la capa cerámica. Las propiedades de desgaste de los recubrimientos se investigaron mediante un tribómetro pin-on-disc (MT / 10 / SCM de MICROTTEST) en condiciones sin lubricación a temperatura ambiente, como se mencionó anteriormente. El contracuerpo era una bola de acero de 6 mm de diámetro. Los ensayos se llevaron a cabo con 1 N de carga y una velocidad de giro de 0,1 m / s para una distancia total de desgaste de 150 m. Pérdida de masa se midió con una balanza analítica antes y después de las pruebas. A fin de tener la capacidad de repetición en cuenta, los resultados del comportamiento de desgaste se obtuvieron a partir de la media de cuatro pruebas en cada material. La pérdida de volumen después de la prueba de desgaste se determinó en cada muestra mediante la medición de pérdida de masa teniendo en cuenta la densidad real del recubrimiento. A partir de ella, la tasa de desgaste específico (mm^3/Nm) se estimó según lo definido por Friedrich y colaboradores [84], [88], [89], y se calculó dividiendo por la carga aplicada normal y la longitud total de la huella de desgaste. Emplearon técnicas como SEM y espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDX) para analizar la morfología y la química de superficies desgastadas, y el desgaste de los desechos formados después de las pruebas *pin on disc*. La pérdida de masa y valores de tasa de desgaste específicos mostraron que el sustrato sin recubrir era la muestra con la mayor masa perdida. Las imágenes SEM de las pistas de desgaste y de los residuos formados durante pruebas de desgaste, se usaron para determinar los mecanismos de desgaste que tuvieron lugar para cada muestra ensayada. Las imágenes de la pista desgastada del sustrato sin recubrir mostraron la presencia de líneas de abrasión, deformación plástica de la matriz de aluminio y el desprendimiento de grandes

zonas de material. La presencia de ranuras alineadas en paralelo a la dirección desgaste evidencia la presencia de un mecanismo de abrasión de dos cuerpos, generalmente observa en materiales compuestos que contienen partículas duras con fragmentos de material, así como de partículas duras de las fases intermetálicas adheridas a la superficie del pin matizando el material de ensayo [90]. El desgaste por deslaminación fue el principal mecanismo de desgaste que tuvo lugar en el sustrato sin recubrir, pero el mecanismo de abrasión también contribuyó al proceso de desgaste. Por otra parte, el material deslaminado ha provocado el surgimiento de grietas en el interior del compuesto. Cuando las líneas de fractura llegan a la superficie, provocan el desprendimiento de una porción del material compuesto. También corroboraron la presencia de la adhesión entre el pin de acero y el sustrato, mediante la observación de la transferencia de material [87].

Keshavarz y colaboradores [91], han investigado las propiedades mecánicas de una sola fase de la aleación a base de telururo de bismuto y nanopartículas de MoS_2 embebidas, así como el efecto de la adición de las nano-partículas en la textura de estos materiales. Cuantificaron cómo la adición de MoS_2 cambia la textura de los nanocompuesto, y demostraron una mejora significativa en su resistencia a la flexión y dureza con respecto a las aleaciones convencionales. También estudiaron las propiedades termoeléctricas de estos nanocompuestos. La evaluación de la microdureza de las muestras reveló que la adición de MoS_2 nano-partículas mejoró significativamente la dureza de todos los nanocompuestos en comparación con la de la aleación convencional de una sola fase. La dureza es en parte relacionada con la porosidad, el refinamiento de grano y de las propiedades elásticas del material. En aleaciones policristalinas preparados por metalurgia de polvos, la densidad real de la muestra juega un papel importante en la resistencia y dureza, así como en las propiedades elásticas [92], [93], [91].

Otra causa que conduce a la mejora de dureza puede ser el refinado del grano en los nanocompuestos. Un mayor número de límites de grano limita el movimiento dislocaciones que conduce a materiales de refuerzo [94], [95]. Por consiguiente, basado en el refinamiento de grano y la restricción de los movimientos de dislocaciones en el material, la relación Hall-Petch predice mejora de la resistencia a la fluencia de los materiales como sus tamaños de grano disminuyen [96]. Por último, las propiedades elásticas del material también juegan un

papel en la determinación de la dureza. En un trabajo previo [97], miden el módulo de Young a lo largo de la dirección de extrusión de las muestras utilizando una configuración de espectroscopía mecánica. A temperatura ambiente, el módulo de Young de nanocompuestos que contienen 1,25, 2,5, y 5% en volumen de nano-partículas de MoS₂ fueron 51,5, 52,4 y 53,1 ($\pm 0,1$) GPa, respectivamente. El módulo de aleación monofásica convencional se midió en 48 GPa. Estos resultados muestran un aumento gradual de su valor al amplificar el contenido de MoS₂, alcanzando un máximo de 11% con 5% en volumen de nanopartículas en comparación con la aleación convencional. Además de la reducción en la cantidad de porosidad, otra posible causa del aumento del módulo de Young es la introducción de MoS₂, que tiene un módulo de Young más alto (240 GPa en mayor [98], 330-400 GPa en nano-compuestos [99]). Esto llevaría a un módulo de Young superior, conforme a la regla de mezcla [100], [91].

- **Recubrimientos biocompatibles.**

También en el campo de los biomateriales el método sol-gel ha mostrado sus aportes aunque con muy pocas investigaciones, entre las que es posible citar:

Durante el proceso de sol-gel, la etapa de gelificación se presenta alrededor de la temperatura ambiente. Geles, aerogeles, vidrios, óxidos densos, etc., se pueden hacer por el procesamiento sol-gel, facilitando así la incorporación de moléculas orgánicas y biológicas dentro de la red [101], o incluso células dentro de matrices de sílice [102], [103], [104]. Además, los procesos sol-gel se puede combinar con la química supramolecular de los tensioactivos, dando lugar a una nueva generación de materiales mesoporosos altamente ordenados para aplicaciones biomédicas. Los materiales mesoporosos son excelentes candidatos para la aplicación en sistemas de suministro de medicamentos controlados [105], [106]. Una de las alternativas más interesantes para los propósitos de regeneración ósea es la asociación de agentes ostogénicos con vidrios bioactivos, destinada a formar soportes en tres dimensiones en la ingeniería de tejido óseo [107], [108], [109], [110], [111]. Por un lado, el comportamiento bioactivo de muchas composiciones no implica únicamente la osteoconducción y osteoproducción, sino también los procesos de osteoinducción cuando se implanta en tejido vivo [112]. Por el otro, esta biofuncionalización proporciona un valor añadido al implante, ya que el injerto no sólo llena y repara el defecto,

sino también actúa como un sistema de administración de fármaco, que suministra localmente agentes de regeneración ósea [113].

El impacto de las enfermedades relacionadas con los huesos y los traumatismos ha aumentado significativamente, en las últimas décadas en los países desarrollados y en desarrollo. Existen materiales como los vidrios bioactivos, compuestos especialmente de sílice, que son llamados a desempeñar un rol muy importante en éste ámbito, debido a propiedades como la osteoconductividad, la osteoproducción y la osteoinducción. En los últimos años, los procesos sol-gel y la química supramolecular de los tensioactivos se han incorporado al campo de los biocerámicos, lo que permite el control, a escala nanométrica, de la porosidad en los biovidrios. Este avance ha promovido una nueva generación de vidrios bioactivos obtenidos por sol-gel con aplicaciones en sistemas de liberación de fármacos, así como en injertos regenerativos con buen comportamiento bioactivo. Además, la combinación de vidrios a base de sílice adicionando componentes orgánicos llevó a la obtención de nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos con propiedades mecánicas mejoradas. Por último, se ha hecho un esfuerzo para organizar a nivel macroscópico la preparación de vidrios por sol-gel. Este esfuerzo ha dado lugar a nuevos soportes macroporosos en tres dimensiones, adecuados para ser utilizados en técnicas de ingeniería de tejidos o piezas como porosas para ser implantado in situ [113].

La aplicación de la química de sol-gel para la síntesis de los vidrios bioactivos ha abierto nuevas perspectivas en la química de estos compuestos. La mayor bioactividad de vidrios por sol-gel se atribuye a una alta área superficial y a la concentración de grupos silanol en la superficie de estos materiales. Estas características vienen de la transformación en el proceso sol-gel que permite la producción de vidrios y cerámicas a temperaturas mucho más bajas en comparación con los métodos convencionales. Sin embargo, la conformación de vidrios por sol-gel presenta limitaciones con respecto a las propiedades mecánicas. Como un intento de superar este inconveniente, se han estudiado materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que también presentan un comportamiento bioactivo [113].

La síntesis, por el método sol-gel, de sistemas híbridos compuestos por silicatos es una nueva ruta en la preparación de materiales para implantes bioactivos con propiedades

mecánicas mejoradas. Los futuros implantes híbridos deben ser adaptados para la regeneración de tejido óseo en lugar de la sustitución ósea. Los materiales híbridos que contienen silicatos deben promover un rendimiento osteogénico de las células de osteoblastos. Este objetivo se puede lograr por medio de la liberación específica de la especie compuesta por iones incluidos en el componente inorgánico, tal como Ca^{2+} , o por la liberación de agentes osteogénicos como factores de crecimiento, hormonas o péptidos, que se incorpora previamente dentro de la matriz híbrida. De esta manera, los híbridos orgánicos-inorgánicos pueden ser considerados como potenciales sistemas de administración de fármacos [113].

La combinación de procesos sol-gel y la química supramolecular ha producido un avance excepcional en la ciencia de materiales y biomateriales. Los materiales bioactivos utilizados hasta ahora (piezas, polvos, de revestimiento, cementos auto-endurecimiento, etc.) se controlan con éxito a nivel microestructural, es decir, tamaño de grano, espesor de revestimiento, etc. Sin embargo, el diseño racional de materiales mesoporosos para aplicaciones biomédicas implica un control a escala nanométrica. Mediante la comparación de vidrios sol-gel convencional con los mesoporosos, es posible conocer el avance en las investigaciones en el tema de los biomateriales: la síntesis de vidrios de sol-gel convencionales nos ha permitido obtener materiales bioactivos con área determinada superficie y el volumen total poroso [113].

Por otro lado la osteointegración de implantes de Ti es ampliamente reconocida. Sin embargo, la deficiencia de silicio en los animales conduce a defectos en los huesos, ya que este elemento juega un papel importante en el metabolismo óseo. Por lo tanto, la síntesis híbrida de recubrimientos por sol-gel (orgánico-inorgánico) se ha realizado para crear un material capaz de liberar los compuestos de silicio en condiciones in vivo, para promover una osteointegración rápida y buena. Los procedimientos de síntesis incluyen la hidrólisis catalizada, la preparación de sol y la subsiguiente gelificación y secado. Con este fin, metil-trimetoxisilano (MTMOS) y 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS), se utilizaron los precursores de alcóxido con diferentes relaciones molares. Después de la determinación de los parámetros de síntesis óptimas para obtener películas homogéneas, los materiales se caracterizaron fisicoquímicamente por resonancia magnética nuclear (^{29}Si NMR),

espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FT-IR), las mediciones del ángulo de contacto y las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Los materiales se sometieron a ensayo *in vitro* por su capacidad para liberar Si de una manera controlada. Se demostró la liberación sostenida del Si durante largos períodos. El análisis electroquímico reveló la formación de poros y la absorción de agua durante la degradación. La cinética de degradación y liberación del Si de recubrimientos fue influenciado principalmente por la cantidad de GPTMS. Entre los tipos de células que participan en la regeneración ósea, se incluyen células humanas derivadas de tejido adiposo madre mesenquimales (AMSCs). Se analizó la fijación y proliferación de estas células en los recubrimientos. Además, la capacidad de osteoinducción de los recubrimientos se evaluó mediante el establecimiento de la producción de matriz extracelular mineralizada por la cuantificación de los depósitos ricos en calcio. Después de las pruebas *in vitro*, una formulación se selecciona para que los implantes de titanio de la capa puedan ensayarse *in vivo* en conejos. Aunque los resultados *in vivo* no fueron tan buenos como los obtenidos *in vitro*, se ha demostrado la capacidad de utilizar procesos de recubrimientos sol-gel sobre implantes de titanio. Por lo tanto, los investigadores proponen nuevas investigaciones relacionadas con la inclusión de otros precursores que mejoran la cinética de degradación del recubrimiento con el fin de obtener una pronta liberación de compuestos de Si que aceleran la osteointegración [114].

La bibliografía científica también muestra resultados con respecto a que los recubrimientos sol-gel pueden aplicarse en implantes médicos con el objetivo de proteger su superficie de la corrosión en el cuerpo y / o para mejorar la respuesta biológica del tejido. Para tal fin, películas sol-gel de TiO_2 - SiO_2 en concentración molar 30/70 se soportaron sobre portaobjetos de vidrio mediante la técnica de inmersión. Los soles se prepararon mediante un proceso de hidrólisis en dos etapas, en donde los soles de Si y de Ti se han prehidrolizado antes de mezclarlos. La acidez del sol prehidrolizado era variado. La estructura y composición de las películas se caracterizaron por ángulo de contacto, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X. La disolución de silicio se realizó en tris (hidroximetil) aminometano. Las películas fueron capaces de liberar el silicio y la química de la superficie de las películas depende del método de preparación. La prehidrólisis del sol de Si y el envejecimiento del sol mixto aumentó la

concentración de sílice de las películas. La morfología superficial de las películas depende del método de preparación de modo que a través de la pre-hidrólisis del sol de Si hidrólisis era posible obtener nanosuperficies más rugosas con partículas en forma de aguja. Además, el recubrimiento sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 30/70 demostró buena biocompatibilidad *in vitro* tanto en cultivo celular de fibroblastos y osteoblastos [115]. Böcking y colaboradores también concluyeron que las películas de sílice-titania (% 50 en moles o más de sílice) parecen tener alguna ventaja sobre la película de sílice puro con respecto a la proliferación celular y la viabilidad celular [116]. Además, Ochsenein y colaboradores encontraron que el recubrimiento sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (50/50) mostró una tasa de proliferación de osteoblastos significativamente mayor que la de cp-Ti (titanio comercialmente puro), con sólo una capa superficial de óxido natural [117]. La química superficial de las películas $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 30/70 fue estudiada en este trabajo y se puede concluir que las propiedades del recubrimiento se pueden adaptar para diferentes aplicaciones; la rugosidad de la superficie puede ser modificada por el método de preparación y la disolución de silicio por el tiempo de hidrólisis. Además, las capas adicionales pueden aumentar la disolución de silicio, al igual que la morfología superficial va cambiando por la aplicación de posteriores capas en la superficie [118].

Otras investigaciones se centran en la modificación superficial con el fin de mejorar la osteointegración de los implantes endoóseos. Para alcanzar el objetivo, sustratos comerciales de titanio fueron pulidos a brillo metalográfico y posteriormente se le aplicaron capas de diferentes óxidos: TiO_2 , SiO_2 , Nb_2O_5 y $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ sintetizados vía sol-gel. Los recubrimientos se caracterizan física y biológicamente. La espectroscopía infrarroja confirmó la ausencia de residuos orgánicos. Mediante elipsometría se determinó el espesor de las capas y el resultado fue recubrimientos del orden de 100 nm. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) en alta resolución revelaron una estructura nanoporosa en la películas de TiO_2 y Nb_2O_5 , mientras que las capas de SiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con casi lisas. Los valores de rugosidad, según lo determinado por interferometría de luz blanca, variaron de 20 a 50 nm. La energía superficial se determina por el método de ángulo de contacto revelando un componente polar más alto para el SiO_2 ($30,7 \text{ mJ m}^{-2}$) y el más bajo para los sustratos de titanio comercial y acero inoxidable 316L ($6,7 \text{ mJ m}^{-2}$). La Citocompatibilidad de las capas de óxido se investigó con osteoblastos *in*

in vitro evaluando proliferación, la vitalidad, la morfología y citoquímica / immunoetiquetado de actina y vinculina. Las mayores tasas de proliferación celular se encontraron para películas con óxidos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y TiO_2 , y las menores para Nb_2O_5 y SiO_2 ; mientras que las tasas de aumento de vitalidad se establecieron para sustratos comerciales de titanio y las películas con óxidos de Nb_2O_5 . Los ensayos citoquímicos mostraron que todos los sustratos indujeron un citoesqueleto con buena adhesión. Los ensayos de SEM revelaron una buena unión de las células al recubrimiento. En conclusión, las capas de óxido de derivados de sol-gel eran finas, puras y nanoestructuradas; se encontraron diferentes respuestas de los osteoblastos a dichos recubrimientos en función de la morfología superficial [119].

Numerosos estudios han demostrado que la actividad de las células sobre los implantes se ve afectada por la topografía, es decir, la rugosidad, y por la composición química de la superficie del implante a través de la carga estática de la superficie y la humectabilidad (energía libre de la superficie). Sin embargo, una considerable controversia rodea a esta área de estudio también. ¿Qué? tipo de papel juegan los diferentes parámetros superficiales característicos en las respuestas de las células y cómo actúan unas sobre otras, todavía no está claro. Por ejemplo, Webster [120] propuso que la influencia de la topografía de la superficie es dominante sobre la química específica de una superficie del material. Pero, los resultados de este estudio son definitivamente incompatibles con esa observación. Aunque tienen [119] sustratos comerciales de titanio presentan significativamente mejor citocompatibilidad que el acero inoxidable 316L. La acción mutua entre los diferentes parámetros característicos pero relacionados entre sí de la superficie y las respuestas de las células es definitivamente más complicado y no puede ser descrita solamente por la topografía superficial [119].

Comúnmente la humectabilidad de la superficie ha sido considerada por desempeñar un papel importante con respecto a la adsorción de proteínas y la unión de las células. El ángulo de contacto de agua y los valores de energía libre de las diferentes superficies estudiadas están alrededor del límite teórico de 65° [121] y 50 mJ m^{-2} [122], respectivamente, es decir, entre hidrófobo e hidrófilo. Las superficies con una energía libre más alta tienden a ser más adhesivas que aquellas con una baja energía libre. En contraste

con estos estudios, se encontró que los parámetros físico-químicos tales como la humectabilidad y la energía libre de la superficie no juegan ningún papel medible en la forma y orientación de las células en las topografías microtexturadas [123]. En este estudio, las mediciones de ángulo de contacto mostraron claras diferencias entre modificaciones superficiales, dejando al descubierto una fuerte dependencia de la topografía y el modo de producción. Los sustratos estudiados en el presente trabajo no se pueden considerar más hidrófobos que hidrófilos. Por lo tanto, las teorías disponibles en la literatura que pueden ayudar a predecir o justificar el proceso de adsorción de proteínas y la respuesta de células basado en la relación superficie hidrófobo / hidrófilo de un material no son útiles para estos materiales [124], [119].

Por otra parte, la morfología superficial o rugosidad están lejos de ser las únicas características que intervienen en la interfaz biosistema material, porque la química de la superficie también es crucial en las interacciones con proteínas y, finalmente, con las células [121]. Los grupos hidroxilo y carboxilo presentes en la superficie de los recubrimientos que son responsables para el carácter hidrófilo incorporan moléculas de agua en la superficie y forman una estructura de red, que atrapa las proteínas [22]. Aunque los mecanismos de la interfaz entre la superficie del biomaterial y las proteínas son complejos, es bien sabido que la presencia del agua adsorbida afectará a la respuesta celular [125], [126], [119].

Aunque la presente investigación fue diseñada para modificar las superficies de titanio para mejorar la reacción interfacial entre el tejido y el material, también se encontró que bien podría contribuir a la controversia sobre el papel de la rugosidad, la humectabilidad y la composición química de las superficies de los implantes para la optimización de las interacciones en el biosistema-material interfaz. En cuanto a la capacidad de humectación, este puede ser influenciada por el micro o nanoestructura de la superficie, como se ha demostrado por numerosas investigaciones sobre el llamado "efecto de loto", donde la rugosidad reduce al mínimo el área de contacto entre los bordes de la superficie y de la membrana celular, induciendo un efecto hidrófobo de una superficie hidrófila originalmente [127], [128], [129]. Sin embargo, al considerar superficies lisas idénticas, es claro que la humectabilidad de la superficie es totalmente dependiente de la composición química, es

decir, de la presencia de grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo y otros grupos químicos orgánico o inorgánico, que puede ser iniciada por la presencia de óxidos [130], [119].

También se han desarrollado recubrimientos con fines antibacteriales aplicando el método sol-gel. La investigación consistió en sintetizar películas híbridas de Titanio y plata. Se encontró que la adición de nanopartículas de TiO_2 aumenta el contenido en fase sólida de los soles y evita la formación de microfisuras en la superficie de los recubrimientos, lo que ayudó a mejorar la unión entre el sustrato de porcelana y el Ti. El porcentaje de reducción en el recuento de bacterias *Staphylococcus aureus* fue de aproximadamente 99,3% después de 24 h de incubación, lo que indica la fuerte actividad antibacteriana del recubrimiento [131]. Otro trabajo de investigación en la misma temática, relaciona la influencia de los principales precursores de sílice y el tipo y cantidad de componentes orgánicos (HEMA, PEO y quitina) en la estructura de los materiales híbridos y su aplicabilidad para la inmovilización de células microbianas. La síntesis y estructura de la formación de los geles han sido investigadas por medio de difracción de rayos X, FT-IR, BET, SEM y AFM. El tipo de precursores es de suma importancia para la formación de fuertes enlaces químicos entre los componentes inorgánicos y orgánicos de los materiales sintetizados. La caracterización por AFM demostró la existencia de nanoestructura híbrida bien definida. Las células bacterianas termofílicas, se han inmovilizado por atrapamiento dentro de la red sol-gel, la adsorción y la unión química en la superficie. Los nanobiomateriales híbridos sintetizados se podrían utilizar con éxito en matrices para la inmovilización de las células procariotas y su aplicación en los procesos de biodegradación de contaminantes ambientales tóxicos y contaminados [132].

Desde el punto de vista de la inclusión del bismuto como compuesto aplicado a estudios de biocompatibilidad solamente se encuentra un referente bibliográfico, en donde Nanopartículas de ferrita de bismuto (NP-OFB) recientemente se han introducido con éxito como herramienta fotodinámica y sondas de imagen. Sin embargo, el cómo éstas nanopartículas interactúan con varias células sigue siendo poco conocida. En este estudio, los autores realizaron experimentos *in vitro* para evaluar los efectos de sin recubrimiento y con recubrimiento de PEG(polietilenglicol)-NP-OFB en la citotoxicidad, la respuesta hemolítica y la biocompatibilidad. En esta investigación, se presenta una evaluación

exhaustiva de los efectos de la exposición *in vitro* de adenocarcinoma humano, carcinoma escamoso de pulmón, y la leucemia monocítica aguda. Los resultados apoyan el atractivo de las nanopartículas de ferrita de bismuto hacia las aplicaciones biomédicas centradas en el diagnóstico por imágenes. Adicionalmente, las nanopartículas de ferrita de bismuto son una clase de nanomateriales con propiedades ópticas y físicas únicas que atraen el interés de los investigadores por varias aplicaciones tecnológicas, en particular en relación con su naturaleza multiferroicos. Recientemente estas nanopartículas fueron empleadas *in vitro* en un estudio piloto en el que demostraron ser capaces de inducir localmente daños al ADN por la generación de UV profunda. La citotoxicidad, la respuesta a los mecanismos hemolíticos y las pruebas de internalización sugirieron una buena biocompatibilidad y un gran potencial en las aplicaciones biomédicas mediante imágenes en aplicaciones de diagnóstico, por ejemplo, citometría de flujo. Por lo tanto, el objetivo del trabajo fue presentar el comportamiento de éstas partículas para aplicaciones de diagnóstico. Las nanopartículas deben estar recubiertas con polímeros biocompatibles con el fin de estabilizar las suspensiones en medios biológicos y aumentar su biocompatibilidad. Los resultados confirman el importante papel de este tipo de recubrimiento en términos de biocompatibilidad. La reducción de la citotoxicidad observada es probablemente debida a una barrera estérica entre la superficie de las partículas recubiertas y la membrana lipídica de las células. Los resultados de este trabajo confirman la biocompatibilidad de las nanopartículas de ferrita de bismuto y su utilidad como nanosondas biológicas en algunas aplicaciones de diagnóstico [133].

- **Recubrimientos con otras propiedades (ópticas, dieléctricas y como sensores).**

Materiales multiferroicos, como óxidos funcionales, se han investigado ampliamente durante la última década, incluyendo el BiFeO_3 , BiCrO_3 , BiMnO_3 , etc. [134], [135], [136]. Debido a la simultaneidad de los fenómenos ferroeléctricos y antiferromagnéticos con poco ferromagnetismo a temperatura ambiente, los multiferroicos tienen potenciales aplicaciones en nuevos dispositivos magnéticos y ferroeléctricos tanto como en estudios fundamentales de la física [137]. El convencional BiFeO_3 se ha sintetizado por el método tradicional de reacción en estado sólido a altas temperaturas (por encima de 800°C) con ayuda de procesos de filtración con ácido nítrico pero con impurezas de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ [138].

[139]. Wuang y colaboradores, [140], reportan una estrategia para sintetizar nanopartículas puras de BiFeO_3 mediante ácido tartárico asistido por el método sol-gel por sinterización rápida a, relativamente, baja temperatura. Los resultados de análisis térmico revelan la naturaleza de las nano-partículas. También investigaron las propiedades magnéticas y de absorción óptica. Las propiedades magnéticas de las nano-partículas fueron medidas a temperatura ambiente. Se evidenció variación de la magnetización en función de la intensidad del campo aplicado. También observaron las curvas características de histéresis de las nanopartículas de BiFeO_3 , mostrando un débil comportamiento ferromagnético, diferente a la relación lineal entre la magnetización y en campo que presenta el material en volumen [141]. Similares fenómenos ferromagnéticos se observaron en películas, monocristales y nano-tubos de BiFeO_3 [142]. Wuang atribuye el débil comportamiento magnético de las muestras al efecto del tamaño de confinamiento en las nanoestructuras. El gap de absorción E_g lo determinaron mediante la ecuación $(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g)$, donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción y B es una constante relativa al material [143]. Se observó una banda de absorción alrededor de 470 nm, el gap de energía lo estimaron cercano a 2,6 eV, valor consistente con los reportados en trabajos previos [144] [145], [146].

Otras investigaciones reportan la conformación de películas delgadas multiferroicas por el método so-gel, es el caso de Deng y colaboradores [147]. Ellos prepararon sobre sustratos de LaNiO_3/Si (con orientación 100) y Si (con orientación 100) recubrimientos del multiferroico BiFeO_3 . Describen los hallazgos con respecto a los propiedades eléctricas, dieléctricas y fotovoltaicas, también describen un detallado análisis de las propiedades ópticas en las regiones del infrarrojo al visible. En el estudio encontraron que las películas son policristalinas con un crecimiento preferencial en la dirección (101). Las películas tienen absorción en el visible en la región del azul al verde claro. Las películas muestran favorables propiedades ferroeléctricas y dielecléctricas. Se observó en circuito abierto un gran voltaje fotoinducido, indicando un comportamiento fotovoltaico en los recubrimientos. Con respecto a las propiedades ópticas encontraron que el coeficiente de refracción, n , el coeficiente de extinción cambian con la longitud de onda. Un pico del índice de refracción de 2,6 aparece a 445 nm, correspondiente a la transición directa en la banda de energía [148], y el gap está cerca de 2,79 eV. El índice de refracción es de 2,36 a 600 nm y aproximadamente 2,6 en

el rango de 800 – 1200 nm, valor mayor al reportado por otros autores. El coeficiente de extinción es 0,06 a 600 nm y cerca a cero en el rango de 800- 1200 nm. El coeficiente de absorción depende de la longitud de onda indicando que las películas tienen gran absorción en el azul y el verde, pero es insensible en la región cercana al infrarrojo concluyente por los valores obtenidos para el índice de refracción, consistente con lo reportado por otros autores [149]. Desde el punto de vista de las propiedades ferroeléctricas y dieléctricas, encontraron que la constante dieléctrica es de 54,2 a 1MHz y 180,6 a 100 Hz, y una pérdida dieléctrica de 0,155 a 100 Hz y 0,772 a 1Mhz, respectivamente. El voltaje fotoinducido toma valores de 1,717295 V [150].

Continuando con el desarrollo vía sol-gel para construir dispositivos ópticos, Ghodsi y colaboradores [151] depositaron películas delgadas de MnO₂-ZnO sobre sustratos de vidrio a diferentes razones molares de los compuestos Zn/Mn, aplicando la técnica de inmersión (*dip-coating*). El tratamiento térmico se desarrolló desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 300 °C. También se encontró que las películas son amorfas. La técnica por AFM permitió establecer que la rugosidad de las películas disminuye al aumentar la concentración de Zn. Desde el punto de vista óptico el índice de refracción, el coeficiente de absorción, y los gap fueron calculados por el modelo de Tauc-Lorentz. El espectro de transmisión normal de las películas (con contenidos de Zn del 8%, 16% y 25%) fue establecido como una función de la longitud de onda en el rango entre 250-900 nm. El trabajo concluye que la transmisión en las películas disminuye con el incremento de las razones molares del Zn al Mn y puede atribuirse al aumento en la dispersión de la luz incidente debido a la disminución del tamaño de grano y al aumento en el desorden de la estructura cristalina. En otras palabras, la transmisión de las partículas disminuye debido a la influencia del creciente aumento del contenido de Zn en la fase cristalina y a la difusión del óxido de manganeso en la red. Dongji Huang y colaboradores, prepararon películas delgadas del monofásico multiferroico BiFeO₃ sobre LaNiO₃/Si (100) y obleas de Si (100) a través de la técnica sol-gel. Las películas son policristalinas con preferencia de orientación (101). Las películas cuentan con una notable absorción en la región de luz azul y verde, y la banda de separación de 2,74 eV. El índice de refracción y el coeficiente de la película es aproximadamente 2,36 y 0,06 a 600 nm, 2,26 y cerca de cero en el intervalo de 800-

1200 nm, respectivamente. Las películas también presentan favorables propiedades ferroeléctricas y dieléctricas [152]. Timonah N. Soitah y colaboradores, obtuvieron películas de óxido de bismuto por una ruta modificada del método Pechini sobre sustrato de vidrio y sinterizadas a temperaturas que oscilan entre 400 °C y 700 °C utilizando nitrato de bismuto como materia prima. En las películas delgadas se caracterizaron las propiedades estructurales, la morfología superficial, ópticas y eléctricas por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía de fuerzas atómicas (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), absorción óptica y D.C. doble-sonda, respectivamente. Las investigaciones estructurales indicaron que las películas de óxido de bismuto eran policristalinas y multifase, y las temperaturas de sinterizado jugaron un papel clave en la composición y propiedades ópticas de estas películas. Las imágenes de AFM y SEM revelaron que las partículas que componen las películas están muy influenciadas por la temperatura de sinterización. Los estudios ópticos mostraron un espacio de banda directa, que varía con la temperatura de recocido entre 3,63 eV y 3,74. La medición mostró que la resistividad eléctrica aumentó con la temperatura y las películas eran semiconductores típicos. Como catalizador, las películas de óxido de bismuto sinterizadas a 550 °C tenían el mejor rendimiento para la fotodegradación de naranja de metilo [153].

También, mediante la síntesis sol-gel, se ha explorado la posibilidad de construir películas delgadas sobre sustratos de silicio como sensores ópticos para aplicación en medición de pH en medio acuoso, evaluando el espectro de fluorescencia usando bromocresol púrpura (BCP) como elemento fotosensitivo, según lo reporta Pereira y colaboradores [154]. El proceso se desarrolló mediante la hidrólisis y la reacción del tetraetil-ortosilicato (TEOS) con un ácido catalizado y el sodiododecilsulfato (SDS). El-Ashgar [155] investigaron diferentes parámetros, incluyendo surfactantes e indicadores de concentración, temperatura, número de capas, tiempo de respuesta, vida media y número de mediciones. Se reporta la estabilidad de las películas por periodos de 6 meses. También reportan que las películas sintetizadas con surfactantes muestran mejores resultados en la respuesta usando BCP como indicador de pH. L. Leontie y colaboradores, investigaron desde el punto de vista estructural las características y las propiedades ópticas en la formación de las diferentes fases del sistema Bi-O durante el proceso de oxidación de las películas de Bi. Se revela una estructura policristalina y multifase. De las curvas de absorción se encontraron

valores de Gap Band, (Eg, un 2:29 - 3:31 eV), para las transiciones directas, y una brecha de energía de 2 eV [156].

Otros investigadores como Deepa y colaboradores [157], vía sol-gel proponen un sensor óptico mínimamente invasivo que permita, simultáneamente, medir pH y disolución de oxígeno. El sensor puede aplicarse en rangos de pH establecidos entre 3 y 9, con tiempos de respuesta menor a 10 s.

Con aplicaciones del bismuto por sol-gel, también es posible citar trabajos como: T. Yu y colaboradores, depositaron exitosamente películas delgadas de ferroeléctricos policristalinos sin plomo $\text{Bi}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{TiO}_3$ (BNT) sobre sustratos de Pt/Ti/SiO₂/Si por un proceso sol-gel mejorado utilizando un rápido recocido térmico. Los resultados indicaron que el recocido térmico en una atmósfera de oxígeno después de cada capa de revestimiento es eficaz para promover la cristalización de la película a una temperatura relativamente baja de 650 °C. La película resultante es densa y se cristalizó en la fase perovskita romboédrica, y tiene buenas propiedades eléctricas y ferroeléctricas. La constante dieléctrica y la pérdida observada a 100 kHz fueron de 277 y 0,02, respectivamente, mientras que la polarización remanente observada y campo coercitivo bajo un campo alterno de 1100 k /cm fue 8,3 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 200 kV/cm, respectivamente. La película basada en BNT se espera que sea un candidato prometedor para aplicaciones sin plomo en materiales piezoeléctricos [50].

Dentro de las aplicaciones eléctricas también es conveniente citar los resultados de la investigación desarrollada por M. Calzada y colaboradores, quienes prepararon por sol-gel soluciones precursoras de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, utilizando como reactivos el etóxido de tántalo y los 2-etilhexanoatos de estroncio y de bismuto. Como disolvente mayoritario se empleó el 1,3-propanodiol. Las soluciones resultantes presentaron una baja velocidad de hidrólisis y condensación, haciendo posible su almacenaje y manipulación en atmósferas no exentas de humedad. Las láminas derivadas de estas soluciones y cristalizadas a 750 °C presentaron como fase mayoritaria la perovskita laminar de $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. La polarización eléctrica de estas láminas puso de manifiesto una moderada actividad ferroeléctrica, con valores de polarización remanente [52].

En el campo de las propiedades fotocatalíticas Wu Xiaohong y colaboradores, prepararon por el método sol-gel películas delgadas de óxido de bismuto. Las películas se sinterizaron a diferentes temperaturas, y después se aplica a degradar un tipo de contaminante típico de la industria textil (Rodamina B), respectivamente, con el fin de estudiar la influencia de las fases cristalinas del óxido de bismuto sobre sus propiedades fotocatalíticas. Los resultados muestran que a diferentes temperaturas de sinterizado se causa la transformación entre la fase monoclinica y fase tetragonal de los óxidos de bismuto y las películas de óxido de bismuto sinterizadas a 550 °C contienen una mayor proporción de la fase tetragonal de óxidos de bismuto que los recocidos a otras temperaturas, lo que conduce a una mayor energía electrónica vinculante y propiedades fotocatalíticas para estos óxidos en dichas películas [158]. J.L. Roper-Vega y colaboradores, reportan la preparación y caracterización de películas transparentes de $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($M = \text{Al, Ga, In, Fe}$) sobre portaobjetos de vidrio. Las películas fueron obtenidas por inmersión utilizando acetato de bismuto (III), óxido de niobio (V), el metal correspondiente (III) y como precursor acetilacetato. La estructura cristalina y los análisis elementales fueron realizadas por difracción de rayos X (DRX) y dispersión de energía por fluorescencia de rayos X (EDXRF). La energía de la banda de diferencia (Por ejemplo) de las películas de semiconductores se estima por los rayos UVA. Su actividad fotocatalítica fue evaluada en la degradación del naranja de metilo (MeO) en solución acuosa. Estos resultados indican que un ligero intervalo de banda estrechamiento tiene un positivo efecto en las propiedades fotocatalíticas, pero los que están por valores menores de 2,5 eV tiene un efecto perjudicial [159].

- **Síntesis de silenitas**

Las silenitas son compuestos con fórmula $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M = \text{Si, Ge, Ti, Pb, Mn B}_{1/2} \text{ P}_{1/2}$), las cuales son consideradas como materiales promisorios para el desarrollo de la tecnología cerámica de baja temperatura [160]. A continuación se relacionan las aplicaciones más importantes de las silenitas.

Como lo reporta A. Veber y colaboradores, produjeron películas finas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) por medio de la técnica Sol – gel. El sol estable fue sintetizado utilizando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) como los precursores, ácido acético y 2-etoxietanol como los disolventes, y etanolamina como el estabilizador. La estabilidad de la solución, que depende de la concentración y el valor de R_h ($R_h = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{M}]$), afecta directamente a la microestructura de la película delgada de BSO. Se determinó que la concentración óptima para la preparación de películas delgadas BSO es 0,76 M. Las influencias de los sustratos, la temperatura de sinterizado, la concentración y el valor de R_h de la solución en la microestructura de las películas delgadas $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ fueron investigados. La Difracción de rayos X (DRX) demostró que el $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ empieza a formarse a 500 °C y películas policristalinas se forman a 700 °C. Las películas se caracterizaron por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) [161]. Ampliando su trabajo Asja Veber y colaboradores, utilizaron el método sol-gel para sintetizar películas delgadas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Dos vías de síntesis con dos disolventes diferentes, es decir, 2-etoxietanol y ácido acético se usaron y se compararon. Las películas delgadas se depositaron sobre sustratos Pt/TiO₂/SiO₂/Si por centrifugado a 3000 rpm y sinterizadas a 700°C durante 1 h. Una coordinación diferente del ion bismuto se observó en los soles preparados con ácido acético (AcOH), y como resultado, se formaron soles estables con un tiempo de gelificación más cortos $T_G = 84$ h ($c = 0,76$ M), en comparación con los soles preparados a partir de 2-etoxietanol (EtoEtOH) $T_G = 580$ h ($c = 0,76$ M). Las microestructuras de las películas delgadas de $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ preparadas a partir de soles utilizando EtoEtOH fueron homogéneas y densas. Por otro lado, una microestructura porosa microestructura se observó para las películas delgadas del sol en la que AcOH se utilizó como disolvente [162].

Es posible la conformación de silenitas mediante otras técnicas, como por ejemplo, M.S. Kartavtseva y colaboradores, crecieron películas delgadas de BiFeO_3 películas delgadas sobre sustratos (001) SrTiO_3 y (001) ZrO_2 (Y_2O_3) por deposición química en vapor de un metalorgánico en el intervalo de temperatura $T = 500 \div 800$ °C utilizando $\text{Fe}(\text{thd})_3$ y $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ como precursores volátiles. Los análisis de difracción de rayos X muestran un crecimiento epitaxial de BiFeO_3 sobre (001) SrTiO_3 . La transferencia de bismuto reduce fuertemente en la película debido a la alta estabilidad térmica del $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ contrarrestado por el aumento de la presión total, así como del tiempo de residencia del flujo de precursores en el reactor; la relación Bi/Fe en las películas se

convierte así en la mezcla precursora. Mediciones ópticas de segunda generación de armónicos han puesto en evidencia el orden ferroeléctrico de las películas de BiFeO_3 y la disminución aparente de la temperatura de Curie de las películas en comparación con el cristal de BiFeO_3 [163]. En investigaciones desarrolladas por W. Feng Yao y colaboradores, doparon $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ con iones de Ba por el método de descomposición de solución química (DSC). Las estructuras cristalinas de los polvos preparados se confirmaron por las técnicas de XRD e IR. La actividad fotocatalítica de las muestras preparadas fue evaluada utilizando naranja de metilo como compuesto de modelo orgánico. Los resultados muestran que el dopaje con el 0,5% at. Ba_{2+} puede significativamente aumentar la fotoactividad de los cristales de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ [164].

También es posible citar el trabajo desarrollado por F. Gridi-Bennadji y colaboradores, quienes sintetizaron compuestos de mullita con óxido de bismuto en el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ a partir de TEOS $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, nitrato de aluminio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de bismuto $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$. Se estudiaron las transformaciones térmicas y estructurales a temperaturas que van desde 1000 hasta 1400 °C. Se observó la coexistencia de las fases $\text{Al}_4\text{Bi}_2\text{O}_9$ y $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ a temperaturas de hasta 1000 °C en las composiciones que contienen 5-31 mol % de Bi_2O_3 . La Mullita se observa a temperaturas superiores a 1000 °C en la composición que no exceda de 5% en moles de Bi_2O_3 . El Corindón coexiste con un líquido por encima de 1000 °C en todas las composiciones que contienen más de 5% en moles de Bi_2O_3 . La temperatura del líquido es ligeramente superior a 1000 °C para todas las composiciones. Un sistema similar fue estudiado con las composiciones de aluminato de silicio que contienen minerales como caolinita y muscovita. La ocurrencia de un líquido cuando se añade Bi_2O_3 favorece el crecimiento de mullita a temperatura por debajo de 1200 °C [165].

Otro trabajo importante es el desarrollado por E.A. Barbosa y colaboradores, ellos presentan un desarrollo en la holografía con multimodo, en cristales de silenitas fotorrefractiva. Ellos proponen un nuevo método refractométrico basado en este tipo de grabación holográfica sobre cristales de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO). La imagen holográfica de una muestra transparente en forma de prisma aparece cubierto de franjas de interferencia, y como la muestra se traduce correctamente, las franjas corren a lo largo de la imagen

holográfica. Se deriva una expresión proporcional al índice de refracción del medio como una función de la muestra el desplazamiento y el número correspondiente de las franjas de funcionamiento. Los índices de refracción ópticos (BK7) del vidrio, etanol, hexano, cumeno y solución acuosa de NaCl con diferentes concentraciones se midieron con el fin de probar el método. Los resultados obtenidos están de acuerdo con los reportados en la literatura o los medidos a través de un refractómetro comercial marca Abbe [166].

También Haiping Zhang y colaboradores, fabricaron películas delgadas con alta actividad fotocatalítica de la Silenita $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ mediante una solución de descomposición química, y se caracterizan por difracción de rayos X, microscopía de energías dispersivas, microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido y espectrofotometría UV-Vis. La actividad del fotocatalizador se evaluó por fotodegradación de una solución de naranja de metilo y el efecto de las las condiciones de procesamiento sobre la actividad fotocatalítica han sido estudiadas en detalle [167].

▪ Síntesis de óxidos

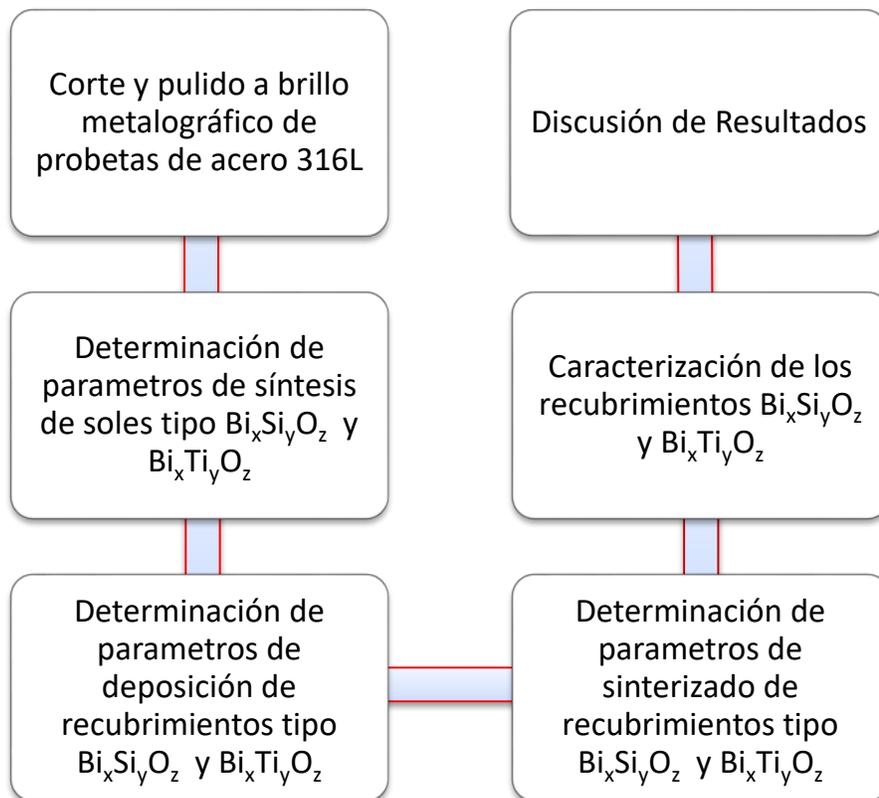
La técnica sol gel también se ha empleado en la elaboración de la fase BTO (Bismuto-Titanio). Es así como Ai Dong –Li y colaboradores [168] produjeron $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ altamente direccionado, aplicando campos electromagnéticos positivos y negativos en rangos de temperaturas de 600°C y 650°C . El alto direccionamiento se puede explicar debido a la acción de la energía electrostática provee una fuerza de conducción extra y la co-interacción de energía electrostática y la energía superficial promueve el crecimiento de los granos de BTO en dirección del eje c, además se producen fases secundarias de óxido de bismuto lo cual es un factor importante en la orientación de las películas de BTO después de realizar un sinterizado rápido [168], [34]. También se referencia las investigaciones de He Weidong y colaboradores, quienes prepararon películas delgadas de óxido de bismuto mediante el método sol-gel. Con el fin de estudiar la influencia de las fases cristalinas de óxido de bismuto en las propiedades fotocatalíticas de películas de óxido de bismuto, estas películas fueron recocidas a diferentes temperaturas y luego se aplicó a descomponerse un típico contaminante industrial (Rodamina B). Se ha encontrado que las diferentes temperaturas de sinterizado causan la transformación de las diferentes fases cristalinas del

óxido de bismuto, lo que conduce a las diferentes modificaciones de la Rodamina B y su fotolización utilizando las películas de óxido de bismuto, como fotocatalizador [169].

2. Desarrollo experimental

En este capítulo se describen las características del material utilizado como sustrato y su método de caracterización. Por otra parte, se describen las materias primas utilizadas como precursores sol-gel, la vía de síntesis, su caracterización y deposición por centrifugado (*Spin coating*). Finalmente se presentan las técnicas de caracterización de los recubrimientos obtenidos.

Figura 2-1: Desarrollo experimental



2.1 Síntesis de soles

A continuación se describe el procedimiento experimental para la formación de soles de los sistemas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ y las condiciones específicas del proceso. Los reactivos utilizados para la síntesis se relacionan en la tabla 2-1.

Tabla 2-1: Características de los reactivos utilizados

Tipo de alcóxido	Pureza/ concentración	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)
Tetraetil ortosilacato - TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	98%	208,33	0,933
Tetrabutóxido de titanio- TBT $\text{Ti}(\text{OBU})_4$	97%	340,36	1
Nitrato de bismuto penta-hidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98%	485, 07	2,83
Ácido acético $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	100%	60,05	1,049
Etanolamina $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$	98%	61,08	1,012
2-etoxi-etanol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	98%	90,12	0,930

Temperatura de la solución: ambiente, aunque en realidad ésta no es constante debido a las reacciones que ocurren en el seno del sistema.

El procedimiento desarrollado para la conformación de los soles es como sigue:

- Soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$:** En esta síntesis se adapta la metodología propuesta por Veber y Colaboradores [161]. inicialmente, la cantidad de nitrato de bismuto penta-hidratado se seca por 96 horas a 65 °C en un horno al vacío, cuya finalidad es disminuir la cantidad de agua del sistema. Se prepara una solución con el nitrato de bismuto deshidratado disuelto en ácido acético y se deja en agitación magnética por 2 horas. Otra solución se prepara con TEOS y 2-etoxietanol y se deja en agitación magnética por media hora. El 2-etoxietanol es el solvente para el TEOS. Para este trabajo las concentraciones molares de TEOS fueron: 0,75; 0,90 y 1,05; estas relaciones se tomarán con base en investigaciones desarrolladas por Veber y colaboradores [161]. Después de transcurrir el

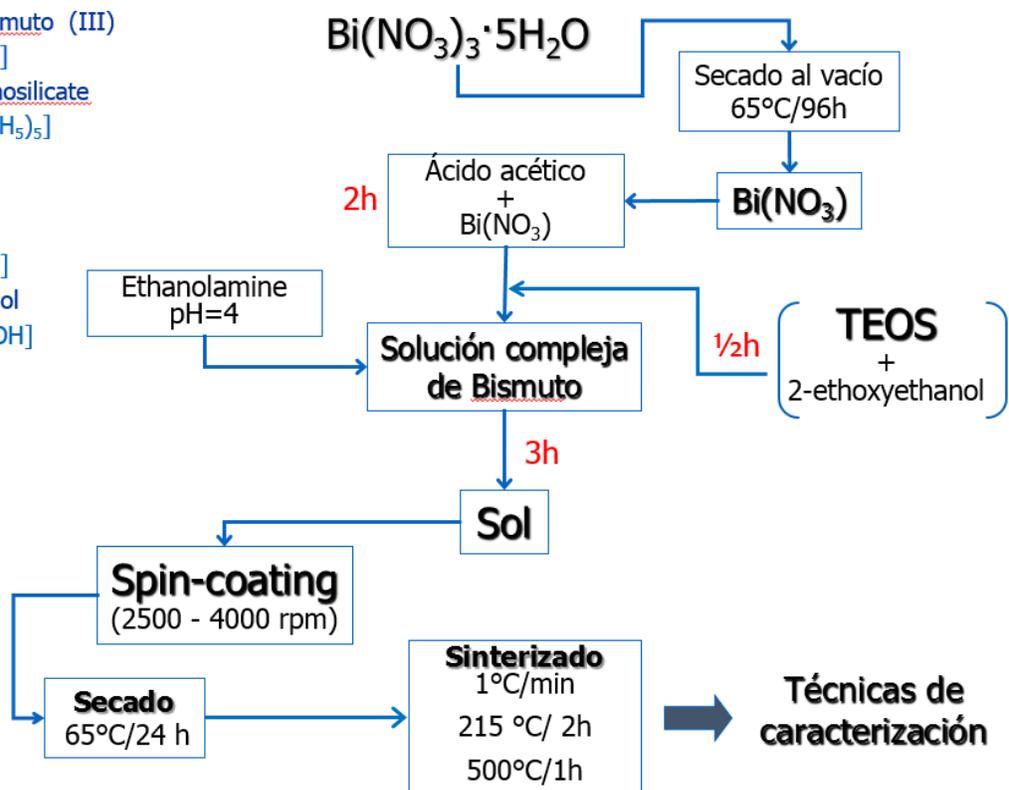
tiempo de agitación de las dos soluciones en forma separada, se procede a mezclarlas y se dejan en agitación magnética por tres horas más. En este punto, con etanolamina se ajusta el pH en un valor de 4, necesario para la conformación de las películas. Para obtener una buena miscibilidad de los precursores, y por lo tanto buena homogeneización de las soluciones, éstas se mezclaron utilizando agitación magnética a 300 r.p.m. Finalmente se obtiene un sol estable y homogéneo. Posteriormente, se procede a dejarlo envejecer para favorecer las condiciones necesarias en la aplicación como recubrimiento. En la Figura 2-2, se muestra esquemáticamente el proceso de síntesis, con las respectivas etapas y tiempos empleados en cada una de ellas.

Figura 2-2: Síntesis para soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

Síntesis de soles $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

Reactivos:

- Nitrato de Bismuto (III)
[$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]
- Tetraethyl orthosilicate (TEOS) [$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]
- Acido acético [CH_3COOH]
- Ethanolamine [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]
- 2-ethoxyethanol [$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$]



En las tablas 2-2 y 2-3 se indica la cantidad de los precursores empleados para la síntesis de soles de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, variando en la concentración de los precursores $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ en el sistema y utilizando como acomplejante $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$. Esta variación permitió

determinar el efecto que tiene la concentración del precursor de silicio al evaluar las características de desempeño del recubrimiento.

Tabla 2-2: Variación de la concentración molar en los soles de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Soles	Concentración molar de Si
M1	0,75
M2	0,90
M3	1,05

En la tabla 2-3 se indica la cantidad de los precursores empleada para la síntesis de soles de $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Tabla 2-3: Cantidad de reactivos empleada para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Razón molar	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ml)	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ (ml)	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (g)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ml)
M1	0,38	5,27	10	25
M2		14,78		
M3		7,80		

▪ **Soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$:** Para esta síntesis de éste sistema binario se modifica la metodología propuesta por Gu y Colaboradores [170]. inicialmente, las cantidades de nitrato de bismuto penta-hidratado se seca por 96 horas a 65 °C en un horno al vacío. Se prepara una solución con el nitrato de bismuto deshidratado disuelto en ácido acético y se deja en agitación magnética por 2 horas. A la solución anterior, se agrega el tetabutoxido de titanio y se mantiene la agitación por 3 horas. Después se ajusta el pH a 4 con la ayuda de la etanolamina y se sigue la agitación por dos horas más, hasta obtener un sol estable y homogéneo de color amarillo. Todo el proceso de agitación magnética se desarrolla a 300 rpm. El diagrama esquemático de la síntesis se presenta en la figura 2-3.

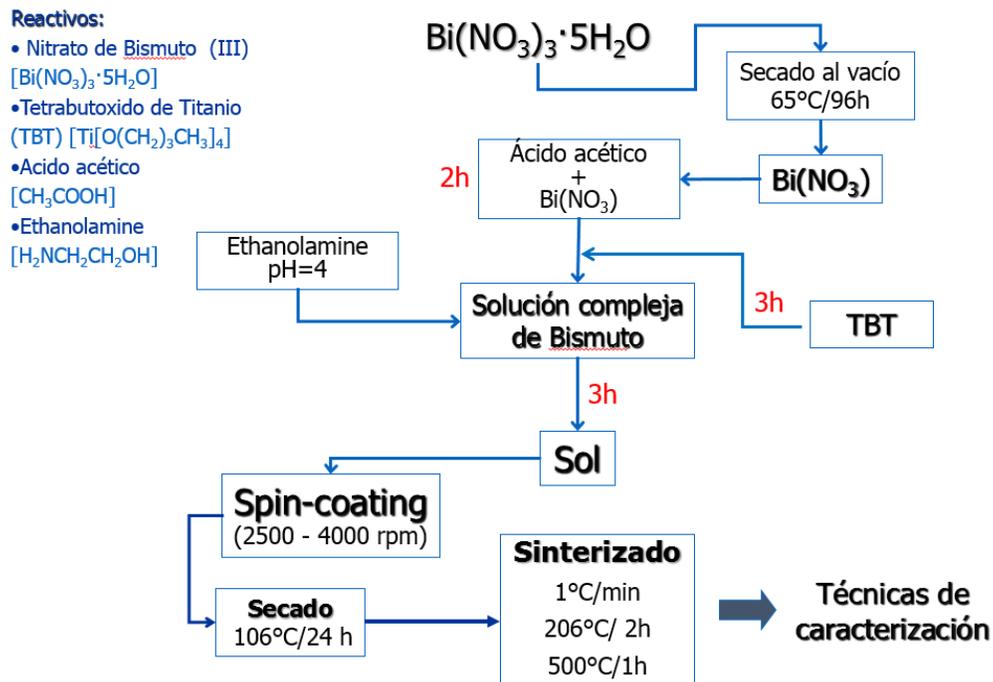
Para esta fase del desarrollo de la tesis, las concentraciones molares de los precursores del bismuto y el titanio, y la cantidad de precursor por concentración se relacionan en la tabla 2-4.

Tabla 2-4: Cantidad de reactivos empleada para el sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.

Concentración Bi/Ti	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (g)	$\text{Ti}(\text{OBU})_4$ (ml)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (ml)
20/80	9,078	12,61	25
40/60	12,18	6,35	
50/50	13,06	4,54	
60/40	13,73	3,18	
80/20	14,67	1,27	

Figura 2-3: Síntesis de soles del sistema BTO.

Síntesis de soles $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$



2.2 Conformado de recubrimientos

2.2.1 Sustratos

Los sustratos utilizados fueron chapas de acero inoxidable AISI 316L de dimensiones 3,5 cm x 2,5 cm x 0,32 cm. Las chapas de acero seleccionadas presentan defectos de porosidad propios del proceso de fabricación. Toda imperfección en la superficie de los

sustratos tiene gran implicación en la calidad final de los recubrimientos, como por ejemplo: deficiente adhesión, aparición de grietas y poros. El proceso de preparación de los sustratos se desarrolló en cuatro etapas, (1) los sustratos de acero AISI/SAE 316L se sometieron inicialmente a un pulido mecánico utilizando como superficie abrasiva, en la secuencia que se da a continuación, papeles de lija números 60, 80, 120, 200, 220, 320, 400, 600, 1000 y 1200; el tiempo de permanencia del sustrato en la fase de pulido dependió de la cantidad de defectos presentes en su superficie. (2) el sustrato pasó a pulido tipo brillo metalográfico mediante un paño impregnado con una solución de agua y alúmina de granulometría $0,3 \mu\text{m}$. (3) etapa de limpieza en un equipo de ultrasonido iniciando con agua destilada, continuando con acetona y finalmente con propanol; el tiempo de permanencia de cada sustrato por solución de limpieza fue de 10 minutos. (4) secado en horno por 10 minutos a 80°C , para permitir la evaporación de los solventes utilizados en la etapa anterior.

2.2.2 Obtención de películas

Para la obtención de los recubrimientos cerámicos se utilizó un equipo spin-coater, diseñado y construido para el desarrollo de esta investigación, y el cual se visualiza en la figura 2-4.

Figura 2-4: Equipo *Spin-coater*.

a) vista general del equipo; b) detalle de la ubicación del sustrato en el proceso de centrifugado.



a)



b)

Como se observa en la figura 2-3b el sustrato se ubica en el plato giratorio y una cantidad de $0,5 \text{ ml}$ del sol respectivo sobre él, luego se procedió a girar todo el sistema. Se definieron como velocidades de estudio: V1 que corresponde a 1500 rpm ; V2 equivalente a 2500 rpm y V3 a 4000 rpm .

Para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ se aplicaron recubrimientos sobre el sustrato en forma de monocapa, bicapa y tricapa. En su obtención, se procedió de manera similar que para la conformación de una monocapa, la diferencia radica en que para las demás el sustrato ya contenía una o dos películas del sistema previamente secadas. Para el sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ se conformaron monocapas y bicapas a V1 (1500 rpm) y V4 (4000 rpm).

2.2.3 Tratamiento térmico de los recubrimientos

La etapa de sinterización de las películas es importante debido a que las propiedades finales del recubrimiento como la uniformidad, la adherencia, el grado de formación de poros y grietas en el recubrimiento dependen en gran medida de ella.

A continuación se enuncia el proceso de sinterizado para cada sistema estudiado.

- **Sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.** Una vez conformados los recubrimientos en el equipo *spin-coater* pasan a la fase de secado a $65^\circ\text{C} / 24\text{h}$, para eliminar solventes. Luego se sinterizan de como sigue:

Con una velocidad de calentamiento $1^\circ\text{C}/\text{min.}$, desde la temperatura ambiente se eleva hasta 215°C se mantiene constante durante 2 hora y nuevamente se lleva a una temperatura de 500°C se estabiliza una hora y se deja enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno. Esta secuencia se mantuvo para monocapas, bicapas y tricapas.

- **Sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$.** Una vez conformados los recubrimientos en el *spin-coater* pasan a la fase de secado a $106^\circ\text{C} / 24\text{h}$, para eliminar solventes. Luego se sinterizan mediante el siguiente programa de calentamiento:

Con una velocidad de calentamiento $1^\circ\text{C}/\text{min.}$, desde la temperatura ambiente se eleva hasta 210°C se mantiene constante durante 2 horas y nuevamente se lleva a una temperatura de 500°C se estabiliza una hora y se deja enfriar a temperatura ambiente a la velocidad de enfriamiento del horno. Esta secuencia se mantuvo para monocapas y bicapas. No se conformaron tricapas.

El procedimiento, en la etapa de sinterización, se estableció considerando la información obtenida por la técnica DSC para cada uno de los soles sintetizados. Esta información permite establecer que los solventes tienden a volatilizarse bruscamente al aumentar la temperatura lo que ocasionaría la formación de poros y grietas muy fácilmente; por esto la velocidad de calentamiento es muy lenta. Los rangos de temperatura constante se mantienen con el fin de facilitar el desprendimiento de los grupos orgánicos y la eliminación de poros (densificación de la película). El tiempo de permanencia de la muestra en 210 °C – 215°C fue mayor debido a que a esta temperatura el sustrato no experimenta dilatación volumétrica apreciable lo que podría ocasionar defectos en el recubrimiento. En cambio, a temperaturas superiores, los recubrimientos pueden agrietarse debido a que las constantes de dilatación del sustrato (acero AISI/SAE 316L) y recubrimiento son diferentes; el sustrato (metal) se expande más que el recubrimiento (cerámico) a temperaturas elevadas ocasionando tensiones de origen térmico que pueden ocasionar la generación de fisuras en la película cerámica. El rango máximo de temperatura se ha tomado a 500 °C considerando la información obtenida de algunos trabajos de investigación [171], [172], [173] que permiten establecer que a temperaturas mayores de 500 °C los aceros auténticos, pueden sufrir sensibilización, mediante la precipitación de carburos de cromo en borde de grano; estos cambios micro-estructurales exponen al acero a corrosión acelerada y pérdida de sus propiedades ante el ataque electrolítico.

2.3 Particularidades de los equipos empleados según la técnica de caracterización

2.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier - FTIR

Para la espectroscopía de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) se empleó un equipo Thermo Nicolet™, modelo FTIR iS™10. Las condiciones de trabajo fueron: infrarrojo de 400 a 4000 cm^{-1} , modalidad transmitancia, Resolución 0,4 cm^{-1} y número de escaneos igual a 32. El software de trabajo fue el OMNIC.

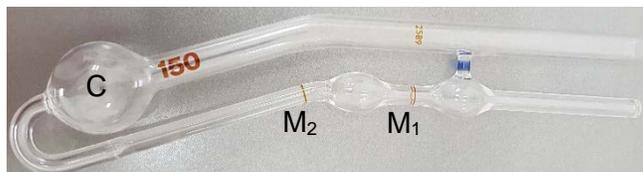
2.3.2 Viscosidad

Para efectuar la medida de la viscosidad se utilizó un viscosímetro capilar Cannon-Fenske Routine como el mostrado en la figura 2-5. Este viscosímetro se utiliza para medir valores de viscosidad entre 0,8 cSt y 8 cSt.

El líquido en este viscosímetro fluye a través de su capilar, como consecuencia de la fuerza de gravedad, y el procedimiento a seguir para medir la viscosidad es el siguiente:

- Se introduce la solución, cuya viscosidad se va a determinar, por el tubo C.
- Posteriormente se eleva el fluido por encima del nivel M_1 .
- Luego se libera y se mide el tiempo que transcurre entre el paso del líquido por las marcas M_1 y M_2 , y se multiplica por la constante del viscosímetro.

Figura 2-5: Viscosímetro capilar.



La expresión que se utiliza para el cálculo de la viscosidad es:

$$\eta = \eta_o(t \cdot \rho) / (t_o \cdot \rho_o)$$

siendo:

η = viscosidad dinámica del líquido problema.

η_o = viscosidad dinámica líquido patrón.

t = tiempo de paso entre las marcas M_1 y M_2 .

t_o = tiempo de paso entre las marcas M_1 y M_2 del líquido patrón.

ρ = densidad del líquido problema.

ρ_o = densidad del líquido patrón.

2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido - DSC

Los termogramas de DSC se obtuvieron usando un calorímetro de barrido diferencial TA Instruments Q20. Con una velocidad de calentamiento de 5 min^{-1} en el intervalo de 25 a

315 ° C. La muestra se purga con N_2 a una velocidad de flujo de 50 ml min^{-1} . El tamaño de muestra osciló entre 4 y 8 mg.

2.3.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de todos los recubrimientos, se observaron a través de SEM, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y a un voltaje de 30kV.

2.3.5 Difracción de Rayos X

Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro tipo Panalitical – Emperean con la línea Ka del cobre ($1,540998 \text{ \AA}$). Las mediciones se desarrollaron con una intensidad de corriente de 30 mA, una diferencia de potencial de 40 kV, y con un barrido de 30° a 90° (2θ) configurado con un tiempo por paso de 0,50 s y un tamaño de paso de $0,020^\circ$ (2θ) en modo continuo, en las medidas de DRX se utilizó la configuración geométrica Bragg-Brentano.

2.3.6 Microscopía de fuerza atómica

Para evaluar la topografía de los recubrimientos se empleó un equipo AFM NaioAFM Nanosurf en modo contacto.

2.3.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica EIS

Los ensayos se desarrollaron en una celda de tres electrodos: electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl); electrodo de platino como contra-electrodo; electrodo de trabajo sistema sustrato-recubrimiento con un área de exposición de 1 cm^2 . Rangos de frecuencia de 100 mHz a 0,01 kHz. Potencial de barrido de 10 mV. Con solución de Ringer como electrolito.

Los datos EIS se analizaron por ajuste a un modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto y constituido por capacitancias y resistencias, con el software Gamry Echem Analyst con el algoritmo del método no lineal de mínimos cuadrados basado en iteraciones.

2.3.8 Curvas potenciodinámicas de polarización

Los ensayos de polarización se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, y uno de platino como contra-electrodo; con área de exposición de 1 cm², los barridos se llevaron a una velocidad de 1 mV/s con inmersión en el electrolito de solución de Ringer. El intervalo de potencial que se barrió fue desde -0,200 mV hasta 200 mV. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potencióstato-galvanostato marca GAMRY Instruments; el análisis de resultados se llevó a cabo mediante el programa Echem Analyst. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20 V y de corriente de 1fA. El tiempo de inmersión antes de realizar la prueba fue de 45 minutos. Para cada recubrimiento se realizaron tres pruebas potenciodinámicas.

Los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) y de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) son determinados mediante el método de extrapolación Tafel usando el software Gamry Echem Analyst versión 5.3.

2.3.9 Ensayo de Desgaste

El ensayo se desarrolló bajo la norma ASTM G99, el equipo utilizado fue un tribómetro CETR-UMT-2-110, empleando una bola de alúmina (Al₃O₂) de radio 3 mm, con una carga de 400g, una velocidad de 689 rev/s, variando las distancias recorrida de 1310m en un radio de pista de 5,5 mm.

2.3.10 Prueba de rayado

Para evaluar la adherencia de las películas depositadas sobre acero 316L se desarrolló la prueba de adherencia con el equipo CSM Revetest Xpress Scratch Tester. La carga aplicada aumenta progresivamente de 0 a 20N en una longitud de rayado de 8mm, un indentador Rockwell C 200 μm de radio, la velocidad de rayado fue de 10 mm/min a una tasa de carga de 100N/min.

2.3.11 Nano-dureza

La nanodureza y el módulo de elasticidad de los recubrimientos fueron medidos en un equipo triboindentador marca Hysitron TI 950, perteneciente al Centro Nanobiomédico de Poznan, Polonia. Se empleó una punta de diamante Berkovich con un mínimo de profundidad de penetración de 30 nm. Los valores de dureza y módulo elástico se determinaron a partir de las curvas de carga-desplazamiento por el método de Oliver-Pharr [174]. Las muestras se analizan en la configuración de fuerzas muy bajas para evitar desplazamientos durante el levantamiento topográfico. La carga máxima utilizada fue 10.000 μN .

2.3.12 Perfilometría

Para medir el espesor se empleó un perfilómetro DEKTAK 150 con repetibilidad de 6 Å. Las mediciones se realizaron con barrido de 600 μm , con duración de 30 s, aplicando una fuerza de 1 mg, con perfil de valles y crestas, y resolución de 0,067 μm /muestra.

2.3.13 Biocompatibilidad

- **Toma de muestra:** Las pruebas de biocompatibilidad se desarrollaron por medio de donadores sanguíneos con edad promedio de 25 a 35 años, cada una de las muestras se le agrega anticoagulante y se centrifugan por un tiempo de 5 minutos a 5000 rpm.

- **Cultivos de linfocitos humanos:** Se utilizan 9 ml de sangre heparinizada (Microlab), la siembra se hace en condiciones de esterilidad, para lo cual se utilizó 0,5 ml de sangre en 2,5 ml en medio de cultivo McCoy (GibcoBRL); la proliferación de los linfocitos se estimuló con 0,1 ml fitohemaglutinina (PHA, Microlab) y 0,02 ml de solución antibiótica (Microlab); los cultivos son colocados en tubos de plástico estériles (NUNC) se incuban a 37 °C (5% de CO_2) durante 24 horas. Para establecer el crecimiento posteriormente se replican y se re-incuban las células viables para luego efectuar el desprendimiento celular; y proceder a las pruebas de biotoxicidad y bioactividad.

- **Adhesión celular:** Para el proceso de adhesión celular se utilizaron como soportes delulares los recubrimientos y el sustrato acero inoxidable AISI 316 L. Para este ensayo las

células fueron sembradas e incubadas durante 24 horas en 500 μl de medio de cultivo bajo condiciones estándar, como se describió anteriormente. Luego de la incubación, las células sin adherir al sustrato fueron retiradas mediante cuatro lavados con agua estéril. Las células que permanecieron adheridas al sustrato fueron fijadas y teñidas con 300 μl de una solución compuesta por 0,1 % de azul de toluidina y 3,5 % de paraformaldehído. Luego de 24 horas a temperatura ambiente, 100 μl del sobrenadante fueron usados para medir la absorción óptica a 630 nm mediante un ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas, esto debido a que el número de células adheridas al sustrato es proporcional a la absorbancia de las muestras experimentales a 630 longitudes de onda.

- **Proliferación celular:** Este ensayo se basa en la habilidad de la enzima mitocondrial succinato-deshidrogenasa, para la reducción metabólica del Bromuro de 3-(4,5- dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT), esta reducción tiene como resultado un compuesto coloreado de color azul (formazán) lo cual determina la funcionalidad mitocondrial de las células tratadas. Este método se ha utilizado para medir la proliferación celular; en donde la cantidad de células vivas es proporcional a la cantidad de formazán producido.

Las células fueron sembradas e incubadas durante 24, 48, 120, 144 y 168 horas; diariamente se agregó medio fresco y anticuerpo (500 μl) a los cultivos. Al final de cada término, las células fueron incubadas con 60 μl de MTT a 37 °C durante 4 horas. Luego, se removió el sobrenadante y se agregaron 250 de μl de dimetil sulfóxido (DMSO) a cada pozo. Luego de 30 minutos de incubación, se midió la absorbancia a 570 nm.

2.4 Diseño experimental

Para los recubrimientos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ se plantea aplicar un diseño Experimento Factorial con una Medida Repetida, esto permitirá ajustar modelos de análisis de covarianza.

Diseño. Producción de Recubrimientos.

Factor 1: Concentración (**M**) de los precursores en el sol

Niveles: M1, M2 y M3

Factor 2: Velocidad de deposición del recubrimiento (**V**) por *sping-coating*

Niveles: V_1 , V_2 y V_3

Factor 3: Número de capas (**#c**) aplicadas al sustrato 316L

Niveles: Monocapa (m), Bicapa (b) y Tricapa (t)

Unidad experimental: Acero recubierto.

Variable respuesta: caracterización del sistema sustrato-recubrimiento empleando las técnicas: EIS, Tafel, DRX, SEM, determinación de valores de Nanodureza, evaluación de la Adhesión de las películas al sustrato, así como rugosidad y espesor de las diferentes capas.

Objetivo: Determinar la relación existente entre la velocidad de deposición del recubrimiento y el número de capas depositadas en las propiedades finales del sistema sustrato-recubrimiento.

Variabes explicatorias: Propiedades finales de las películas:

- Resistencia a la corrosión. Empleando como electrolito una solución fisiológica simulada aireada a pH 7,25 y 37 °C
- Estructura cristalina
- Propiedades mecánicas

Como se tienen tres factores bajo estudio y cada factor tiene tres niveles, se concluye que el diseño experimental es un factorial 3^3 . El modelo de diseño de experimentos completo con los tres factores (M, V y #c), interacción y replicación (K réplicas) tiene el siguiente modelo matemático:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_r + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ir} + (\beta\gamma)_{jr} + (\alpha\beta\gamma)_{ijr} + \epsilon_{ijk}$$

con ϵ_{ijk} son v. a. independientes con distribución $N(0, \sigma^2) \forall i, j, r, k$

En este modelo se tiene tres factores – tratamiento T_i , con niveles $i = 1, \dots, I$, el factor T_j , con niveles $j = 1, \dots, J$ y el factor T_r con niveles $r = 1, \dots, R$. Cada tratamiento se ha replicado

K veces. Por tanto se tienen $n = IJK$ observaciones. El término ijk es la interacción de tercer orden que, en la mayoría de las situaciones, se suponen nulas.

3. Discusión y análisis de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos al caracterizar, por diferentes técnicas, los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y de sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$

3.1 Sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

3.1.1 Soles

- **Viscosidad**

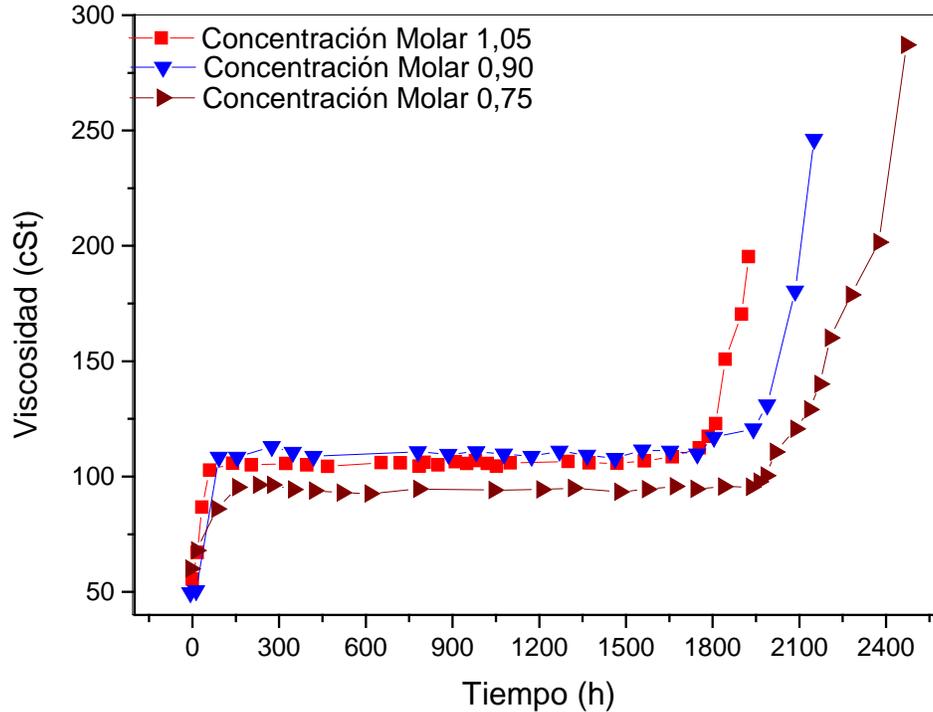
A medida que el sol envejece, las reacciones de hidrólisis y condensación al interior del sistema van ocurriendo; éstas dan origen a especies polinúcleares que conforman entre sí enlaces generando una estructura interna y dando una rigidez mediana al sistema. Para estudiar el desarrollo de estas reacciones con el tiempo se utiliza la medida de la viscosidad del sistema.

En la figura 3-1 se observan las curvas de viscosidad cinemática en función del tiempo para el sistema BSO ($\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) según las relaciones molares M1, M2 y M3, expresados como 0,75; 0,90 y 1,05 respectivamente. Las curvas muestran como varía el tiempo de gelación al aumentar la concentración de tetraetil ortosilicato, precursor del silicio, en los recubrimientos estudiados.

En las curvas presentadas de la figura 3-1 es evidente la estabilidad de los soles, además se puede concluir que se requieren varias semanas para que comience la gelación del sistema. La gelación ocurre de manera lenta, durante varias semanas, y al final se desarrolla de manera rápida. El tiempo de gelación está determinado por el momento en que la viscosidad del sistema sufre una variación apreciable en su valor con respecto a los

valores medidos previamente; en la curva corresponderá a la pérdida de horizontalidad en ésta (primer cambio apreciable de la pendiente de la curva).

Figura 3-1: Curvas de viscosidad del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$



En el sistema, la concentración del precursor del silicio determina el tiempo de gelación de los soles, a medida que aumenta la concentración de silicio el tiempo de gelación disminuye. Esto se evidencia con las curvas de viscosidad de la figura 3-1 y la información registrada en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Tiempos de gelificación de los soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

Concentración molar		Tiempos de gelificación (horas aprox.)
M1	0,75	2000
M2	0,90	2200
M3	1,05	2500

De la gráfica de la figura 3-1, se observa la tendencia del sol Bismuto - Silicio a gelificarse por los cambios en las viscosidades del sistema, modificaciones que permiten dividir el proceso de envejecimiento del sol en tres regiones: a) la región 1 donde la viscosidad sufre

cambios considerables, b) la región 2 donde el valor de la viscosidad se estabiliza y c) la región 3 cuando la viscosidad aumenta rápidamente de un día a otro, es en esta etapa donde el sistema gelifica. En la tabla 3-2, se especifican las regiones de cada sol correspondientes con su concentración molar estudiada.

Tabla 3-2: Regiones de viscosidad de los soles sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

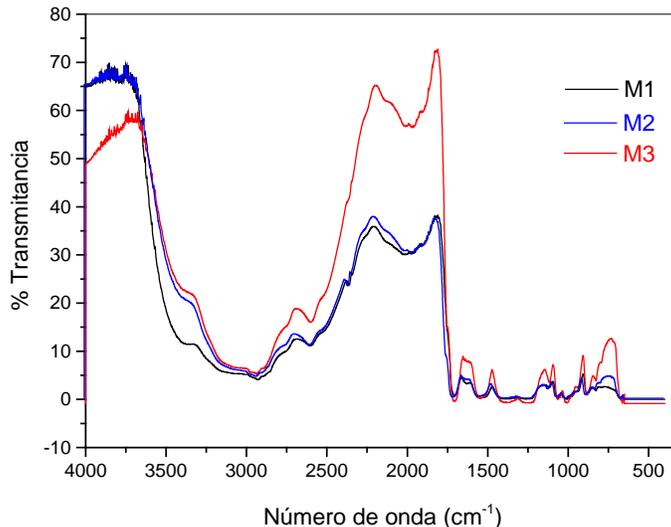
Concentración	Región 1		Región 2		Región 3	
	Tiempo (h)	η (cSt)	Tiempo (h)	η (cSt)	Tiempo (h)	η (cSt)
M1	0 – 160	60 – 95	160 -1940	94 – 95	> 1940	> 290
M2	0 – 200	50 – 110	110 -1800	110 – 112	> 1800	> 250
M3	0 – 100	55 – 105	100 -1600	2 – 3	> 2000	> 195

Es muy importante distinguir las tres regiones en las curvas de viscosidad en función del tiempo ya que para la conformación de los recubrimientos es relevante la viscosidad de los soles y, la elección de una viscosidad adecuada define en gran parte las buenas características en textura, micro - estructura y homogeneidad de las capas conformadas.

- **Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier – FTIR**

En la figura 3-2, se muestran los espectros de FTIR para las tres concentraciones estudiadas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Se exhiben bandas localizadas a 1670 cm^{-1} y 1288 cm^{-1} , las cuales son adscritas a las vibraciones simétricas y asimétricas de los enlaces C=O de los grupos —CH_3 y monodentados coordinados para el bismuto. Las bandas a 1575 y 1490 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones asimétricas ($\nu_a(\text{COO}^-)$) y simétricas ($\nu_s(\text{COO}^-)$), los cuales son bidentados coordinados para el ion de bismuto. La banda de absorción a 1087 cm^{-1} es atribuida a la vibración de tensión Si—O—Si [175].

Las bandas cercanas a 3421 cm^{-1} y 947 cm^{-1} corresponden al butanol libre formado durante la reacción química, específicamente $\nu(\text{OH})$ y $\nu(\text{CO})$. Las dos bandas alrededor de 1500 cm^{-1} pueden asignarse a vibraciones del grupo CH_3COO , $\nu(\text{CO}_2) = 1545\text{ cm}^{-1}$ asimétrico y $\nu(\text{CO}_2) = 1444\text{ cm}^{-1}$ simétrico [176].

Figura 3-2: Espectros de FTIR del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 

Los picos que aparecen a 2980 cm^{-1} y 2875 cm^{-1} son debidos a la vibración de tensión de los grupos alquil. Las vibraciones de tensión para enlaces $\text{Bi}-\text{O}$ y $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ aparecen a 472 cm^{-1} y 1082 cm^{-1} tendencia de la formación de tetraedros SiO_4 y enlaces $\text{Bi}-\text{O}-\text{Si}$ [177]. Las bandas entre 1800 cm^{-1} y 1770 cm^{-1} , corresponden con vibraciones de extensión de los grupos $\text{C}=\text{O}$ [178]. A vibraciones de extensión débil del enlace $\text{C}\equiv\text{N}$ [178].

En la tabla 3-3 se indica la ubicación de las bandas en el espectro de la figura 3-2 y la correspondiente asignación a grupos funcionales determinados.

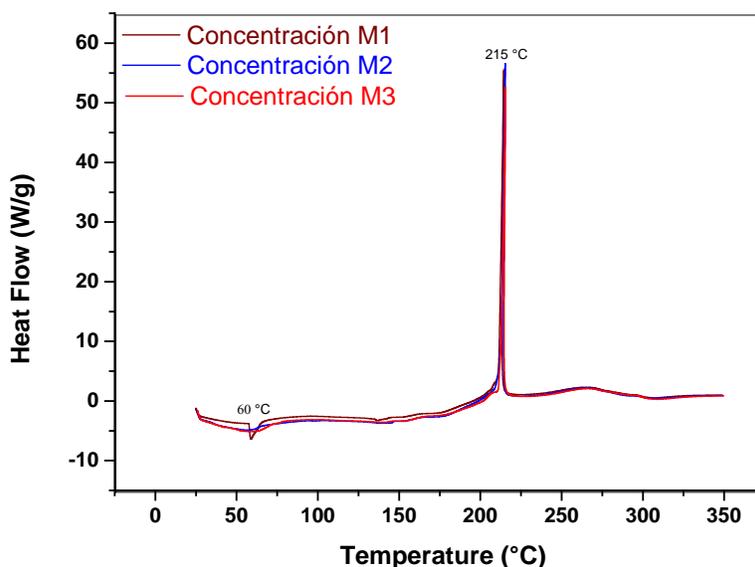
Tabla 3-3: Absorciones infrarrojas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Asignación	Número de onda (cm^{-1})
$\nu\text{ O-H}$	3412
$\nu_a\text{ C-H en CH}_3$	2955
$\nu_s\text{ C-H en CH}_3$	2930
$\nu_a\text{ C-H en CH}_2$	2880
Modo vibracional $\nu(\text{C}=\text{O})$	1535
νCH_3	1361
Modo combinado $\nu(\text{C-CH}_3) + \nu(\text{C}=\text{C})$	1283
Tensión Si-O en las unidades Si-O-Si	1180
$\nu_a(\text{Si-O-Si})$	785

▪ Calorimetría diferencial de barrido - DSC

En la Figura 3-3, se muestran las gráficas correspondientes a la caracterización mediante la técnica DSC de los soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en sus tres concentraciones de estudio. Se aprecia un pico por debajo de 215°C relacionado con la remoción de residuos volátiles de agua [179], ácido acético y etanolamina, asociado a un débil pico endotérmico alrededor de 60°C . El pico exotérmico presente alrededor de 215°C se debe muy probablemente a la pirólisis de los mismos componentes orgánicos presentes en los soles [179], es decir, la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales y vidrios, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

Figura 3-3: Curvas DSC del sistema BSO



3.1.2 Recubrimientos

Los sustratos 316L sobre los que se conformaron los recubrimientos fueron sometidos al protocolo de pulido y limpieza, tal como se mencionó en el capítulo anterior, con el objeto de obtener una superficie libre de impurezas y rayones, condiciones necesarias para la conformación de buenos recubrimientos.

Posterior al tratamiento de pulido y limpieza, se procedió a la aplicación de los recubrimientos (monocapa, bicapa y tricapa) a partir de soles estables con viscosidad en la

zona intermedia, considerando los valores de este parámetro en las respectivas curvas (figura 3-1). La técnica empleada para la aplicación de los recubrimientos fue la de Centrifugado (spin –coating) a velocidades de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm, respectivamente.

3.1.2.1 Caracterización superficial

A continuación se describen los resultados obtenidos mediante la caracterización superficial (SEM y AFM) de los recubrimientos obtenidos de las tres concentraciones (M1, M2 y M3) de soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

- **Microscopía electrónica de barrido**

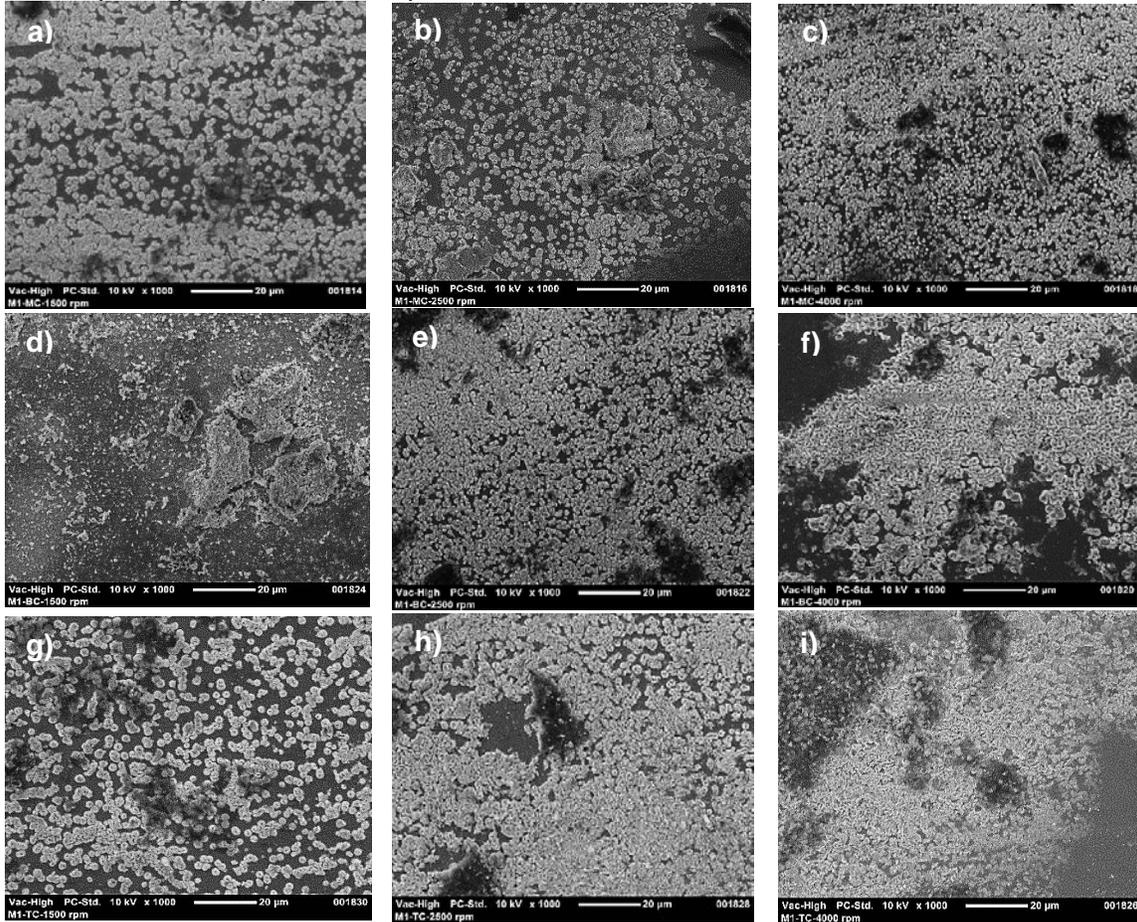
Las figuras 3-4, 3-5 y 3-6 muestran las micrografías superficiales mediante la técnica SEM de los recubrimientos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en las tres concentraciones de estudio y depositadas sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 316L. Se detallan los recubrimientos obtenidos en monocapa, bicapa y tricapa a velocidades de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm. Todas la micrografías se tomaron a 1000X.

Se detalla en la figura 3-4, la topografía superficial de los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M1. Se observan superficies irregulares con el predominio de zonas blancas y oscuras. Las zonas blancas corresponden al crecimiento de óxidos de bismuto y silicio, debido al proceso de sinterizado de las películas. Las zonas oscuras corresponden a las películas consolidadas.

En esta misma gráfica (figura 3-4) se puede apreciar la morfología de los óxidos (zonas blancas), su tamaño varía en función de la velocidad con la cual fueron conformados los recubrimientos, es decir, para velocidades de obtención de 4000 rpm se observa mayor aglomeración de los óxido con un menor tamaño de ellos, figura 3-4, c), f) e i). Esto puede atribuirse al proceso de centrifugado y consecuentemente con el espesor final de los recubrimientos.

Figura 3-4: Micrografías SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M1.

a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm e i) Tricapa a 4000 rpm.

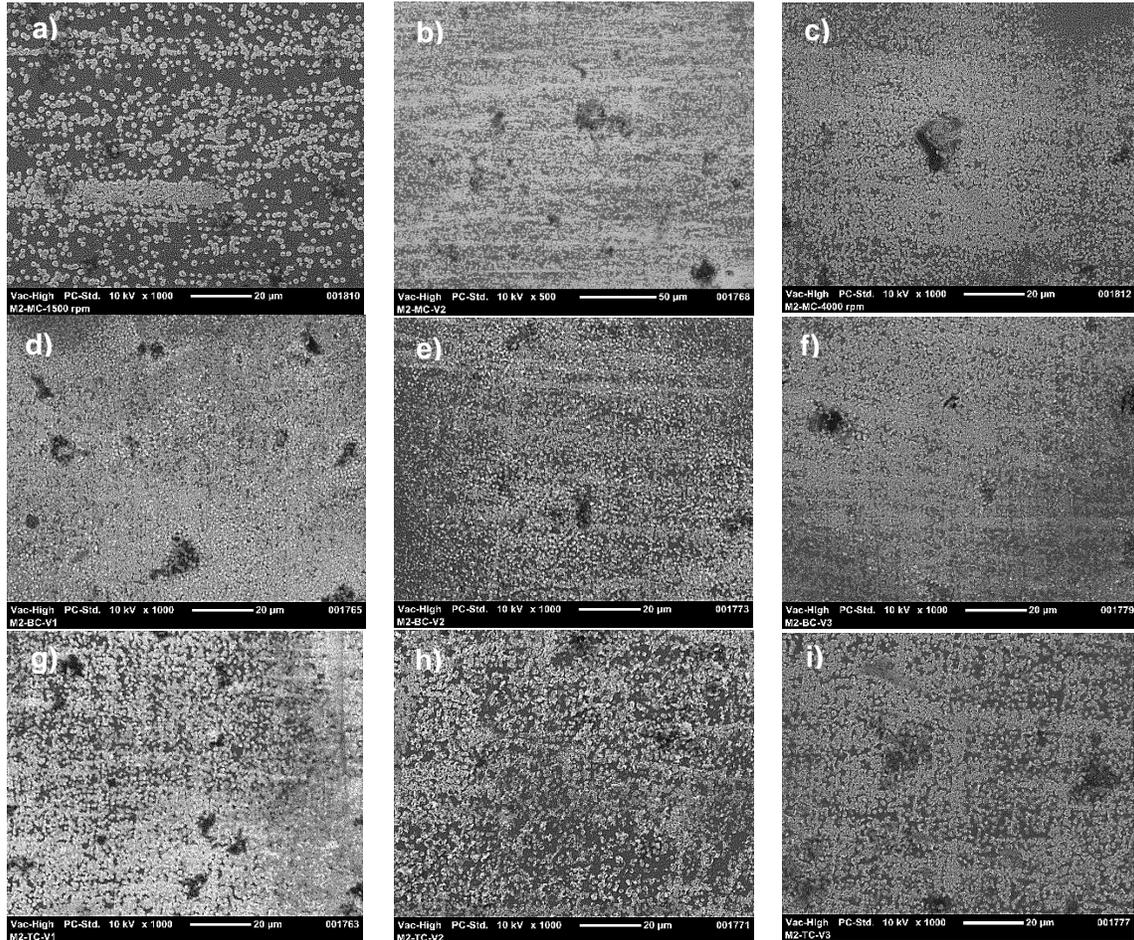


En la figura 3-5, se observan los detalles superficiales de las películas obtenidas de la concentración molar M2.

Al igual que para la concentración molar M1, se observan zonas blancas y oscuras. Como se mostrará posteriormente, las zonas blancas corresponden a óxidos de bismuto y silicio. Se visualiza que los óxidos se disponen sobre la superficie de los recubrimientos en función de número de capas aplicadas y la velocidad de centrifugado seleccionada para obtener las mismas, es decir, a medida que aumente el número de capas aplicadas y aumenta la velocidad de obtención, mayor es la concentración de los óxidos.

Figura 3-5: Micrográficas SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M2.

a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm e i) Tricapa a 4000 rpm.



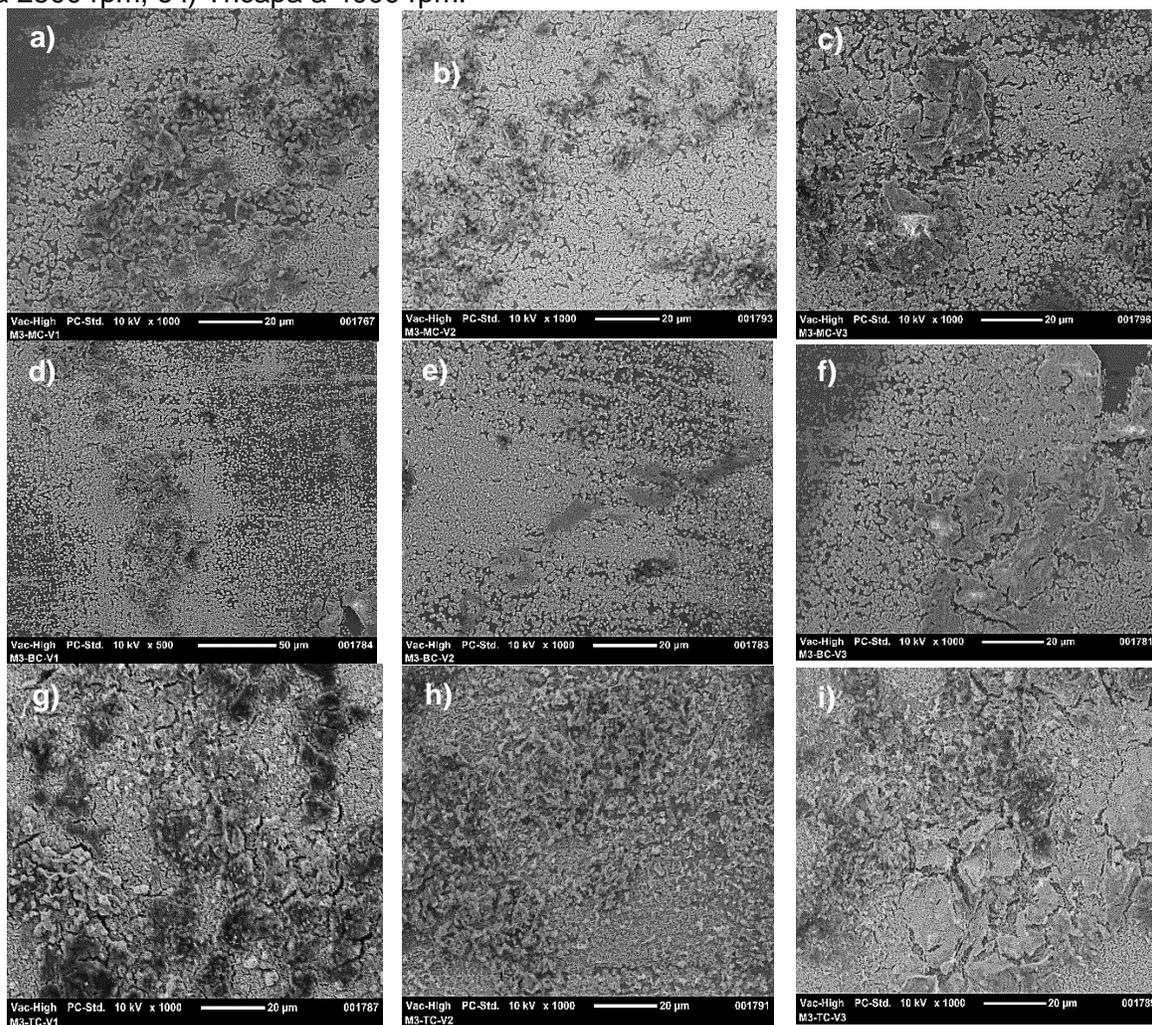
La figura 3-6 revela la topografía para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ obtenidos de la concentración molar M3 a diferentes velocidades de centrifugado y variando el número de capas depositadas sobre el sustrato 316L. La tendencia es la misma a la observada para los recubrimientos obtenidos de las concentraciones molares M1 y M2. Se exhibe una mayor concentración de óxidos, hasta el punto de visualizarse agrietamientos, es especial en la tricapa conformada a 4000 rpm.

Existe una diferencia muy evidente, que muestran las figuras 3-4, 3-5 y 3-6. Es el tamaño de los óxidos y la densidad de ellos sobre la superficie de los recubrimientos. Se observa

menor tamaño de grano de los óxidos y mayor conglomerado de ellos para las películas obtenidas de la concentración molar M3. Este resultado está directamente relacionado con la cantidad del precursor de silicio (TEOS) empleado en la síntesis de los soles. M3 se preparó con la mayor cantidad de TEOS, para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Figura 3-6: Micrografías SEM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M3.

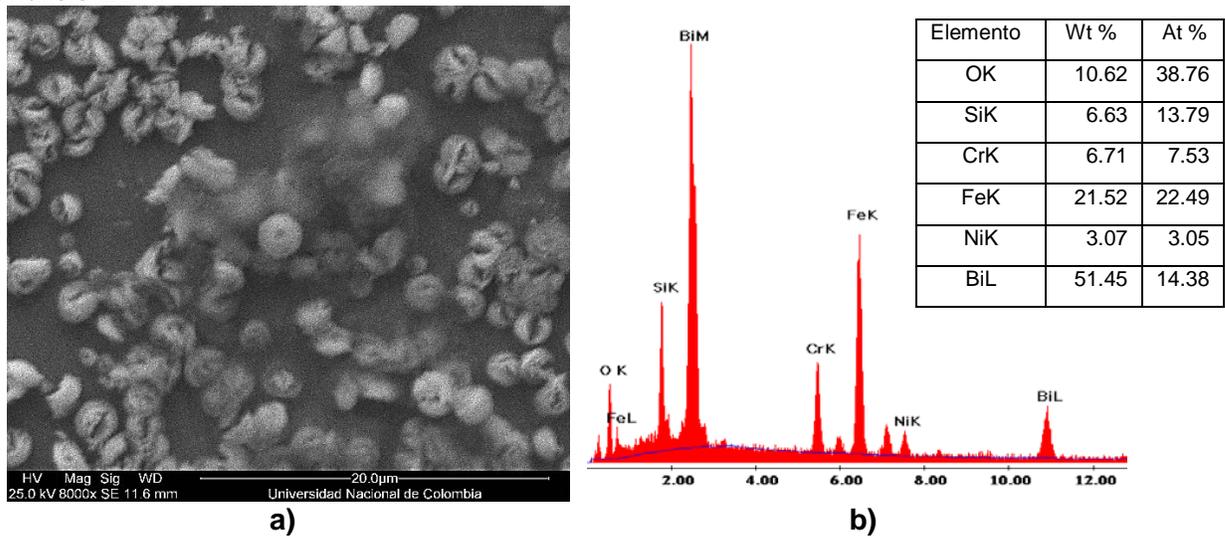
a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.



De acuerdo con los investigaciones de Rajabi-Zamani y colaboradores [180], y Feng y colaboradores [181] las estructuras aglomeradas que se observan en las micrografías de las figuras 3-4, 3-5 y 3-6 son debidas al tiempo de envejecimiento o gelificación de los soles a partir de los cuales se conformaron los recubrimientos [182].

La figura 3-7 a) revela una micrografía mediante Microscopía electrónica de barrido a una magnificación de 8000x de un recubrimiento en monocapa obtenido de la concentración Molar M1 a una velocidad de centrifugado de 1500 rpm. Se evidencia zonas blancas y oscuras. La zona oscura corresponde al recubrimiento y las zonas blancas a óxidos. Se observa en detalle la forma granular de los óxidos y su disposición sobre la superficie de la película. Junto a la micrografía se muestra el análisis elemental de los óxidos como resultado de los patrones de dispersión de energías.

Figura 3-7: a) Micrografía SEM de la superficie de un recubrimiento en Monocapa del sistema BSO obtenida de la concentración M1 a 1500 rpm. b) Espectro obtenido mediante análisis EDX.

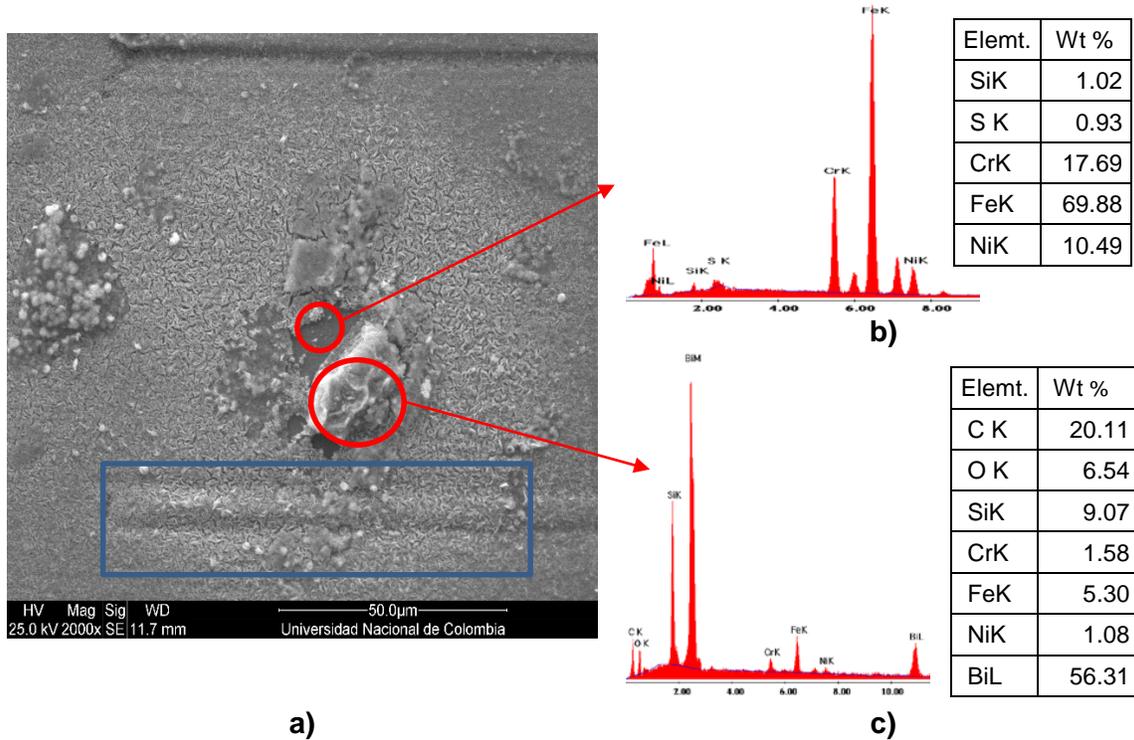


Mediante los resultados de energías dispersivas (EDX) es posible determinar la composición de los óxidos. Si se observa el patrón de la parte b) de la figura 3-7, se revela la existencia de óxidos de bismuto y de silicio, mayoritariamente de bismuto; según lo muestran los porcentajes por peso obtenidos de cada uno de los elementos presentes en el recubrimiento. También aparecen elementos como Fe, Cr y Ni que corresponden a la composición del sustrato 316L. La manifestación de estos últimos elementos en el patrón de energías, da cuenta del poco espesor que presentan las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ obtenidas por Spin-coating, característica que se corroborará más adelante.

La figura 3-8 detalla las características superficiales de un recubrimiento en tricapa conformado de la concentración M2 a una velocidad de centrifugado de 4000 rpm. La micrografía fue obtenida mediante la técnica SEM a una magnificación de 2000X. Se

manifiesta la falla de la película por delaminación y agrietamiento. Para determinar los elementos presentes en el compuesto, se utilizó la técnica EDX.

Figura 3-8: a) Micrografía SEM de la superficie de un recubrimiento en Tricapa del sistema BSO obtenida de la concentración M2 a 4000 rpm. b) Espectro obtenido mediante análisis EDX para el fondo y c) Espectro EDX obtenido para el grano.



El análisis consistió en analizar dos regiones: la zona más profunda y la zona granular. Para la zona más profunda los análisis elementales muestran elementos propios del sustrato 316L como Cr, Fe, Ni y S, con ausencia de elementos como el Bi y casi imperceptible el elemento Si, esta información permite determinar que la zona analizada corresponde al sustrato. La zona granular evidencia una composición relacionada con elementos como Bi, Si y O que dan cuenta de la existencia de estos óxidos y por tanto de la película del sistema $Bi_xSi_yO_z$. También se reconocen elementos como C, Fe, Cr y Ni que corresponden al sustrato y que aparecen por el poco espesor que presenta la zona granular.

La zona enmarcada en color azul corresponde a una deformación del recubrimiento en el proceso de centrifugado por la técnica spin-coating. Este defecto se conoce como “estela” y es propio de la acumulación de material (sol) en algunas regiones del sustrato. Puede

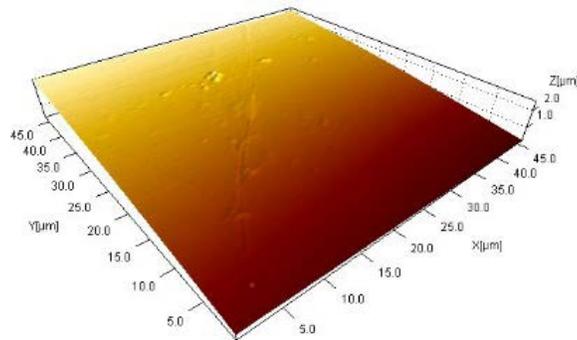
deberse a situaciones como imperfecciones en la superficie del sustrato o gradientes de viscosidad en el sol.

▪ Microscopía de fuerza atómica – AFM

Las figuras 3-9, 3-10, 3-11 y 3-12, corresponden a los resultados por AFM de las características superficiales del sustrato 316L y los recubrimientos de las concentraciones del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, M1, M2 y M3, respectivamente. Para facilitar el estudio comparativo, se tomaron áreas representativas de $45\ \mu\text{m} \times 45\ \mu\text{m}$.

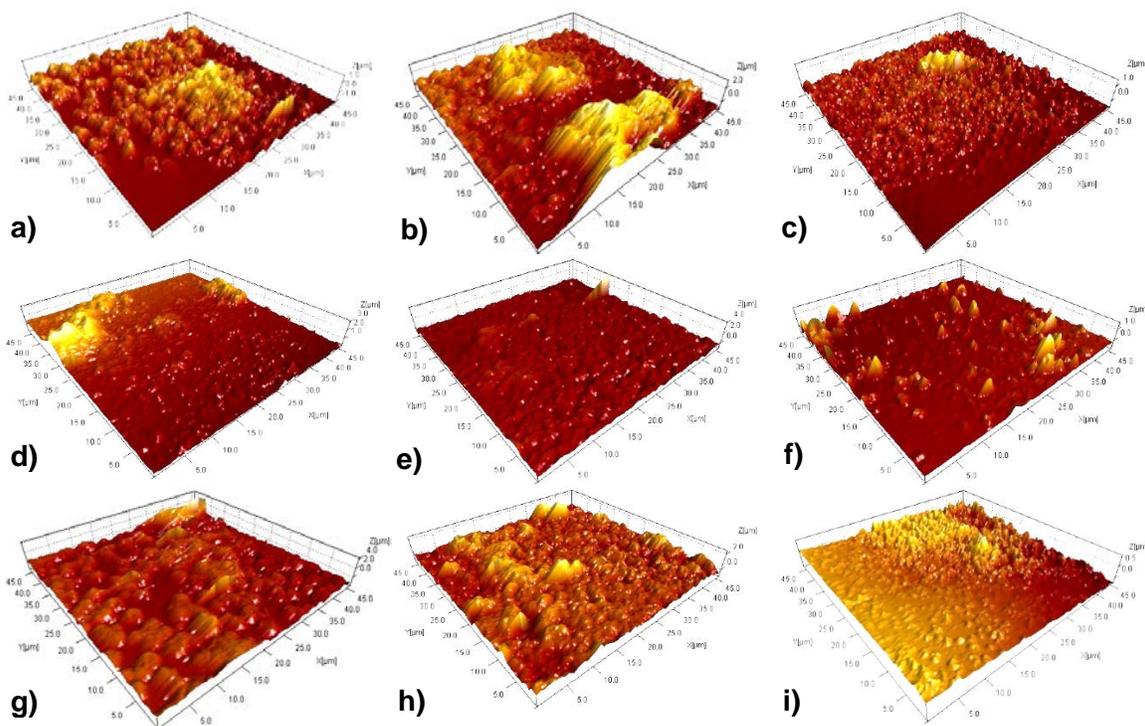
En la figura 3-9 se muestra la topografía del sustrato. Se observa una superficie algo homogénea con algunas imperfecciones originadas en el proceso de pulido y acondicionamiento para soportar los recubrimientos. Además de evaluar la topografía, la técnica AFM permite determinar los valores de rugosidad superficial de cada una de las muestras estudiadas.

Figura 3-9: Micrografías AFM sustrato AISI 316L



La figura 3-10 presenta las micrografías de AFM para recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, obtenidos de la concentración molar M1 variando el número de capas y la velocidad de centrifugado. Al comparar los comportamientos superficiales de las películas y el sustrato (figura 3-9) se observa una variación apreciable en la topografía. Los recubrimientos presentan superficies bastante rugosas como resultado del crecimiento de óxidos de Bi y Si. También se observan crecimientos granulares de los óxidos que varían según el número de capas depositadas sobre el sustrato y la velocidad con la cual las películas fueron conformadas.

Figura 3-10: Micrografías AFM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M1. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.

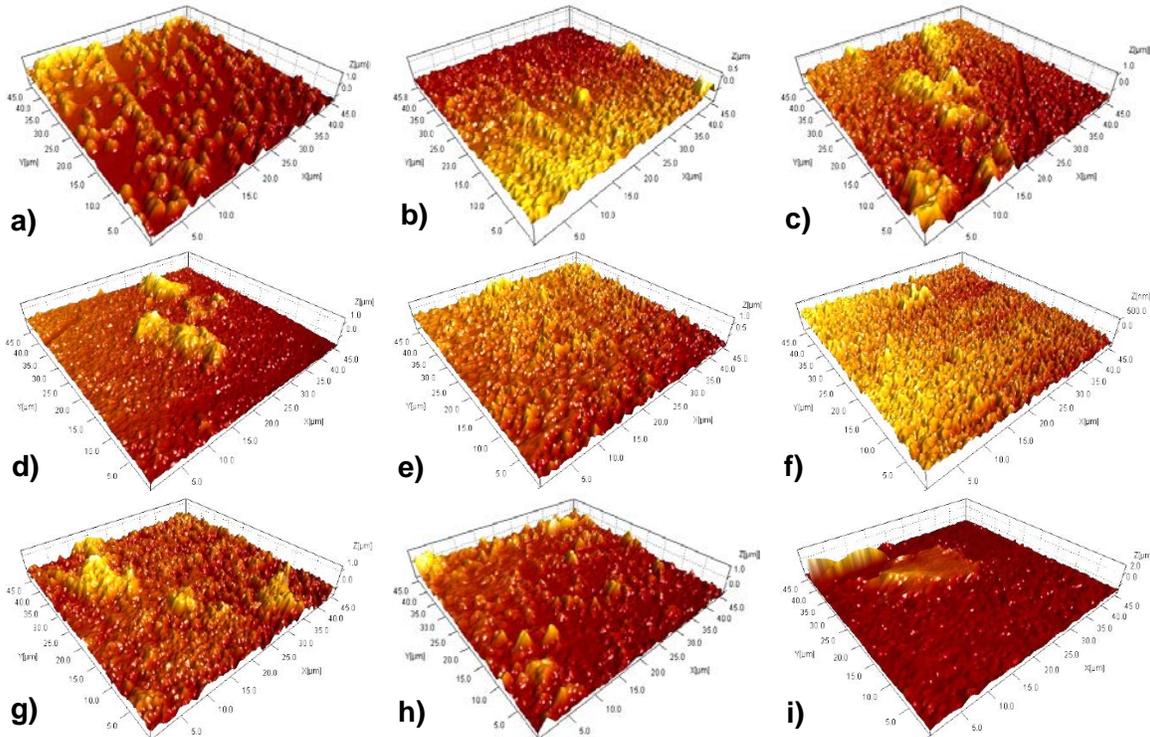


Según las imágenes de AFM, un comportamiento más homogéneo se ve favorecido en recubrimientos tricapa obtenidos a 2500 y 4000 rpm (figura 3-10 f) e i)). Solamente en recubrimientos monocapa obtenidos a 1500 rpm se observan granos de óxidos en forma dispersa. En general, a medida que aumente el número de capas depositadas sobre el sustrato de acero inoxidable 316L las últimas capas ayudan a homogenizar la superficie de las previas [24].

Las micrografías de AFM para las películas obtenidas de la concentración molar M2 se presentan en la figura 3-12. En esta figura se muestra el comportamiento topográfico para los recubrimientos en función del número de capas aplicadas al sustrato y la velocidad de centrifugado aplicada en su obtención. Aunque se observan las superficies bastante rugosas, la granulometría es relativamente homogénea y de menor tamaño que para el caso de los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M1 (figura 3-10). La

cuantificación de la rugosidad superficial de cada recubrimiento se relacionará más adelante.

Figura 3-11: Micrográficas AFM de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M2. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e i) Tricapa a 4000 rpm.

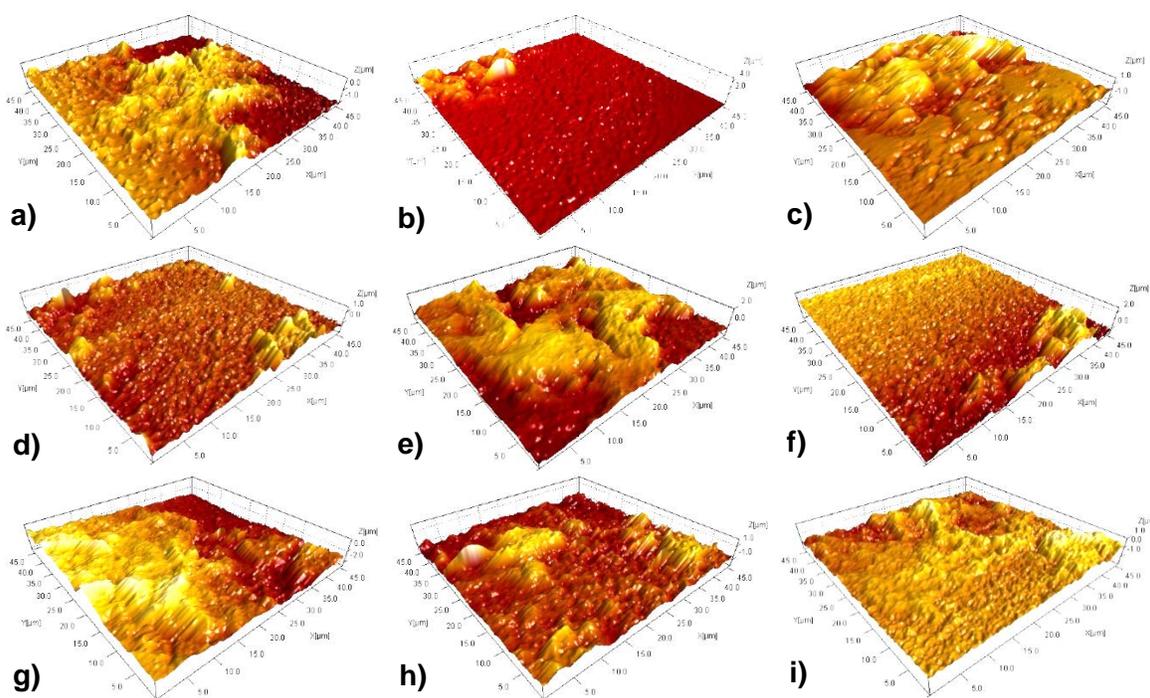


En la figura 3-12 se observan las distribuciones de tamaño de grano para las películas obtenidas de la concentración molar M3 según el número de capas y la velocidad de centrifugado, respectivamente.

Con respecto a la figura 3-13, se muestran los valores de rugosidad en función de los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M1 en monocapa, bicapa y tricapa, y las velocidades de centrifugado de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm. Para recubrimientos conformados a 4000 rpm no se aprecia mayor diferencia entre los valores de rugosidad para las diferentes películas. Para la monocapa se registra un valor de rugosidad superficial de 154 nm. Cuando se aplica la bicapa, la superficie se homogeniza y el valor de rugosidad se reduce a 102 nm. El sobreponer una tercera capa de recubrimiento no afecta

sustancialmente la topografía superficial, pues la medición de rugosidad registra un valor de 106 nm. Con respecto a las películas obtenidas con velocidades de centrifugado de 2500 rpm, se observan cambios bastante marcados. El valor de rugosidad para la monocapa indica un valor de 243 nm. Al adicionar una nueva capa, el nuevo valor de rugosidad toma valores de 148 nm. Estos resultados permiten inferir que la bicapa mejora la topografía de la capa previa. La aplicación de una tercera capa de recubrimiento hace que la superficie se vuelva más rugosa (255nm) debido al crecimiento de óxidos de bismuto y silicio en el proceso de sinterizado de las películas.

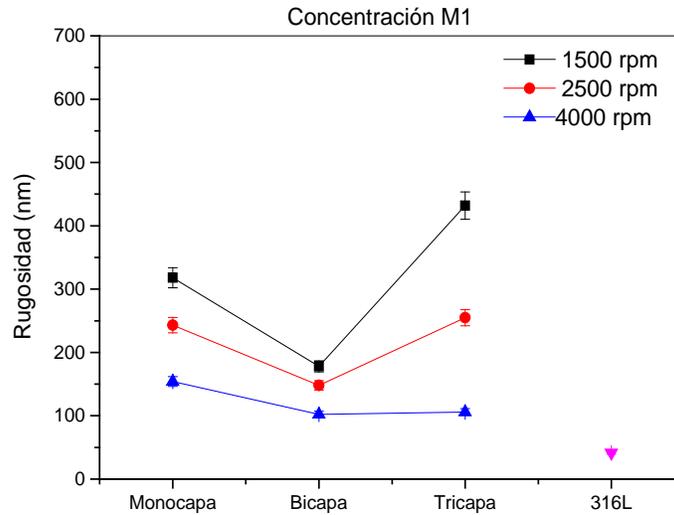
Figura 3-12: Micrográficas AFM de los recubrimientos del sistema BSO en concentración M3. a) Monocapa a 1500 rpm, b) Monocapa a 2500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm, d) Bicapa a 1500 rpm, e) Bicapa a 2500 rpm, f) Bicapa a 4000 rpm, g) Tricapa a 1500 rpm, h) Tricapa a 2500 rpm, e) Tricapa a 4000 rpm.



Continuando con el análisis de los recubrimientos conformados de la concentración M1 a una velocidad de centrifugado de 1500 rpm, es posible afirmar: presentan los valores más altos de rugosidad debido a la irregularidad de la superficie. Para la monocapa se determinó un valor de 318 nm, la bicapa 178 nm y la tricapa 432 nm. Las tendencias en los valores de rugosidad encontrados están relacionados directamente con las velocidades de centrifugado aplicadas para el conformado de los recubrimientos. La técnica spin-coating

establece que bajas velocidades de centrifugado generan películas más gruesas y según los resultados, películas más rugosas. Altas velocidades de centrifugado permite la obtención de películas delgas y más homogéneas desde el punto de vista superficial.

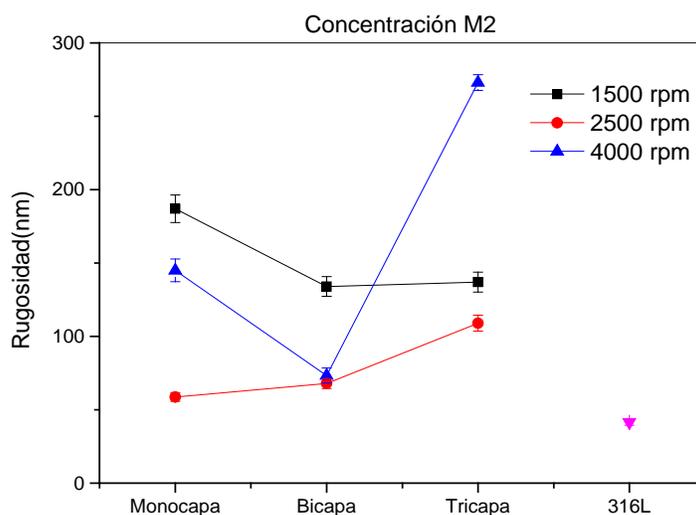
Figura 3-13: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M1 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.



La figura 3-14 presenta los valores de rugosidad para las películas obtenidas de la concentración molar M2 variando el número de capas y la velocidad de centrifugado. Comenzando con el análisis de los recubrimientos a velocidad de centrifugado de 4000 rpm se observa un comportamiento muy variado al comparar los valores de rugosidad de la monocapa, la bicapa y la tricapa. Para la monocapa se establece un valor de rugosidad de 145 nm. Con la bicapa se determina un valor de 73,3 nm. Estos valores en rugosidad permiten afirmar que la bicapa homogeniza la topografía de la capa previa y están en concordancia con las micrografías de AFM de la figura 3-14 c) y f). Este mismo comportamiento se presenta al aplicar la tricapa, figura 3-14, i). Sin embargo, al estimar el valor de rugosidad de la tricapa se obtienen valores que se salen de la tendencia, que al adicionar capas de recubrimiento produce una homogenización superficial de las capas previas; la rugosidad se estimó en 273 nm, valor bastante mayor con respecto a los resultados de la monocapa y la bicapa. Este resultado se explica como consecuencia del crecimiento de óxidos en la superficie del recubrimiento en el proceso de sinterizado que alteran el valor real de rugosidad de la película, como se aprecia en la figura 3-11, i).

Respecto de los recubrimientos obtenidos en monocapa, bicapa y tricapa a velocidades de centrifugado de 2500 rpm, se observa en la figura 3-14, b) que la rugosidad aumenta. Los resultados muestran que la rugosidad de la monocapa es de 58,7 nm, la bicapa 67,9 nm y la tricapa 109 nm. Esta tendencia en los valores de rugosidad se explica por el crecimiento de óxidos de Bi y Si en la superficie de las películas durante el proceso térmico de densificado de los recubrimientos. A mayor número de capas, el espesor final del recubrimiento es mayor y por tanto mayor cantidad de óxidos se formaran en la superficie, produciendo más irregularidad topográfica.

Figura 3-14: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M2 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.



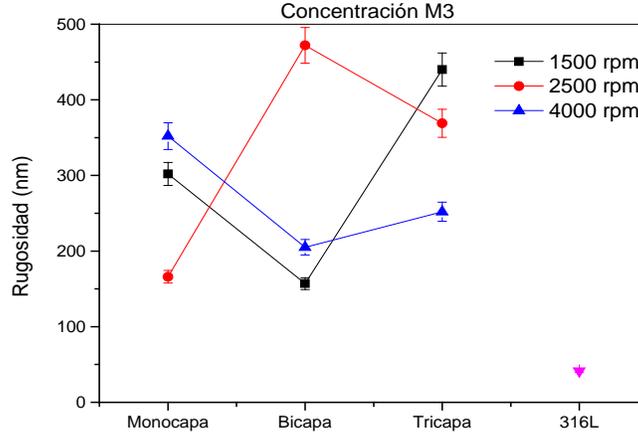
Para el caso de los recubrimientos a 1500 rpm, se puede exponer que son los recubrimientos más rugosos. Se observa una tendencia en la cual la deposición de capas posteriores tornan más homogénea las superficies sobre las cual se conforma el nuevo recubrimiento, esto se corrobora con la micrografías de AFM de la figura 3-14 a), d) y g). Los valores de rugosidad obtenidos para la monocapa, la bicapa y la tricapa son: 187 nm, 137 nm y 134 nm, respectivamente (figura 3-14). Existe muy poca diferencia entre los valores de rugosidad de la segunda y tercera capa, lo que hace considerar que la tricapa aporta muy poco al proceso de homogenizar la superficie.

La figura 3-15 presenta los datos de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M3. Al igual que para las concentraciones M1 y M2, el estudio consistió en

evaluar la topografías de los recubrimientos y estimar los respectivos valores de rugosidad para monocapas, bicapas y tricapas con respecto a las velocidades de centrifugado: 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm.

Según los resultados obtenidos de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M3, se observan resultados muy diferente a la encontrada para los recubrimientos conformados de las concentraciones molares M1 y M2. La explicación radica en que la concentración M3 se sintetizó con mayores cantidades del precursor del silicio (TEOS). Es evidente, que la formación de óxidos en la superficie de los recubrimientos después del proceso de sinterizado es proporcional a la cantidad de TEOS presente en la solución precursora de la cual se obtienen los recubrimientos. Por tal motivo se explica el comportamiento errático de los valores de rugosidad de los recubrimientos obtenidos de M3, en especial para las películas obtenidas una velocidad de centrifugado de 2500 rpm.

Figura 3-15: Valores de rugosidad para los recubrimientos obtenidos de la concentración M3 en diferente número de capas y velocidades de centrifugado, y el sustrato AISI 316L.



En recubrimientos obtenidos a velocidades de 1500 rpm, se indican valores de rugosidad para la monocapa de 302 nm, la bicapa de 157 nm y la tricapa de 440 nm. En películas conformadas a 4000 rpm se determinan valores de rugosidad de 352 nm para monocapas, 205 nm para bicapas y 252 nm para tricapas.

Es importante aclarar que la diferencia de rugosidades entre lo observado y lo cuantificado radica en que la rugosidad se estima como un valor del promedio aritmético de los valores

absolutos de las alturas $y(x)$ medidas a partir de una línea central. Matemáticamente R_a , definido como $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$, donde L , es la longitud de muestreo [183].

3.1.2.2 Corrosión

Espectroscopía de impedancia electroquímica – EIS

Las figuras de 3-16 a 3-18 muestran los diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de soles estables del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en las concentraciones molares M1, M2 y M3 en función del tipo de recubrimiento: monocapa, bicapa y tricapa, y la velocidad de centrifugado con la cual fueron obtenidos: 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm. La solución de trabajo empleada fue solución de Ringer, la cual simula las condiciones de los fluidos corporales.

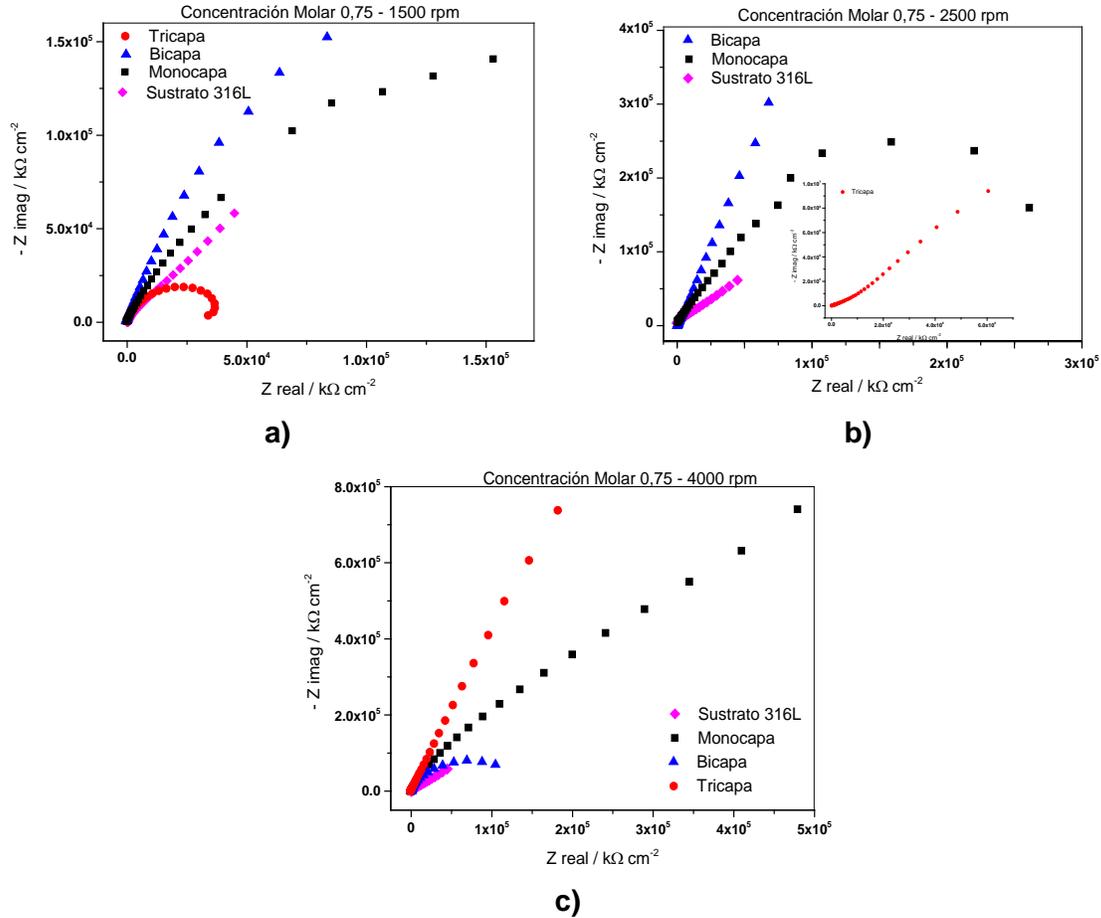
El análisis de EIS se centra, principalmente, en los valores de resistencia a la polarización, R_p . Esta es la resistencia que el recubrimiento opone al paso de iones de la solución al sustrato, impidiendo que este se corra. En términos generales cuando un recubrimiento registra un alto valor de resistencia a la polarización se podrá concluir que es buen protector anticorrosivo.

En las figuras 3-16, 3-17 y 3-18 se observa el mismo comportamiento de los diagramas de Nyquist, es decir, todas las gráficas son abiertas. Este tipo de comportamiento demuestra la existencia de altos valores en la resistencia a la polarización y, por tanto, bajas velocidades de corrosión.

Los diagramas de Nyquist representados en la figura 3-25, corresponden a los comportamientos descritos por los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ obtenidos de la concentración molar M1. La figura 3-16, a) presenta los diagramas para los recubrimientos en monocapa, bicapa y tricapa a velocidad de centrifugado de 1500 rpm. Para la monocapa y la bicapa se observa un comportamiento abierto, mayor que el registrado para el sustrato. Esto evidencia que las películas depositadas sobre el sustrato 316L actúan como barrera protectora cuando se encuentran en contacto con la solución de Ringer, dando mayor eficiencia la bicapa. Caso especial lo muestra la tricapa, la cual no actúa de modo eficiente en protección. Esto puede explicarse por el posible crecimiento de microporos o

microgrietas en el recubrimiento ocasionado por la acumulación de óxidos de Si y Bi al aumentar el número de capas. Los óxidos se generan en el proceso de sinterización de las películas.

Figura 3-16: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,75 (M1) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



Para los recubrimientos obtenidos con velocidades de 2500 rpm, los resultados se indican en la figura 3-16 b). Según los resultados obtenidos, se observa que todas las películas actúan como barrera anticorrosiva, comparando con el sustrato. El recubrimiento con mayor eficiencia está determinado por películas en tricapa, seguido de películas en bicapa y finalmente en monocapa. Según estos resultados y correlacionando con los valores de resistencia a la polarización registrados en la tabla 3-2, es posible afirmar que el aumento en el número de capas aplicadas al sustrato densifican el recubrimiento final, dando como resultado un mejor comportamiento como barrera anticorrosiva.

Se continúa con el análisis de los resultados para recubrimientos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, concentración M1 y velocidad de conformado de 4000 rpm (Figura 3-16, c)). Todas las películas muestran algún grado de eficiencia como barrera anticorrosiva. Sin embargo, se destaca la tricapa y la monocapa con un alto grado de eficiencia, confirmando con los valores de resistencia a la polarización registrados en la tabla 3-2. La bicapa no presenta un buen comportamiento anticorrosivo, pero el resultado es mejor que el determinado para el sustrato sin recubrir.

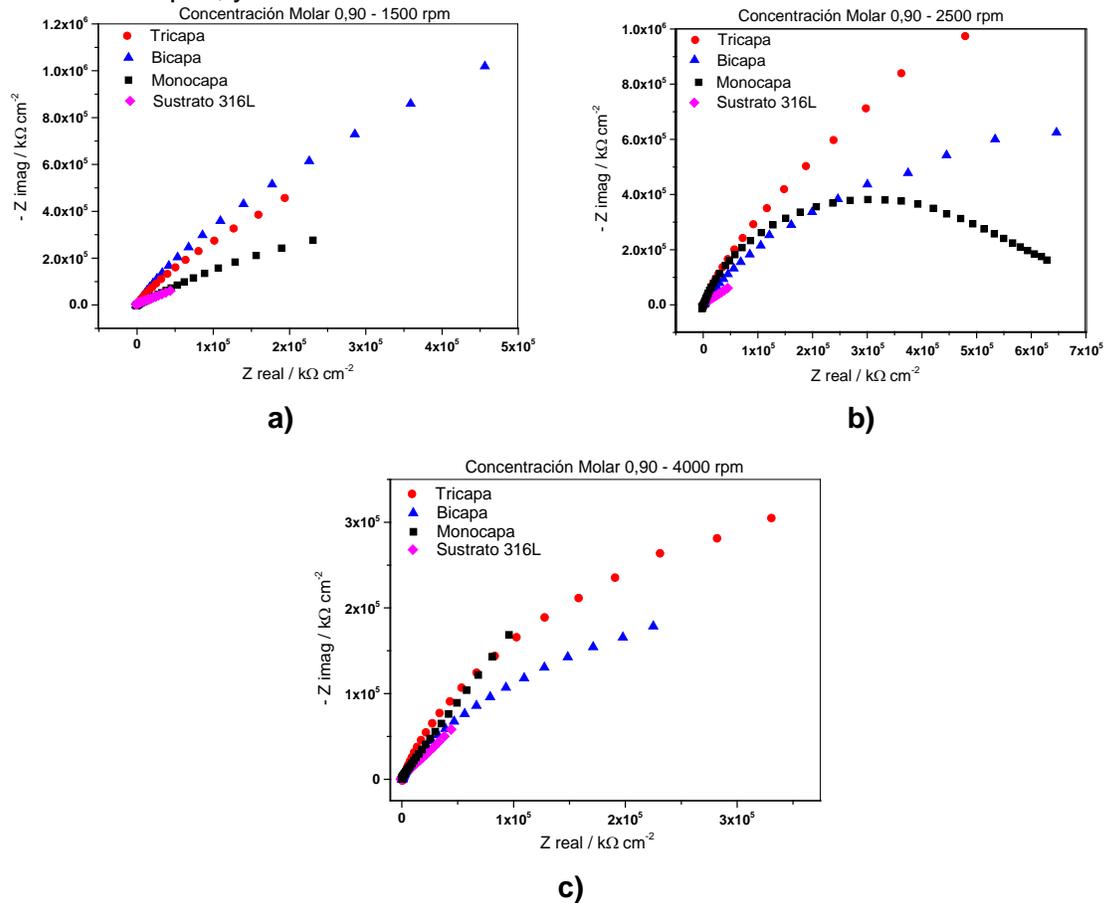
En la figura 3-17 se presentan los diagramas de Nyquist para los recubrimientos de estudio en función del número de capas y las velocidades de centrifugado para películas obtenidas de la concentración molar M2. Los diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos a 1500 rpm se muestran en la figura 3-17 a). Según los resultados de los diagramas, se observa una eficiencia como barrera anticorrosiva en todos los recubrimientos, comparando con el sustrato. Los mejores desempeños se estiman para la bicapa, continuado con la tricapa y la monocapa. La deficiencia de la tricapa puede deberse a que ésta no puede consolidarse con la bicapa en el proceso de secado y sinterizado, posiblemente se generan microagrietamientos y crecimiento de microporos en la tricapas lo cual deja como barrera anticorrosiva la bicapa. Los valores de resistencia a la corrosión para cada uno de los recubrimientos estudiados, se registran en la tabla 3-3.

La figura 3-17, b) muestra los resultados de la técnicas EIS para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en concentración M2 variando el número de capas, y obtenidos a una velocidad de centrifugado de 2500 rpm. En esta figura se evidencia los comportamientos de los diagramas de Nyquist. El análisis correspondiente permite afirmar que la eficacia como barrera anticorrosiva se establece, de mayor a menor, como: Primero la tricapa, segundo la bicapa y tercero la monocapa. De estos resultados es posible aseverar que el aumento en el número de capas aplicadas al sustrato mejoran las condiciones de barrera anticorrosiva. El proceso de sinterizado de las capas favorece la densificación entre ellas, lo cual optimiza el sellado de las irregularidades superficiales que puedan presentar las capas precedentes. Los valores de resistencia a la polarización (ver Tabla 3-3) están directamente relacionados con los comportamientos anteriormente descritos.

Los diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de M2 a 4000 rpm, se muestran en la figura 3-17 c). Estos recubrimientos indican el mismo comportamiento

observado en las películas obtenidas a 1500 rpm y 2500 rpm, es decir, todas muestran valores en resistencia a la polarización mayores a la del sustrato 316L. Con respecto a los recubrimientos a 4000 rpm se puede indicar que los comportamientos, como barrera anticorrosiva, son muy similares en la monocapa ya la bicapa. La tricapa ofrece una pequeña variación en la efectividad como barrera, lo cual la ubica como intermedia entre la monocapa y la bicapa debido, muy posiblemente, al surgimiento de microporosidades o microgrietas durante el proceso de sinterización y consolidado que hacen que los iones de la solución de Ringer la permeen hasta quedar bloqueados por la bicapa. Los respectivos valores de resistencia la polarización se relacionan en la tabla 3-3.

Figura 3-17: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar BSO 0,90 (M2) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



En la figura 3-18 se muestra la comparación de los gráficos de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M3 variando el número de capas y las

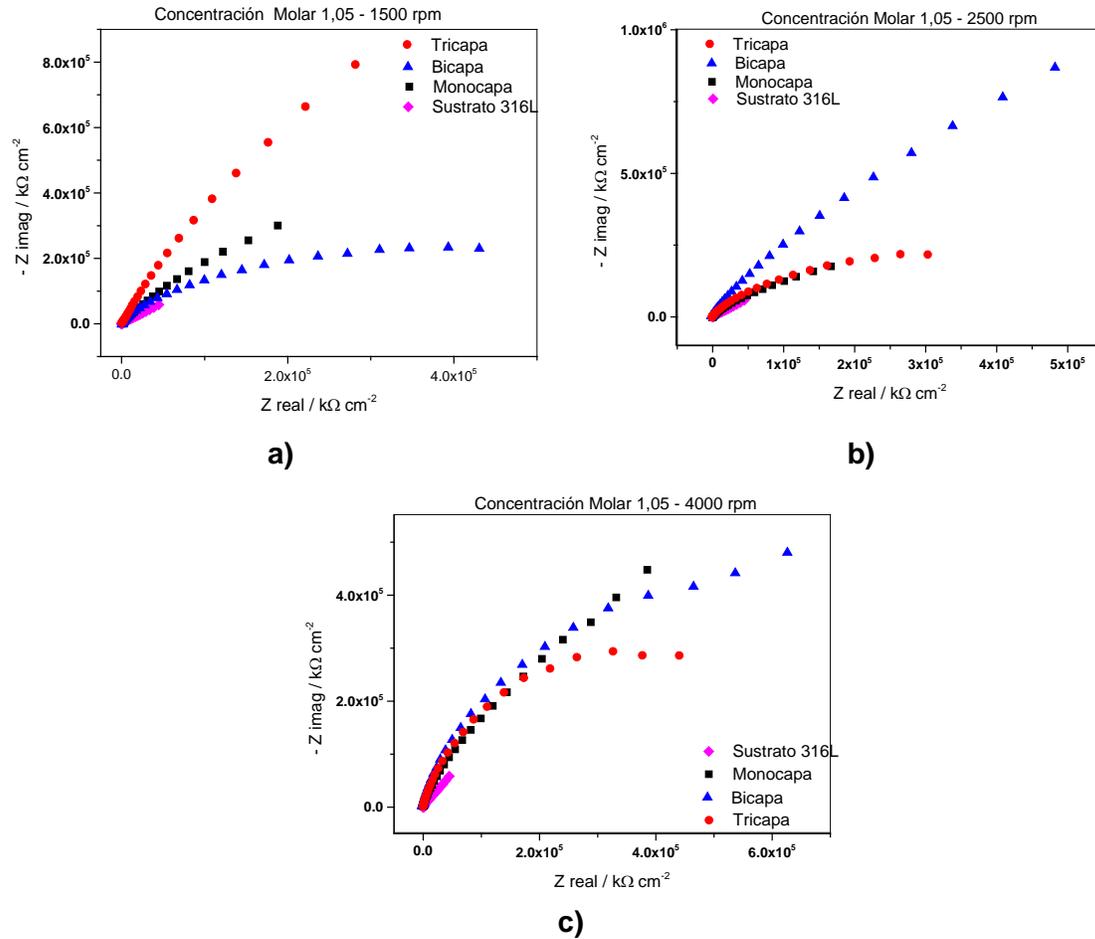
velocidades de centrifugado. Los resultados de las películas conformadas a 1500 rpm se presentan en la figura 3-18 a). En esta figura se evidencia alta eficiencia como barrera anticorrosiva de la tricapa y la monocapa debido a la consolidación de las películas consecuencia de la inexistencia de microporos o microgrietas por las cuales los iones de la solución de trabajo (Ringer) puedan pasar. La bicapa presenta un comportamiento de poca eficiencia como barrera pero mayor que la encontrada para el sustrato. Esta tendencia se relaciona con el posible surgimiento de micro-porosidades en la película que facilita el paso de iones cuando se encuentra inmersa en la solución de Ringer. Los correspondientes valores de resistencia a la polarización para cada uno de los recubrimientos estudiados, se registran en la tabla 3-4.

En relación con los resultados encontrados para las películas obtenidas a 2500 rpm aplicando la técnica EIS, los correspondientes diagramas Nyquist se presentan en la figura 3-18 b). Se manifiesta un comportamiento muy similar, en cuanto a la eficiencia anticorrosiva, entre la monocapa y la tricapa. La bicapa presenta la mayor eficiencia anticorrosiva de los tres recubrimientos analizados.

La figura 3-18 c) revelan los comportamientos de los diagramas de Nyquist para recubrimientos en monocapa, bicapa y tricapa obtenidos a velocidad de centrifugado de 4000 rpm. De la figura se puede afirmar que todos los recubrimientos mejoran las propiedades anticorrosivas del sustrato y no existe una diferencia muy marcada en cuanto a la eficiencia anticorrosiva entre las diversas películas estudiadas. Aunque se resalta el comportamiento de las bicapas como las que ofrecen el mejor desempeño como barrera anticorrosiva.

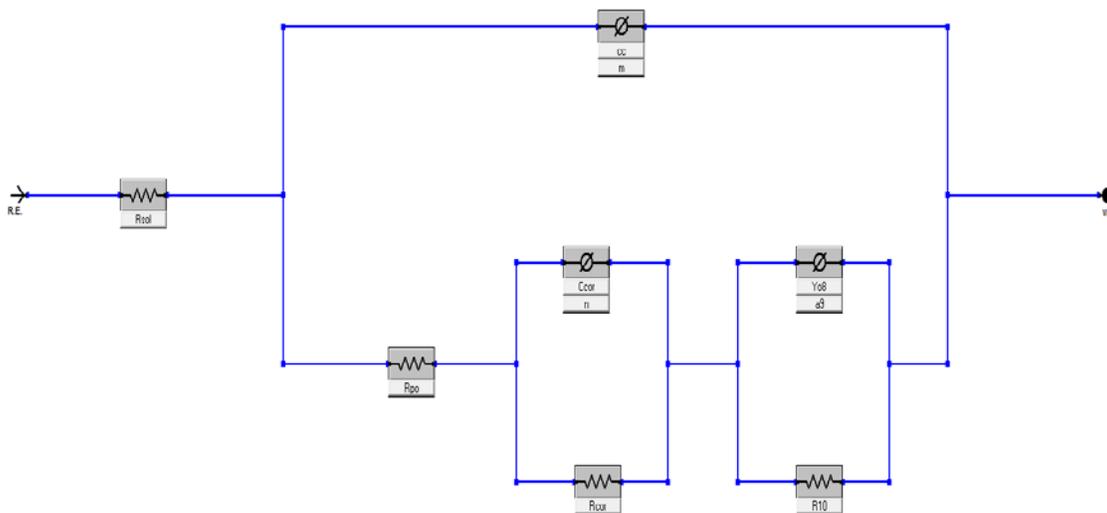
Este circuito equivalente se relaciona con un sustrato metálico recubierto con capas de material cerámico. Se compone de los siguientes elementos: R_{sol} , resistencia de la disolución, corresponde a la resistencia que ofrece la solución de trabajo, para este caso solución de Ringer. R_{po} , resistencia a la polarización. C_c , elemento de fase constante del recubrimiento o capa externa porosa. C_{cor} elemento de fase constante que representa la doble capa de Helmholtz. R_{cor} resistencia del recubrimiento cerámico o la capa externa porosa. R_{10} y Y_{o8} corresponden a las características propias del sustrato.

Figura 3-18: Comparación de los gráficos de Nyquist de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar BSO 1,05 (M3) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



Los comportamientos descritos en la figuras 3-16, 3-17 y 3-18 se modelan con el circuito equivalente mostrado en la figura 3-19.

Los valores de cada uno de los parámetros o elementos constitutivos del circuito equivalente para cada uno de los recubrimientos estudiados en función del tipo de concentración molar, el número de capas y las velocidades de centrifugado se registran en las tablas 3-4, 3-5 y 3-6. De la información consignada en estas tablas se establece un valor promedio para la resistencia a la solución de trabajo, en este caso solución de Ringer, de 250 Ω .

Figura 3-19: Circuito eléctrico equivalente para las películas de sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.**Tabla 3-4:** Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M1 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rco (Ωcm^2)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	Cc (μFcm^{-2})	m	Yo8 (μFcm^{-2})	a9 ($\times 10^{-1}$)	R10 (Ωcm^2)
Monocap 1500 rpm	236	$3,8 \times 10^6$	96,19	$5,5 \times 10^{-3}$	$7,4 \times 10^{-1}$	$2,8 \times 10^{-7}$	$9,9 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-5}$	6,7	$3,9 \times 10^5$
Monocap 2500 rpm	250	$2,7 \times 10^5$	$9,6 \times 10^3$	$1,3 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-7}$	4,6	$8,7 \times 10^5$
Monocap 4000 rpm	249	$1,1 \times 10^8$	4,655	$1,2 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	1,9	$2,9 \times 10^8$
Bicapa 1500 rpm	261	$1,9 \times 10^6$	709,4	$3,2 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-1}$	$7,1 \times 10^{-3}$	$8,4 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-3}$	7,5	$8,1 \times 10^5$
Bicapa 2500 rpm	292	$5,5 \times 10^6$	6,415	$3,6 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-1}$	$5,1 \times 10^{-7}$	9,3	$1,2 \times 10^{12}$
Bicapa 4000 rpm	250	$1,8 \times 10^5$	129,5	$7,9 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^{-4}$	8,8	$8,8 \times 10^6$
Tricapa 1500 rpm	260	$2,6 \times 10^3$	25,33	$1,2 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-3}$	6,7	$6,8 \times 10^6$
Tricapa 2500 rpm	250	$1,12 \times 10^6$	14,11	$2,8 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$5,9 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-7}$	6,1	$2,7 \times 10^8$
Tricapa 4000 rpm	191	$8,35 \times 10^6$	2,851	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$2,6 \times 10^{-1}$	$2,2 \times 10^{-3}$	8,7	$1,7 \times 10^7$

Tabla 3-5: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M2 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rcor (Ωcm^2)	Ccor (μFcm^{-2})	n	Cc (μFcm^{-2})	m ($\times 10^{-1}$)	Yo8 (μFcm^{-2})	a9	R10 (Ωcm^2)
Monocapa 1500 rpm	222	$4,5 \times 10^5$	181,5	$1,2 \times 10^{-7}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-6}$	7,8	$5,97 \times 10^{-7}$	$7,4 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^6$

Monocapa 2500 rpm	247	$7,8 \times 10^5$	120,6	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-3}$	7,4	$5,00 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^6$
Monocapa 4000 rpm	256	$5,5 \times 10^5$	102,6	$1,5 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$5,7 \times 10^{-1}$	5,3	$3,89 \times 10^{-5}$	$8,1 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^6$
Bicapa 1500 rpm	236	$5,2 \times 10^6$	14,95	$1,3 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^{-3}$	2,6	$1,20 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^6$
Bicapa 2500 rpm	245	$5,3 \times 10^7$	156,5	$5,7 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-1}$	4,9	$4,89 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^6$
Bicapa 4000 rpm	259	$1,3 \times 10^8$	114,3	$3,91 \times 10^{-3}$	$3,9 \times 10^{-1}$	$9,1 \times 10^{-1}$	8,1	$1,91 \times 10^{-3}$	$9,7 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^6$
Tricapa 1500 rpm	214	$7,4 \times 10^5$	87,2	$4,35 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$5,7 \times 10^{-6}$	6,1	$6,73 \times 10^{-4}$	$6,9 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^6$
Tricapa 2500 rpm	274	$4,2 \times 10^8$	105,9	$5,61 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-1}$	6,5	$8,76 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-1}$	$2,1 \times 10^6$
Tricapa 4000 rpm	199,5	$3,8 \times 10^9$	114,4	$9,1 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-3}$	4,9	$1,18 \times 10^{-3}$	$9,5 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^9$

Tabla 3-6: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas obtenidas de la concentración molar M3 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rcor (Ωcm^2)	Ccor (μFcm^{-2})	n	Cc (μFcm^{-2})	m ($\times 10^{-1}$)	Yo8 (μFcm^{-2})	a9	R10 (Ωcm^2)
Monocapa 1500 rpm	223	$5,5 \times 10^6$	181,5	$1,2 \times 10^{-10}$	$5,6 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-3}$	7,8	$5,9 \times 10^{-7}$	$7,4 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^6$
Monocapa 2500 rpm	247	$4,8 \times 10^6$	120,6	$3,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-3}$	7,4	$5,0 \times 10^{-7}$	$9,7 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^6$
Monocapa 4000 rpm	193	$2,4 \times 10^7$	$2,9 \times 10^2$	$1,5 \times 10^{-8}$	$7,9 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-3}$	8,4	$1,6 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-1}$	$5,9 \times 10^9$
Bicapa 1500 rpm	209	$8,9 \times 10^5$	$1,2 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-3}$	4,6	$5,2 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^9$
Bicapa 2500 rpm	220	$9,5 \times 10^6$	$4,7 \times 10^3$	$4,1 \times 10^{-5}$	$5,7 \times 10^{-1}$	$6,8 \times 10^{-7}$	5,5	$7,5 \times 10^{-7}$	$9,1 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^7$
Bicapa 4000 rpm	202	$3,5 \times 10^9$	$5,7 \times 10^3$	$1,9 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-1}$	$9,7 \times 10^{-7}$	2,2	$8,7 \times 10^{-7}$	$9,3 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^9$
Tricapa 1500 rpm	289	$2,4 \times 10^7$	$1,1 \times 10^3$	$8,6 \times 10^{-10}$	$3,1 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-3}$	8,2	$1,4 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^8$
Tricapa 2500 rpm	284	$2,6 \times 10^4$	160	$5,2 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-3}$	7,8	$4,8 \times 10^{-9}$	$6,6 \times 10^{-1}$	$5,7 \times 10^5$
Tricapa 4000 rpm	265	$7,2 \times 10^6$	$2,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-3}$	8,2	$8,4 \times 10^{-9}$	$9,8 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^5$

En la figura 3-20 se muestra el circuito equivalente para el sustrato sin recubrir. Rsol, es la resistencia de la solución de trabajo; Rpo, la resistencia a la polarización; Cc, elemento de fase constante y Rco, resistencia a la corrosión. Los valores de cada parámetro se registran en la tabla 3-7.

Figura 3-20: Circuito equivalente para el sustrato de cero 316L

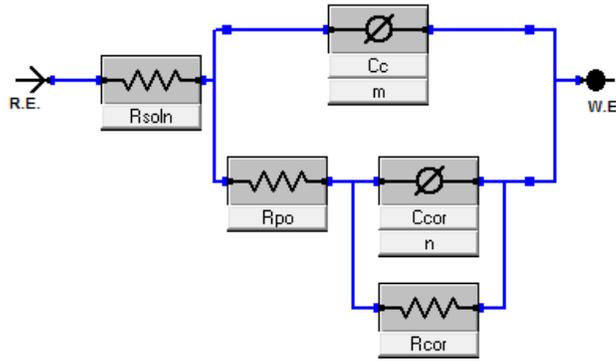


Tabla 3-7: Valores de los parámetros del circuito equivalente para el sustrato 316L.

Muestra	Rsol (Ω cm ²)	Rpo (Ω cm ²)	Cc (μF cm ⁻²)	n	Rcor (Ω cm ²)	Ccor (μF cm ⁻²)	m
Sustrato 316L	220	44,7	14,3x10 ⁻⁶	869,6x10 ⁻³	2,87 x10 ⁹	5,37x10 ⁻⁶	461,9x10 ⁻³

Para complementar este estudio, se estima el porcentaje de porosidad de los recubrimientos del sistema Bi_xSi_yO_z mediante la ecuación [184], [185], [186], [187]:

$$Pf_{Rp} = \frac{R_{p,u}}{R_{p,r-u}} \quad \text{Ec. 3-1}$$

Donde Pf_{Rp} es el porcentaje de porosidad del recubrimiento en terminos de la Resistencia de polarización del sustrato, $R_{p,u}$, y de la resistencia a la polarización de la película, $R_{p,r-u}$

En la tabla 3-8 se registran los valores de porcentaje de porosidad. Según la información se observa que el porcentaje de porosidad para todos los recubrimientos del sistema Bi_xSi_yO_z es muy bajo, tanto que no se alcanza al 0,1%.

Tabla 3-8: Valores del factor de porosidad para los recubrimientos del sistema Bi_xSi_yO_z.

Muestra (concentración/ número de capas/ Velocidad)		Pf_{Rp} (%)	
M1	Monocapas	1500 rpm	0,001176
		2500 rpm	0,016556
		4000 rpm	0,000041
	Bicapas	1500 rpm	0,000024
		2500 rpm	0,000813
		4000 rpm	0,024833
	Tricapas	1500 rpm	1,719231
		2500 rpm	0,003991
		4000 rpm	0,000535

M2	Monocapas	1500 rpm	0,009933
		2500 rpm	0,005731
		4000 rpm	0,008127
	Bicapas	1500 rpm	0,000860
		2500 rpm	0,000084
		4000 rpm	0,000034
	Tricapas	1500 rpm	0,006041
		2500 rpm	0,000011
		4000 rpm	0,000001
M3	Monocapas	1500 rpm	0,000813
		2500 rpm	0,000931
		4000 rpm	0,000186
	Bicapas	1500 rpm	0,005022
		2500 rpm	0,000471
		4000 rpm	0,000001
	Tricapas	1500 rpm	0,000186
		2500 rpm	0,171923
		4000 rpm	0,000621

▪ Curvas potenciodinámicas de polarización

Las gráficas de las figuras 3-21, 3-22 y 3-23 revelan los diagramas de Tafel del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (BSO) para las concentraciones molares M1, M2 y M3 en recubrimientos en monocapa, bicapa y tricapa obtenidos a velocidades de centrifugado de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm respectivamente, y su comparación con respecto al sustrato Acero AISI/SAE 316L. Se observa la variación de los potenciales de corrosión de las películas cerámicas con respecto al potencial de corrosión del sustrato. En general, el potencial de corrosión tiende a tomar valores más positivos a medida que aumenta el número de deposiciones del sistema cerámico sobre el sustrato. Es de resaltar que unas concentraciones presentan un mejor desempeño anticorrosivo que otras, esto se concluye al comparar los resultados de los valores del potencial de corrosión, y corriente de corrosión para las concentraciones estudiadas, como muestra las tablas 3-9, 3-10 y 3-11.

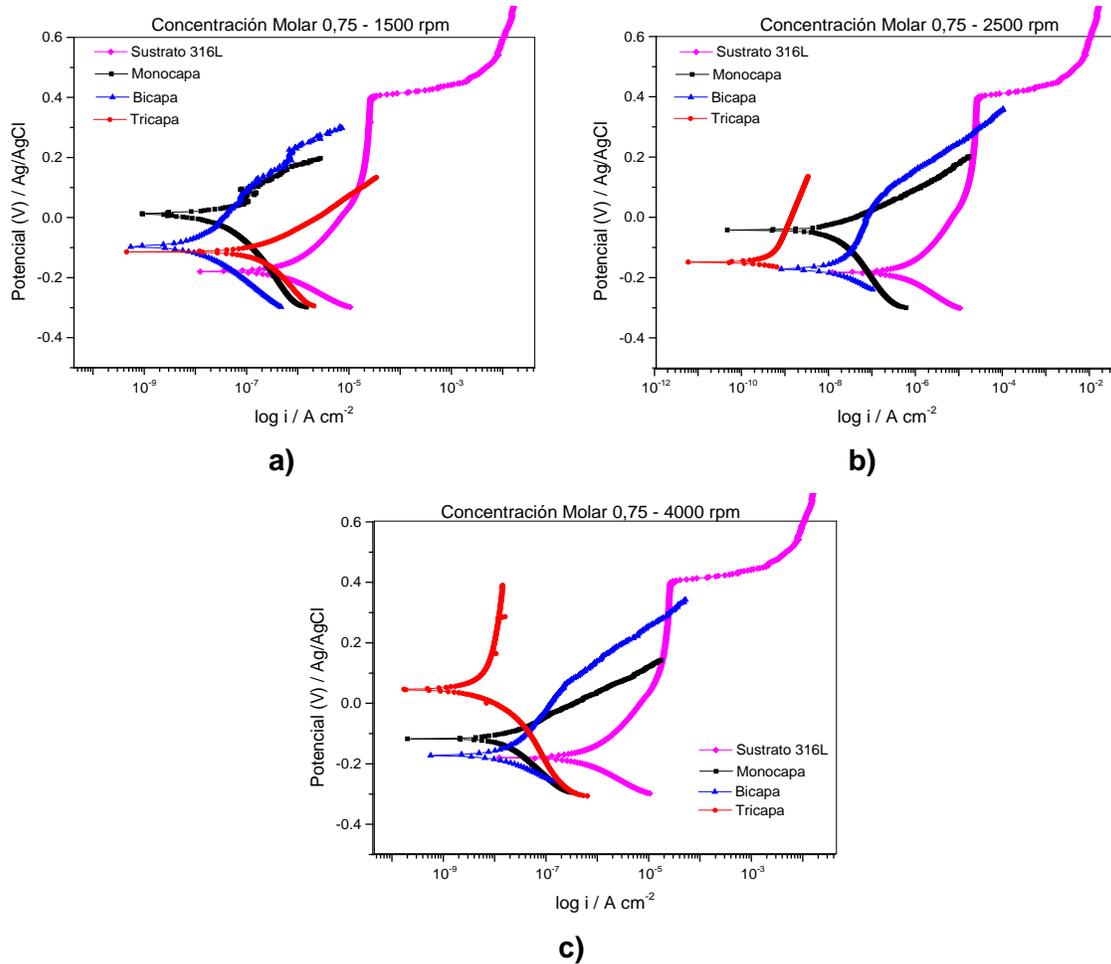
Los valores de potencial de corrosión para el sustrato, para cada concentración del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ y número de capas aplicadas según las velocidades de centrifugado se encuentran consolidados en las tablas 3-9, 3-10 y 3-11. Conocer la tendencia de los parámetros anteriormente mencionados permitirá conocer el comportamiento de la interfase sustrato-recubrimiento en cada caso.

En la figura 3-21 se muestran las curvas potenciodinámicas para la concentración molar M1 de la cual se conformaron recubrimientos en monocapa, bicapa y tricapa a velocidades de centrifugado de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm, respectivamente. La figura a) presenta los comportamientos de las curvas de polarización Tafel para los recubrimientos obtenidos a velocidad de centrifugado de 1500 rpm. Se observa que todos los recubrimientos indican valores de potencial de corrosión más positivos que el valor encontrado para el sustrato de acero inoxidable 316L. La monocapa indica el valor más positivo del potencial, posteriormente está la bicapa, y la tricapa presenta el potencial menos positivo. Los valores correspondientes se registran en la tabla 3-9.

Con respecto a la figura 3-21 b), en la cual se muestran las curvas de polarización Tafel para los recubrimientos obtenidos a velocidad de centrifugado de 2500 rpm, es posible afirmar: que con respecto a los potenciales de corrosión el potencial más positivo lo presenta la monocapa, seguido por la tricapa y por último la bicapas. Se resalta que todas las películas indican un potencial de corrosión mayor que el valor encontrado para el sustrato. Con respecto a las corrientes de corrosión, se indica que estos valores son menores con respecto a la información encontrada para el sustrato sin recubrir. Los valores de los potenciales de corrosión y las corrientes de corrosión para los recubrimientos de la concentración M1 en función del número de capas aplicadas al sustrato y la velocidad de centrifugado con las que fueron conformadas, se registran en la tabla 3-9.

Con respecto a las películas obtenidas a velocidades de 4000 rpm de la concentración M1 y cuyas curvas de polarización Tafel se presentan en la figura 3-21 c) se deduce que los potenciales de corrosión expresan valores mayores a los del sustrato sin recubrir, considerando que el potencial más positivo se indica para los recubrimientos en tricapa, posteriormente las monocapas y finalmente las bicapas. De estos resultados se deduce que al aplicar la bicapa ésta no se consolida adecuadamente, lo que puede generar zonas con incrustaciones de óxidos o la aparición de grietas o poros que permiten que la solución de Ringer llegue a las capas inferiores del recubrimiento. Al aplicar la tricapa se homogenizan, en el proceso de sinterizado, las imperfecciones de las capas precedentes sellando las posibles grietas o poros de las bicapas ofreciendo una barrera al paso de iones presentes en la solución de trabajo (Ringer).

Figura 3-21: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,75 (M1) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



Con relación a las corrientes de corrosión, (figura 3-21 c)), para cada uno de los recubrimientos se evidencian valores inferiores al comparar, este mismo parámetro electroquímico, con el sustrato. Los valores de potenciales de corrosión y corrientes de corrosión para el conjunto de recubrimientos se registran en la tabla 3-9

De la Tabla 3-9 además de los valores de las pendientes anódicas y catódicas, los potenciales y corrientes de corrosión se registran los valores de velocidad de corrosión para los recubrimientos en monocapa, bicapa y tricapa conformados a velocidades de centrifugado de 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm, respectivamente. En relación con la información indicada para las velocidades de corrosión es posible afirmar que todas las

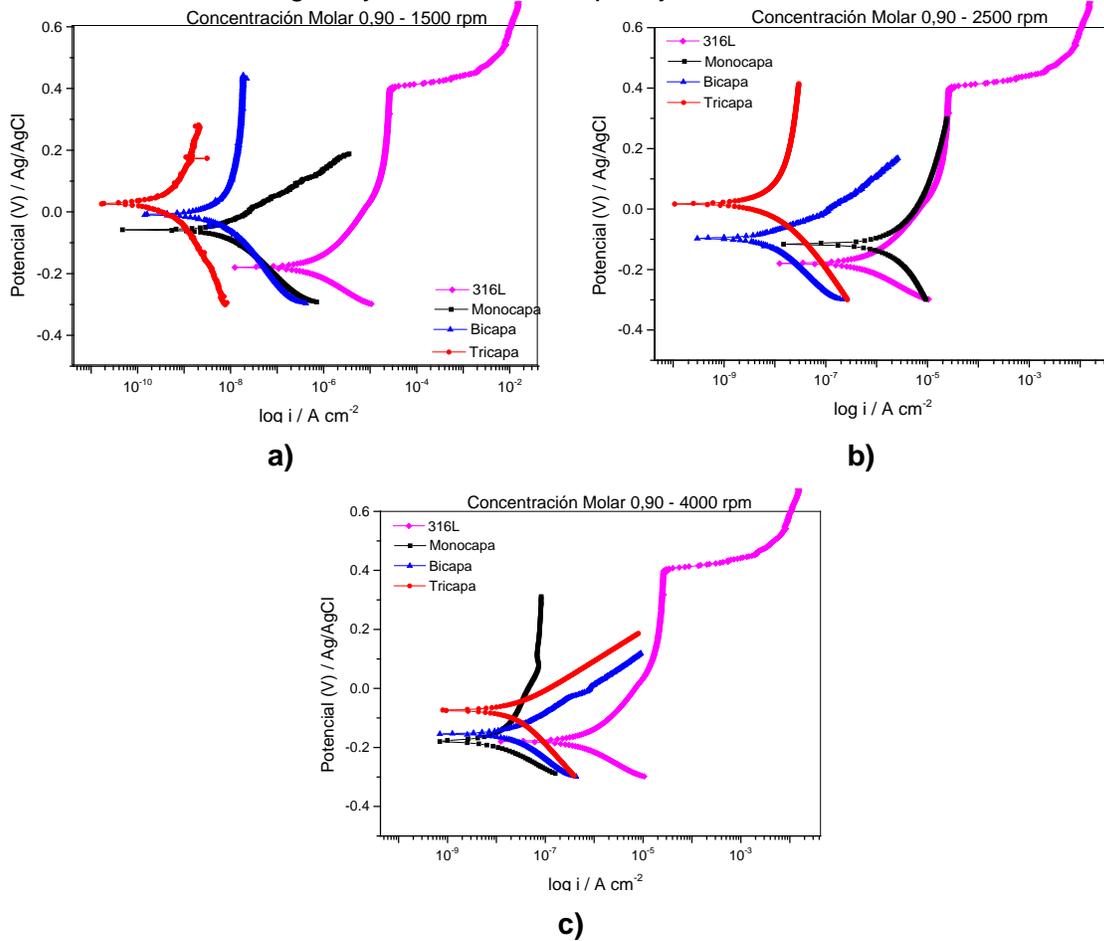
películas en mayor o menor actúan como barreras que disminuyen la velocidad de corrosión con respecto al sustrato 316L sin recubrir. La diferencia entre los valores velocidad de corrosión entre los valores encontrados para las películas y el sustrato son de dos órdenes de magnitud con respecto al blanco.

Tabla 3-9: Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M1 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I_{cor} (nA)	E_{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	130,12	196,6	33,10	7,55	$15,10 \times 10^{-3}$
Monocapa 2500 rpm	69,30	167,1	11,10	-41,40	$5,05 \times 10^{-3}$
Monocapa 4000 rpm	90,80	176,1	17,70	-120,01	$8,06 \times 10^{-3}$
Bicapa 1500 rpm	120,45	115,89	94,72	-95,89	$45,38 \times 10^{-3}$
Bicapa 2500 rpm	256,91	182,49	221,78	-160,46	$97,25 \times 10^{-3}$
Bicapa 4000 rpm	114,71	312,73	78,29	-170,26	$7,98 \times 10^{-3}$
Tricapa 1500 rpm	105,60	201,4	196,0	-120,0	$89,51 \times 10^{-3}$
Tricapa 2500 rpm	350,30	48,70	353,0	-284,0	$160,74 \times 10^{-3}$
Tricapa 4000 rpm	1,00	270,7	16,40	62,70	$7,55 \times 10^{-3}$
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	$880,80 \times 10^{-3}$

En la figura 3-22, se indican las curvas potenciodinámicas para los recubrimientos conformados de la concentración molar M2 variando el número de capas depositadas al sustrato y su correspondiente velocidad de centrifugado. En relación con la figura a), se observa que los potenciales de corrosión son más positivos en comparación con el sustrato. Se evidencia la tendencia de los potenciales a ser más positivos a medida que se aumentan el número de capas de recubrimiento, es decir, existe una relación proporcional entre el número de capas y el respectivo valor del potencial de corrosión para cada una de ellas. El mismo comportamiento se evidencia para las figuras b) y c) correspondiente las películas obtenidas a 2500 rpm y 4000 rpm. Los datos correspondientes se registran en la tabla 3-10.

Figura 3-22: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 0,90 (M2) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



Con respecto a las corrientes de corrosión, en general, estos valores se vuelven más pequeños al aumentar el número de capas depositadas e inclusive valores más pequeños que los encontrados para el sustrato. Los datos correspondientes a este parámetro electroquímicos se relacionan en la tabla 3-11.

Del análisis correspondiente es posible afirmar que recubrimientos de la concentración Molar M2, tienen buena estabilidad electroquímica evidenciada por la contribución que hace que cada capa agregada al sustrato, al proceso de densificación de las películas. Esta característica conlleva a que las películas ofrezcan una eficiente barrera electroquímica cuando se encuentran en contacto con solución del Ringer. Se observa muy poca variación

de los resultados en función con las velocidades de centrifugado con la cual se conformaron los recubrimientos.

Tabla 3-10 Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M2 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I_{cor} (nA)	E_{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	97,40	136,60	8,03	-63,90	$3,66 \times 10^{-3}$
Monocapa 2500 rpm	13,56	67,29	3,29	-120,34	$8,87 \times 10^{-3}$
Monocapa 4000 rpm	65,21	345,34	8,23	-180,56	$5,71 \times 10^{-3}$
Bicapa 1500 rpm	3,33	250,80	15,50	-12,50	$7,06 \times 10^{-3}$
Bicapa 2500 rpm	81,80	160,22	7,60	-97,00	$3,46 \times 10^{-3}$
Bicapa 4000 rpm	109,90	131,94	24,70	-155,0	$11,27 \times 10^{-3}$
Tricapa 1500 rpm	449,91	771,36	4,33	28,60	$1,97 \times 10^{-3}$
Tricapa 2500 rpm	1,86	268,11	18,30	16,60	$8,33 \times 10^{-3}$
Tricapa 4000 rpm	104,12	186,73	24,60	-76,80	$11,19 \times 10^{-3}$
Sustrato 316L	586,90	224,97	840,70	-180,0	$880,80 \times 10^{-3}$

En la tabla 3-11 se indican los valores de los parámetros electroquímicos a saber: las pendientes anódica y catódica, los potenciales de corrosión, la corriente de corrosión y las velocidades de corrosión. De la información registrada en esta tabla, especialmente, en cuanto a las velocidades de corrosión se puede evidenciar que todas las películas indican una disminución de la velocidad de corrosión, si se compara con los datos obtenidos para el sustrato. Esta tendencia se presenta para todos las películas de estudio, y permite afirmar que la disminución de la corriente de corrosión es de dos órdenes de magnitud.

Es posible concluir, parcialmente, que los recubrimientos ofrece una buena efectividad anticorrosiva.

Las curvas potenciodinámicas de recubrimientos obtenidos a partir de la concentración M3 se muestran en la figura 3-23. La figura a) hace referencia las curvas de polarización Tafel para las capas depositadas a velocidades de centrifugado de 1500 rpm. Se observa que todos los recubrimientos exhiben potenciales de corrosión más positivos que los determinados para el sustrato 316L. El potencial más positivo está determinado por la tricapa. El comportamiento de la bicapa puede deberse a la deficiente consolidación con la monocapa. Según los resultados de SEM, estos recubrimientos tienen una mayor tendencia a la formación de óxidos de Bismuto y Titanio cuando se llevan al proceso de sinterizado. Los óxidos así constituidos favorecen, posiblemente, la aparición de microporos por los cuales los iones presentes en la solución de trabajo, cuando se realiza el ensayo, pasan sin mayor resistencia hasta la superficie del sustrato. Los datos de los potenciales de corrosión se registran en la tabla 3-12.

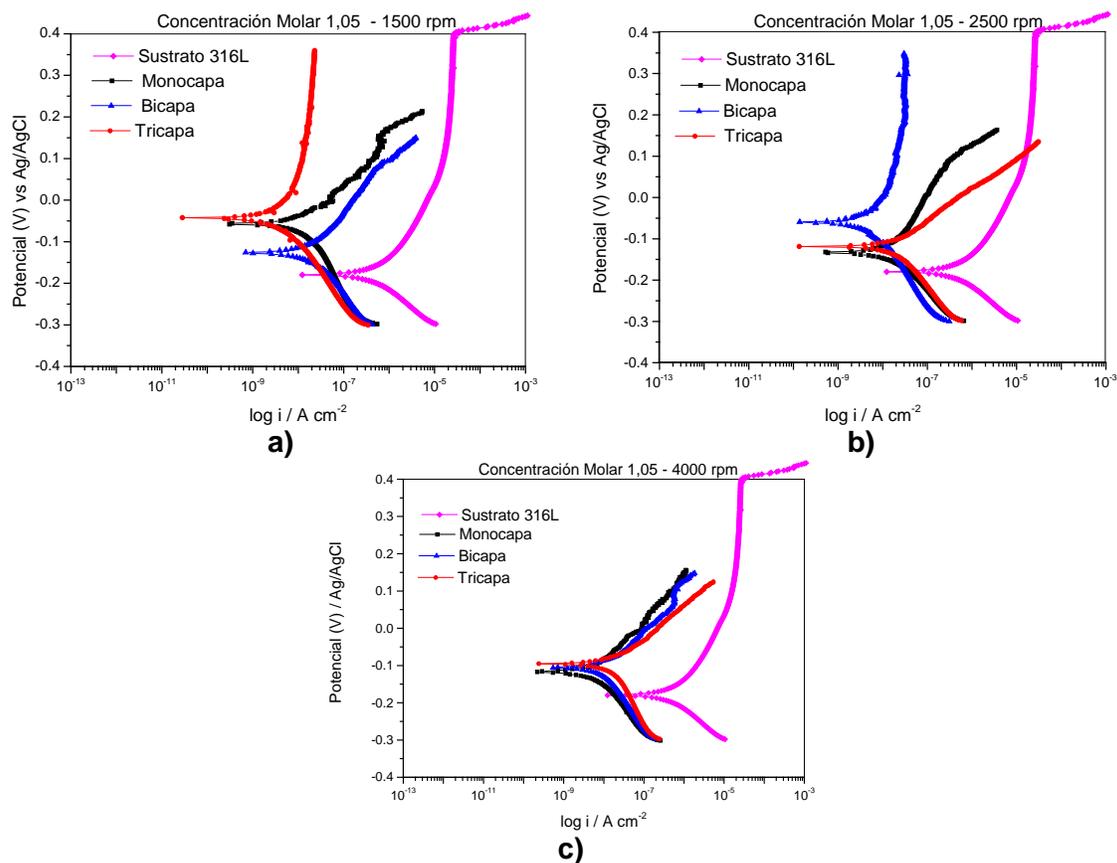
Para la misma figura y en cuanto a las corrientes de corrosión, las curvas de polarización Tafel muestran que para todos los recubrimientos este parámetro electroquímico disminuye, como se corrobora con los datos de la tabla 3-12

La figura 3-23 b) presenta el comportamiento de las curvas equipotenciales para los recubrimientos obtenidos a 2500 rpm del sol estable de la concentración M2. Los potenciales de corrosión de las capas muestran que toman valores más positivos que el encontrado para el sustrato. Se detalla la curva equipotencial de la tricapa la cual toma valores cercanos a la monocapa. Este comportamiento se relaciona con el surgimiento de microporos en el recubrimiento debidas al crecimiento de óxidos en el proceso de sinterizado de las películas. En cuanto a las corrientes de corrosión se evidencian comportamientos y valores inferiores con respecto al sustrato. Los valores de corrientes de corrosión y potenciales de corrosión para los recubrimientos y el sustrato se pueden observar en la tabla 3-12.

Con respecto a la gráfica 3-23 c) en la cual se representan las curvas de polarización Tafel para las películas con velocidades de centrifugado de 4000 rpm se puede evidenciar que los valores en los potenciales de corrosión, al igual que en los casos anteriores, son más positivos que el sustrato y nos hay una diferencia significativa entre ellos. Los correspondientes valores se registran en la tabla 3-12. En cuanto a los valores relacionados

con las corrientes de corrosión se observan que para los recubrimientos son menores con respecto al sustrato y no existe una diferencia significativa entre ellos. La tabla 3-12 relaciona los valores correspondientes para cada tipo de recubrimiento según el número de capas depositadas sobre el sustrato.

Figura 3-23: Comparación de las curvas potenciodinámicas de polarización de los recubrimientos conformados a partir de la concentración molar $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ 1,05 (M3) variando la velocidad de centrifugado y el número de capas, y el sustrato 316L.



En relación con la corriente de corrosión, se determina que todos los recubrimientos presentan menores valores al comparar esta información con la del sustrato. Según los resultados es posible concluir que el mejor desempeño como barrera anticorrosiva se establece para el sistema de películas obtenidas a 1500 rpm.

Tabla 3-11: Valores de los parámetros según las curvas de polarización Tafel para las películas obtenidas de la concentración molar M3 en función del número de capas y velocidades de centrifugado.

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I_{cor} (nA)	E_{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	112,92	220,83	17,00	-58,10	$7,74 \times 10^{-3}$
Monocapa 2500 rpm	225,73	141,26	26,00	-135,0	$11,85 \times 10^{-3}$
Monocapa 4000 rpm	125,24	155,42	8,80	-115,0	$4,01 \times 10^{-3}$
Bicapa 1500 rpm	173,52	178,09	31,30	-127,0	$14,24 \times 10^{-3}$
Bicapa 2500 rpm	1,036	275,62	18,80	-62,50	$8,57 \times 10^{-3}$
Bicapa 4000 rpm	103,44	182,61	12,40	-109,0	$5,64 \times 10^{-3}$
Tricapa 1500 rpm	$1,278 \times 10^{-3}$	$234,9 \times 10^{-3}$	11,80	-43,70	$5,35 \times 10^{-3}$
Tricapa 2500 rpm	$89,10 \times 10^{-3}$	$147,4 \times 10^{-3}$	24,40	-120,0	$11,13 \times 10^{-3}$
Tricapa 4000 rpm	$94,00 \times 10^{-3}$	$252,1 \times 10^{-3}$	23,50	-98,50	$10,72 \times 10^{-3}$
Sustrato 316L	$586,9 \times 10^{-3}$	$224,9 \times 10^{-3}$	840,70	-180,0	$880,80 \times 10^{-3}$

También es posible determinar el porcentaje de efectividad protectora $E_f(\%)$, de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en función de la concentración de los precursores, las velocidades de centrifugado y el número de capas depositadas al sustrato, como [184], [185], [186], [187]:

$$E_f(\%) = \left(\frac{I_{corr_s} - I_{corr_f}}{I_{corr_s}} \right) \times 100 \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde I_{corr_s} es la densidad de corriente de corrosión del sustrato sin recubrir e I_{corr_f} es la densidad de corriente de corrosión del sustrato recubierto con monocapa, bicapa y tricapa.

En la tabla 3-13 se registran los valores para el porcentaje de efectividad protectora. De los cálculos se identifica que todas las películas estudiadas proporcionan un porcentaje de efectividad protectora mayor a 95%.

Tabla 3-12: Valores del factor efectividad protectora para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Muestra (concentración/ número de capas/ Velocidad)		<i>Ef</i> (%)	
M1	Monocapas	1500 rpm	96,06
		2500 rpm	98,68
		4000 rpm	97,89
	Bicapas	1500 rpm	88,73
		2500 rpm	73,62
		4000 rpm	90,69
	Tricapas	1500 rpm	76,69
		2500 rpm	58,01
		4000 rpm	98,05
M2	Monocapas	1500 rpm	99,04
		2500 rpm	99,61
		4000 rpm	99,02
	Bicapas	1500 rpm	98,16
		2500 rpm	99,10
		4000 rpm	97,06
	Tricapas	1500 rpm	99,48
		2500 rpm	97,82
		4000 rpm	97,07
M3	Monocapas	1500 rpm	97,98
		2500 rpm	96,91
		4000 rpm	98,95
	Bicapas	1500 rpm	96,28
		2500 rpm	97,76
		4000 rpm	98,53
	Tricapas	1500 rpm	98,60
		2500 rpm	97,10
		4000 rpm	97,20

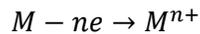
En términos generales, los comportamientos de las curvas de polarización para los recubrimientos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ obtenidos de las tres concentraciones molares, variando el número de capas depositadas y la velocidad de conformado, puede explicar de la siguiente manera:

La mayoría de los recubrimientos estudiados presentan resistencia a la corrosión y buena eficacia protectora, este comportamiento se debe posiblemente a la poca a la oxidación del Bi y el Si en el proceso de sinterizado, y a la buena adherencia de las películas al sustrato, como se evidenciará posteriormente También se puede atribuir a la influencia morfológica en las películas concluyendo que tienen una estructura homogénea, con granos pequeños [188] pero presentan algunos poros permitiendo que el electrolito de trabajo pase a través

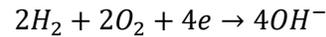
de la interface recubrimiento sustrato y conlleven a la posible delaminación de la película [189].

En el sistema evaluado (película-sustrato), se presenta una reacción catódica en la superficie del recubrimiento y una reacción anódica producida en la superficie del sustrato. Estas reacciones químicas pueden describirse con las siguientes ecuaciones [189]:

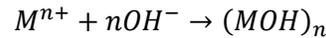
La reacción anódica:



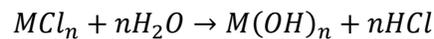
La reacción catódica u oxi-reducción:



Los iones y los grupos hidróxido y (OH) que son producidos por las dos reacciones químicas se combinan en los poros de la capa para formar el siguiente compuesto:

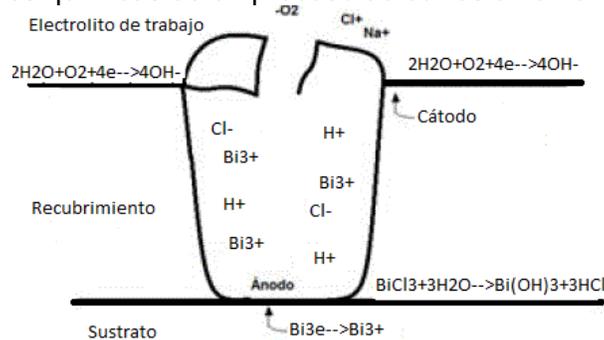


Como el electrolito empleado en los análisis es un compuesto salino (solución de Ringer), los iones metálicos reaccionan con el Cl, dando como resultado un cloruro metálico (MCl_n); este compuesto reacciona con las moléculas de agua presentes en la solución para finalmente producir:



En la figura 3-24 se muestran las reacciones químicas en una película porosa.

Figura 3-24: Reacciones químicas de un proceso de corrosión en un recubrimiento. [189]



Los resultados también muestran que la aplicación del recubrimiento $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, imparte estabilidad termodinámica a la superficie aumentando el potencial de protección del sistema [190].

A continuación se muestran los resultados del análisis de ANOVA en las tablas 3-13, 3-14 y 3-15, proceso desarrollado a través del software Statgraphics Centurion®.

En la tabla 3-14, se muestran los resultados de ANOVA para la velocidad de corrosión. La tabla 3-15 determina la información por ANOVA para el potencial de corrosión (E_{cor}) y la tabla 3-16 registra los resultados de ANOVA para la corriente de corrosión (I_{cor}). Para las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en función de las tres concentraciones (M1, M2 y M3), el número de capas aplicadas al sustrato (monocapa, bicapa y tricapa) y las velocidades de centrifugado (1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm).

Este procedimiento ejecuta un análisis de varianza de varios factores para la velocidad de corrosión, potencial de corrosión y corriente de corrosión. Realiza varias pruebas estadísticas para determinar qué factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad de corrosión, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión. También evalúa la significancia de las interacciones entre los factores. Las pruebas-F en la tabla ANOVA permiten identificar los valores significativos. Para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples le dirán cuáles son significativamente diferentes de otras. Para el análisis correspondiente, los factores son: Concentración, Número de capas y velocidad de centrifugado.

Tabla 3-13: Análisis de varianza para la velocidad de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentracion	9952,88	2	4976,44	8,55	0,0103
B:Capas	3117,49	2	1558,75	2,68	0,1288
C:Velocidad	3284,74	2	1642,37	2,82	0,1183
INTERACCIONES					
AB	5687,43	4	1421,86	2,44	0,1315
AC	6342,41	4	1585,6	2,72	0,1063
BC	1719,15	4	429,788	0,74	0,5915
RESIDUOS	4657,82	8	582,228		
TOTAL (CORREGIDO)	34761,9	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Según los resultados de la tabla 3-13, la tabla ANOVA descompone la variabilidad de la velocidad de corrosión de las películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en contribuciones debidas a varios factores (concentración, número de capas y velocidad de centrifugado). Puesto que se ha seleccionado la suma de cuadrados tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0,05, este factor (Concentración) tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la velocidad de corrosión con un 95% de nivel de confianza.

En la tabla 3-14 se registra la información de ANOVA para el potencial de corrosión (E_{corr}) para las películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Tabla 3-14: Análisis de varianza para potencial de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración	8305,29	2	4152,64	1,38	0,3062
B:Capas	3088,96	2	1544,48	0,51	0,6176
C:Velocidad	23704,2	2	11852,1	3,93	0,0647
INTERACCIONES					
AB	36101,0	4	9025,26	2,99	0,0875
AC	13334,1	4	3333,53	1,11	0,4170
BC	9001,7	4	2250,43	0,75	0,5870
RESIDUOS	24123,2	8	3015,4		
TOTAL (CORREGIDO)	117659,	26			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

La tabla ANOVA 3-14 descompone la variabilidad de E_{corr} en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores ó interacciones tiene un efecto estadísticamente significativo sobre E_{corr} con un 95,0% de nivel de confianza.

La tabla ANOVA 3-15 descompone la variabilidad de Corriente de corrosión (I_{cor}) en contribuciones debidas a varios factores. Debido a que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los

factores. Puesto que un valor-P es menor que 0,05, este factor tiene un efecto estadísticamente significativo sobre I_{corr} con un 95,0% de nivel de confianza

Tabla 3-15: Análisis de varianza para corriente de corrosión de películas $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración	57272,7	2	28636,3	9,99	0,0067
B:capas	16920,1	2	8460,03	2,95	0,1097
C:velocidad	12359,0	2	6179,52	2,15	0,1784
INTERACCIONES					
AB	26989,4	4	6747,35	2,35	0,1409
AC	25438,3	4	6359,58	2,22	0,1569
BC	9393,48	4	2348,37	0,82	0,5479
RESIDUOS	22942,5	8	2867,81		
TOTAL (CORREGIDO)	171315,	26			

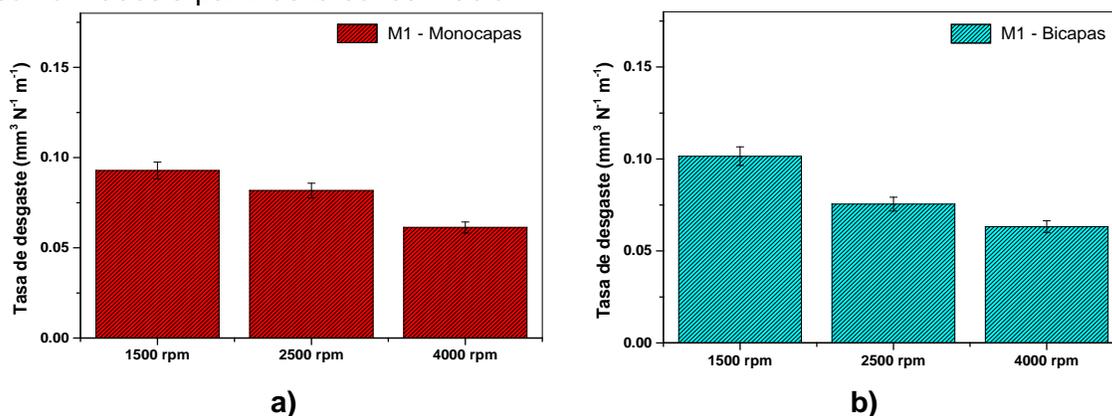
Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

3.1.2.3 Caracterización tribológica

▪ Desgaste

Las figuras 3-25 a 3-27 muestran las tasas de desgaste, con su desviación estándar, de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en función de la concentración molar del sol, las velocidades de centrifugado y el número de capas.

Figura 3-25: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M1.



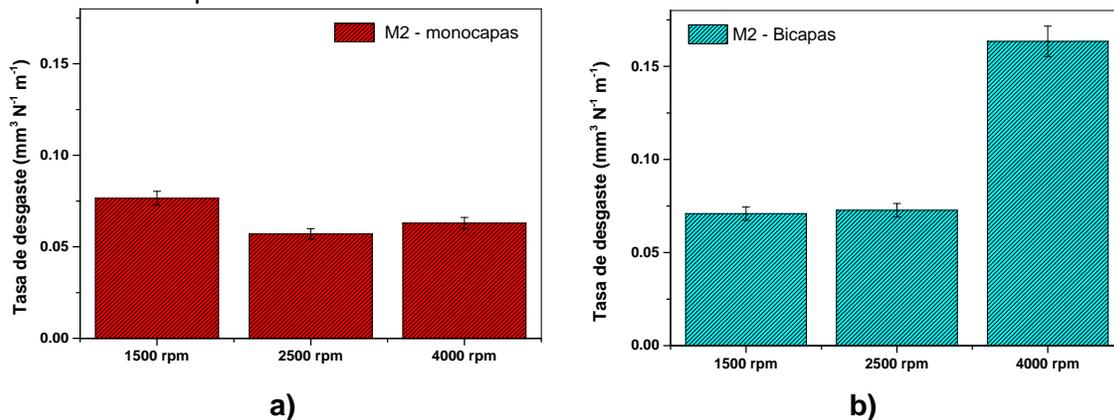
El comparativo con respecto a las tasas de desgaste entre monocapas y bicapas según las tres velocidades de centrifugado para la concentración molar M1 se indica en la figura 3-

25. En la figura 3-25 a) se observa para los recubrimientos en monocapa que altas velocidades de centrifugado proporcionan recubrimientos con bajas tasas de desgaste. Esta misma tendencia se aprecia en la figura b) para recubrimientos en bicapa. Al comparar las gráficas a) y b) se evidencia una mayor tasa de desgaste para las bicapas. Esto se explica porque el espesor de la bicapa es mayor que el de monocapa.

En la figura 3-26 se comparan los valores de las tasas de desgaste para monocapas y bicapas conformados a partir de la concentración molar M2, variando las velocidades de centrifugado. Con respecto a las monocapas, Figura 3-26 a), la diferencia entre las tasas de desgaste en función de la velocidad de centrifugado no es tan marcada. Las obtenidas a 1500 rpm exhiben mayor tasa de desgaste, y los recubrimientos conformados a 2500 rpm son los que presentan valores inferiores en cuanto a la tasa de desgaste se refiere. En recubrimientos monocapa los valores de tasas de desgaste analizada para capas obtenidas a 4000 rpm, toma valores intermedios entre los reportados para la monocapa y la bicapa.

Con relación a la figura 3-26 b), en la cual se comparan las tasas de desgaste para las bicapas, se resalta que: no existe diferencia apreciable entre películas obtenidas a 1500 rpm y 2500 rpm, y capas dobles conformadas a 4000 rpm indican altas tasas de desgaste, atribuible al levantamiento del recubrimiento y la interfaz con el sustrato.

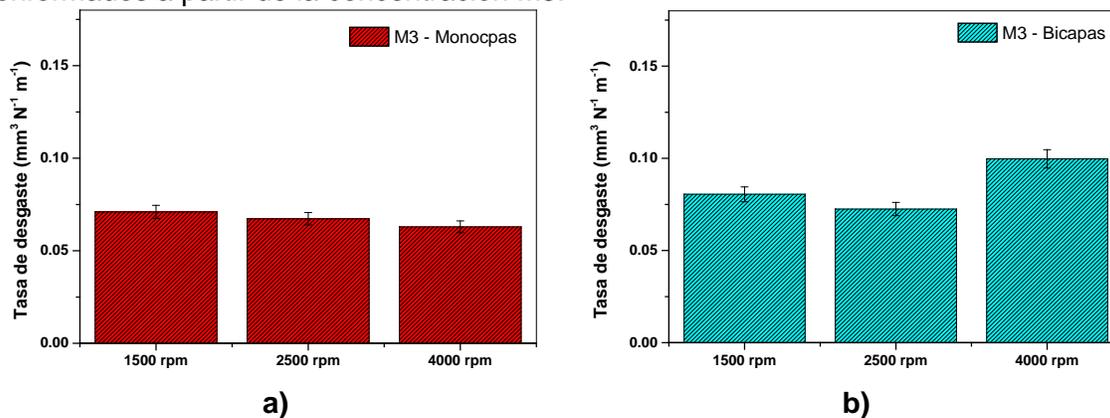
Figura 3-26: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M2.



La figura 3-27 presenta el comparativo para los recubrimientos obtenidos de la concentración molar M3. El gráfico 3-26 a), indica que no existe una diferencia apreciable

en las tasas de desgaste entre las monocapas obtenidas a 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm. Con relación a la figura 3-27 b), se indica que bicapas a 4000 rpm muestran altos valores de desgaste en comparación con los recubrimientos conformados a 1500 rpm y 2500 rpm.

Figura 3-27: Tasas de desgaste para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M3.



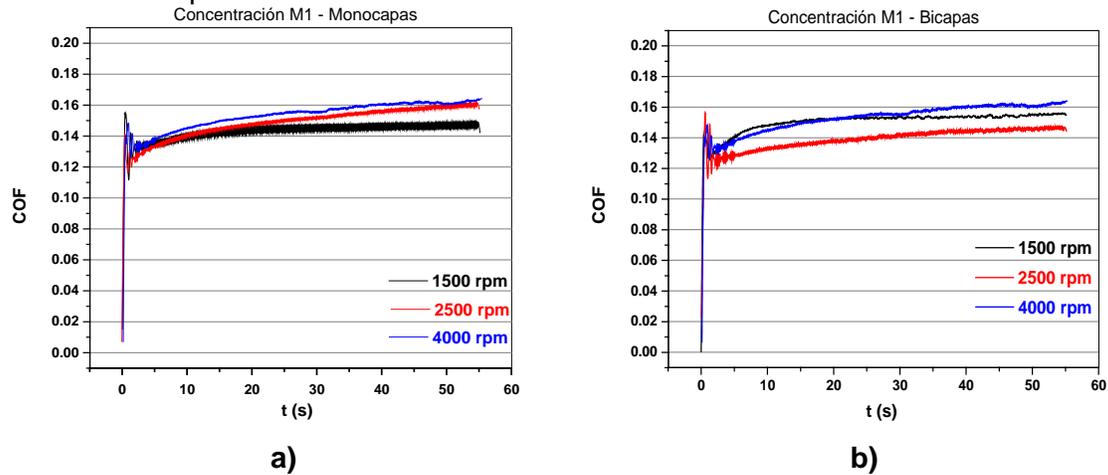
Del análisis se puede concluir que las películas de la concentración Molar M3 son las que ofrecen menores valores de tasa de desgaste.

La tasa de desgaste para el sustrato 316L es de $0,33 \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Comparando con los resultados obtenidos para las tres concentraciones con relación al número de capas aplicadas al sustrato y variando las velocidades de centrifugado se concluye que todas los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ofrecen protección al sustrato al indicar tasas de desgaste inferiores a la reportada para el acero inoxidable 316L.

▪ Coeficiente de fricción

En las figuras 3-28, 3-29 y 3-30, se muestran las gráficas del coeficiente de fricción de recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en sus tres concentraciones molares variando número de capas y velocidad de obtención. Los valores de los coeficientes de fricción se estimaron entre las superficies de contacto recubrimiento - esfera de alúmina.

Figura 3-28: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M1 a diferentes velocidades.



Las gráficas de los coeficientes de fricción para las monocapas y bicapas obtenidas a diferentes velocidades de la concentración molar M1, se indican en la figura 3-28. Los gráficos correspondientes muestran que para las monocapas los coeficientes de fricción están entre 0,14 y 0,16, con diferencias no tan marcadas según la velocidad de centrifugado empleada en la obtención de los recubrimientos. En la parte 3-28 b) de la figura, se observa que los coeficientes de rozamiento para las bicapas se ubican entre 0,13 y 0,16, con muy poca diferencia según la velocidad de centrifugado.

La figura 3-29 se presentan las gráficas para el coeficiente de fricción de las películas en monocapa y bicapa obtenidas de la concentración molar M2 en función de la velocidad de centrifugado. Los coeficientes de rozamiento toman valores entre 0,13 y 0,15 en las monocapas (figura 3-29 a)). Para las bicapas los valores oscilan entre 0,14 a 0,15 (figura 3-29 b)).

Finalmente, para las películas conformadas de la concentración molar M3 sus coeficientes de fricción se grafican en la figura 3-30. De estas gráficas se evidencia que los coeficientes de rozamiento para las monocapas toman valores comprendidos entre 0,14 y 0,16; dentro de este rango, se observa que el coeficiente de rozamiento para 4000 rpm toma un valor de 0,16. Para 2500 rpm el valor de COF es 0,15 y para películas en monocapa a 2500 rpm el COF toma valores cercanos a 0,14.

Figura 3-29: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M2 a diferentes velocidades.

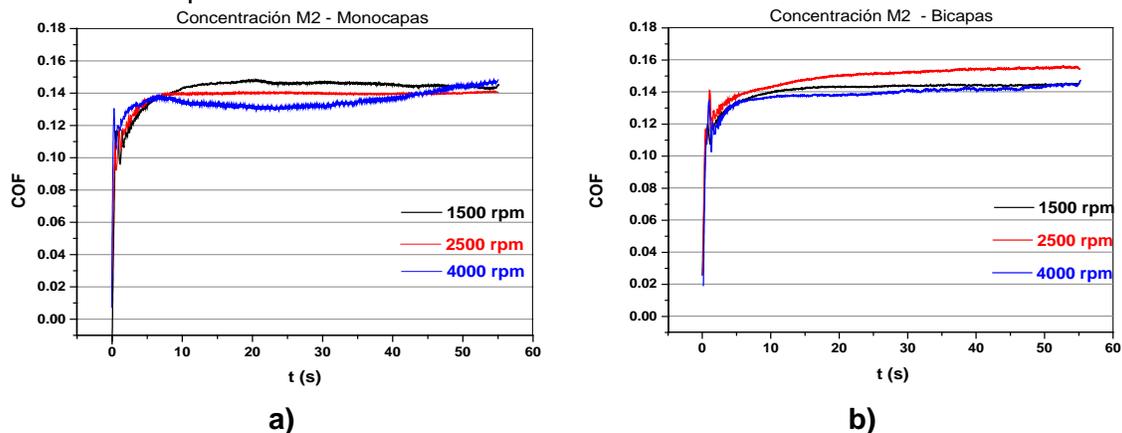
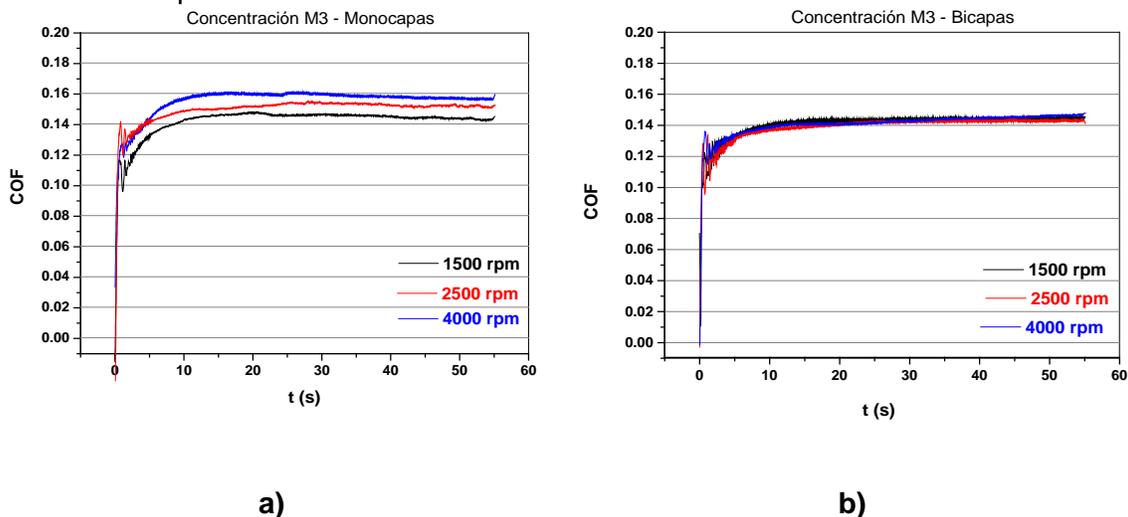


Figura 3-30: Coeficientes de fricción para los recubrimientos, en monocapa y bicapa, conformados a partir de la concentración M3 a diferentes velocidades.



Con respecto a la bicapas no se evidencia una diferencia apreciable en función de las velocidades de obtención de los recubrimientos, es posible afirmar que en todos los recubrimientos el valor del COF es de aproximadamente 0,14.

En general, del estudio es factible concluir que ni la concentración de la cual se conforman los recubrimientos, ni la velocidad de centrifugado o el número de capas evidencian un aporte significativo a la variación de los valores del coeficiente de fricción en las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Es importante resaltar que si los valores del COF para las capas se comparan con el valor del COF del acero inoxidable 316L sin recubrir, se aprecia una disminución significativa en este valor. Parra en su investigación [191] reporta un valor del

coeficiente de fricción del 0,28 para el sustrato 316L, comparado con el 0,14 que en promedio indican los recubrimientos.

- **Caracterización mecánica**

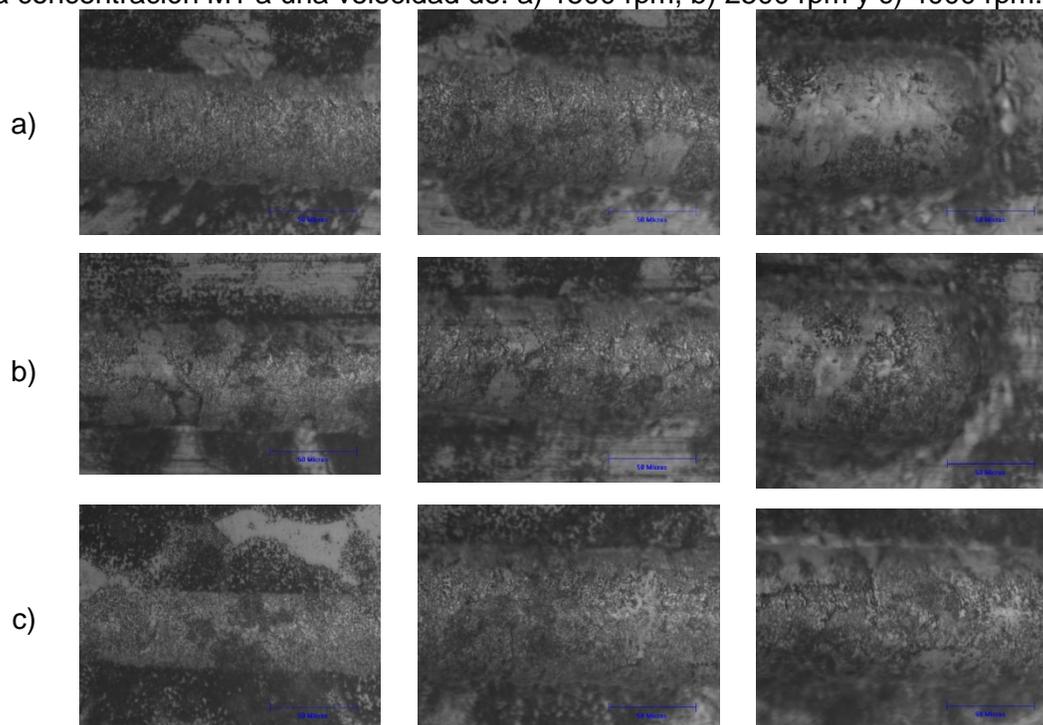
Adhesión

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas presentes entre ellas. La fuerza de adhesión tiene su origen, por lo general, en los enlaces moleculares entre el recubrimiento y el sustrato. Las fuerzas de unión entre dos superficies varían en magnitud según sea su origen: químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, anclaje mecánico, capilaridad o combinaciones de éstas. Además de las fuerzas de adhesión, la estabilidad de la interfase sustrato-recubrimiento está condicionada por las tensiones residuales.

En la figuras 3-31 se muestra las fotografías, a 200X, de las huellas de rayado de los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en función del número de capas aplicadas al sustrato y la velocidad de centrifugado. La prueba de rayado se desarrolló bajo la norma ASTM C1624-05. Es un comportamiento representativo para los demás recubrimientos.

En términos generales, en todos los recubrimientos se observa la aparición de las primeras fallas correlacionadas con la carga Lc_1 (figuras 3-31), la cual representa la carga cohesiva. La segunda falla denominada Lc_2 corresponde con el levantamiento o de laminación de la película y falla total del recubrimiento. También se observan agrietamientos transversales internos originados por la carga normal y desplazamiento del indentador. Este comportamiento puede explicarse desde el punto de vista de la naturaleza cerámica de las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Para todos los recubrimientos se encontró: que la primera carga crítica LC_1 está alrededor de 2,5N y la segunda carga crítica, Lc_2 , está alrededor de 4 N.

Figura 3-31: Huellas de rayado para un recubrimiento, en monocapa conformados a partir de la concentración M1 a una velocidad de: a) 1500 rpm, b) 2500 rpm y c) 4000 rpm.



3.1.2.4 Caracterización micro-estructural

La figura 3-32 muestra los patrones de difracción, tomados en ángulo rasante, para los recubrimientos obtenidos de las concentraciones molares M1, M2 y M3, en función del número de capas depositadas sobre el sustrato y velocidades de centrifugado.

De los difractogramas se evidencia la estructura sillenita ($\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}\text{Si}_2$) encontrada en todos los recubrimientos, según carta patrón PDF 98-002-5849. Los patrones de difracción muestran el mismo comportamiento debido a las condiciones del programa de consolidado y sinterizado a la cual se sometieron las películas y en el cual se matuvieron constantes la velocidad de calentamiento, la temperatura y el tiempo de permanencia en el horno. En la tabla 3-16 se indican las posiciones de los picos característicos de la sillenita.

Figura 3-32: Patrones de difracción de rayos X para el sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. a) Monocapas concentración M1, b) Monocapas Concentración M2, c) Bicapas concentración M2, d) Bicapas concentración M3, e) Monocapa y Bicapa concentración M3 y f) Tricapas concentración M3.

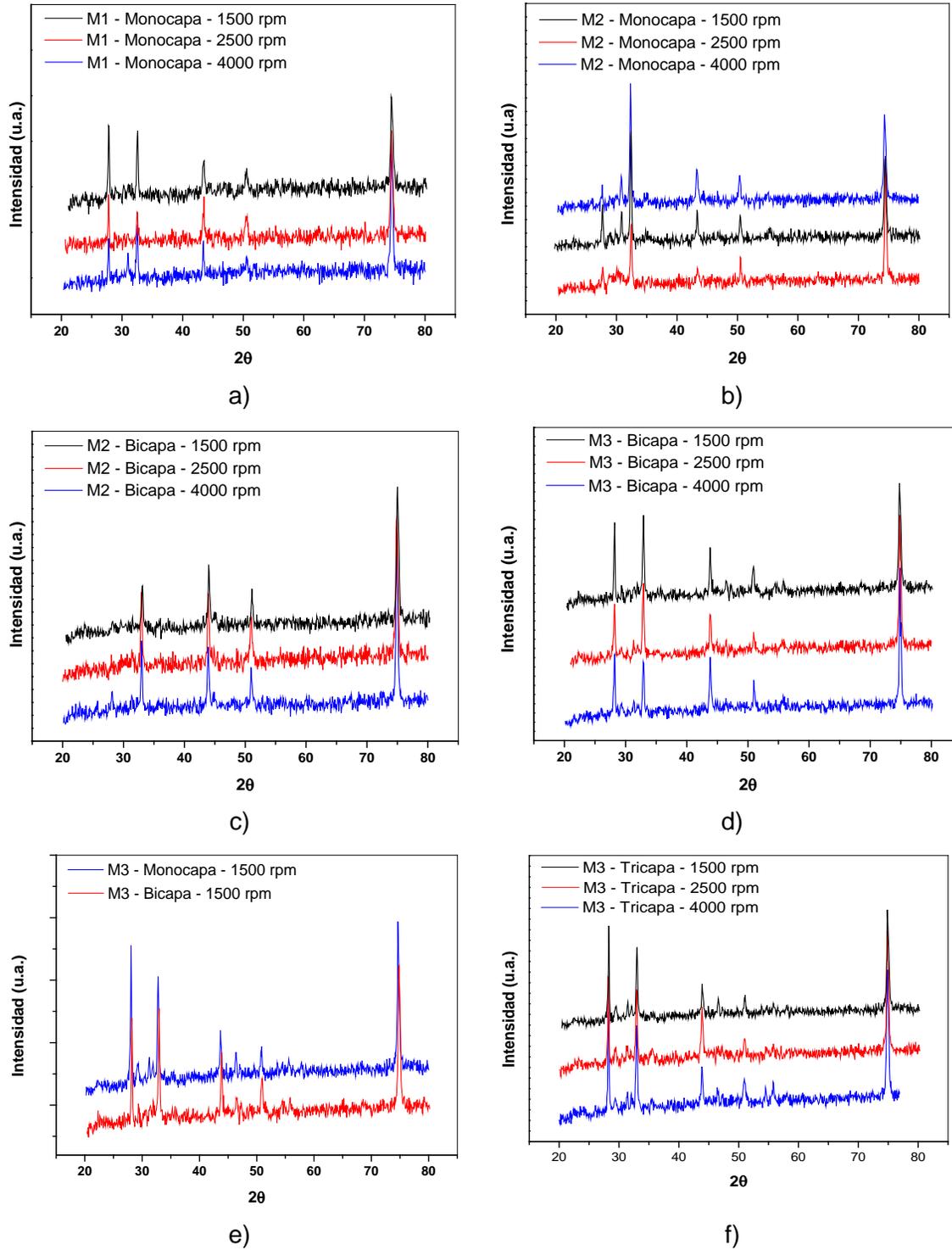


Tabla 3-16: Posiciones de los picos característicos de la sillenita $\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}\text{Si}_2$ encontrados en recubrimientos del sistema Bi/Si.

Pico	Posición ($^{\circ}2\theta$)	d-espaciado (Å)
1	21,324	4,163
2	24,696	3,602
3	27,685	3,219
4	30,404	2,937
5	32,921	2,718
6	35,278	2,542
7	37,506	2,396
8	39,626	2,272
9	41,657	2,166
10	43,610	2,073
11	45,496	1,992
12	49,099	1,854
13	50,828	1,7949
14	52,516	1,7411
15	54,166	1,6919
16	55,784	1,6466

Pico	Posición ($^{\circ}2\theta$)	d-espaciado (Å)
17	57,3711	1,6047
18	58,9306	1,5659
19	60,4651	1,5298
20	61,9769	1,4961
21	63,4678	1,4645
22	64,9398	1,4348
23	66,3944	1,4068
24	67,8332	1,3805
25	69,2575	1,3555
26	70,6686	1,3319
27	73,4561	1,2880
28	74,8346	1,2677
29	76,2042	1,2483
30	77,566	1,2297
31	78,9207	1,2120

3.1.2.5 Biocompatibilidad

En la preparación de cultivos de linfocitos humanos, Se utilizan 9 ml de sangre heparinizada (Microlab) en condiciones de esterilidad, para lo cual se utilizó 0,5 ml de sangre en 2,5 ml en medio de cultivo McCoy (GibcoBRL); la proliferación de los linfocitos se estimuló con 0,1 ml fitohemaglutinina (PHA, Microlab) y 0,02 ml de solución antibiótica (Microlab); los cultivos son colocados en tubos de plástico estériles (NUNC) se incuban a 37 °C (5% de CO_2) durante 24 horas para establecer el crecimiento. Posteriormente se replican y se re-incuban las células viables para luego realizar el desprendimiento celular; y proceder a las pruebas de biotoxicidad y bioactividad.

La preparación de subcultivos para las células de osteoblastos y hemoblastos, se realizó por medio de placas de petri con las líneas celulares Saos2 (American Type Culture Collection, ATCC Manassas,), lista para re-incubarse. Las células fueron incubadas a 37° C con un pH 7,4 y una concentración de CO_2 de 5% para simular las condiciones del cuerpo humano.

Para el proceso de adhesión celular se utilizaron los recubrimientos $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en diferentes concentraciones, en bicapa y tricapa, a velocidades de centrifugado: 1500 rpm, 2500 rpm y 4000 rpm soportados sobre sustratos AISI 316L. En este ensayo, las células se sembraron e incubaron por 24 horas en 500 μl . La superficie de los recubrimientos fue lavada con agua esteril para retirar las células sin adherir. Las células que permanecieron adheridas a la superficie fueron fijadas y teñidas con 300 μl de una solución compuesta por 0,1 % de azul de toluidina y 3,5 % de paraformaldehído. Luego de 24 horas a temperatura ambiente, 100 μl del sobrenadante fueron empleadas para medir la absorción óptica a 630 nm mediante un ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas, esto debido a que el número de células adheridas al sustrato es proporcional a la absorbancia.

En el ensayo de viabilidad y proliferación celular se sembraron dos tipos de células osteoblasticas y se caracterizaron a tiempos de incubación de 24, 48, 120, 144 y 168 horas. Diariamente se agregó a los cultivos celulares medio fresco y 500 μl anticuerpo. Al final de cada periodo de tiempo establecido, las células fueron incubadas con 60 μl de MTT a 37 °C durante 4 horas y pH de 7,4. Finalmente, se removió el sobrenadante y se agregaron 250 μl de dimetil sulfóxido (DMSO) y después de 30 minutos de incubación se midió la absorbancia.

A continuación se presentan los resultados de biocompatibilidad para los recubrimientos, teniendo en cuenta la siguiente nomenclatura:

Primer Número = Nivel de Concentración así: 1=M1, 2=M2 y 3=M3

La letra = Número de capas depositadas B= Bicapa; T= Tricapa

Segundo Número = Velocidad en que se depositó el recubrimiento 1= 1500 rpm, 2=2500 rpm y 3= 4000 rpm.

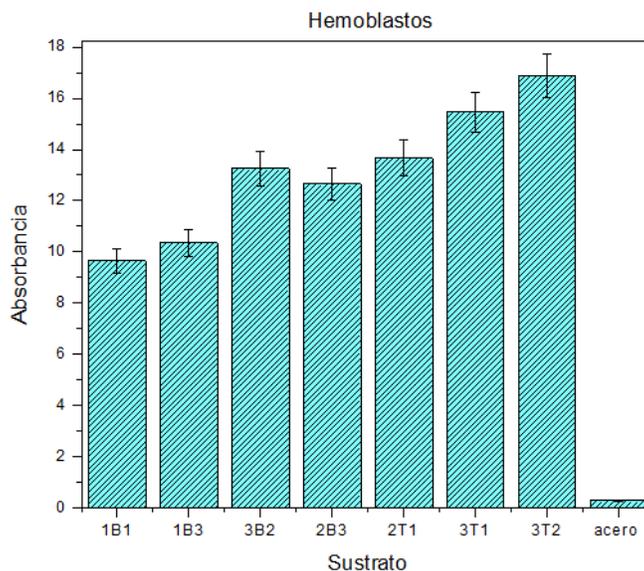
Por ejemplo, una etiqueta 2T2, corresponde a un recubrimiento en concentración M2, Tricapa a 2500 rpm.

▪ **Ensayo de adhesión celular**

La figura 3-33 muestra los resultados de adhesión celular de las especies hemoblastos con un tiempo de incubación de 24 horas. Se observa los niveles de absorbancia de los

hemoblastos los cuales presentan un crecimiento y adherencia directamente proporcional a las células adheridas al material, al observar las concentraciones así como el número de películas se infiere mayor adhesión celular en recubrimientos que poseen mayor concentración del precursor de silico en su estructura, es decir, que los mayores valores de adhesión celular corresponden a los recubrimientos con mayor espesor y mayor concentración de TEOS.

Figura 3-33: Adhesión de células de Hemoblastos a 24 horas de incubación

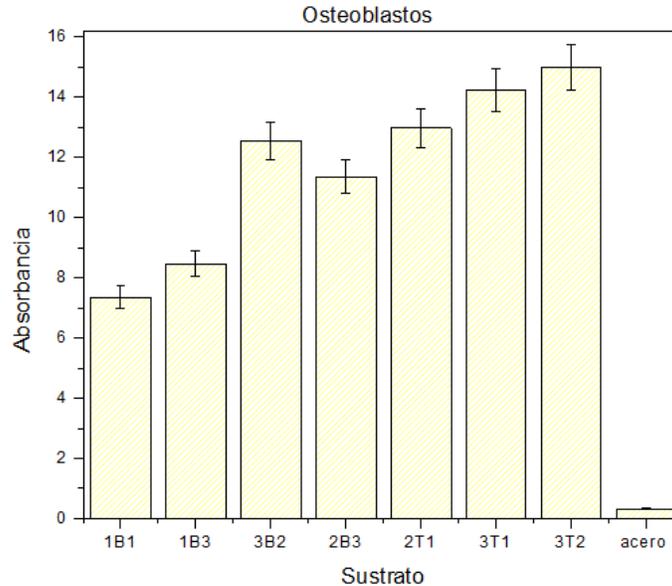


Al comparar los resultados según la concentración de los recubrimientos y la velocidad de centrifugado con la cual se depositaron las películas, no se observa gran diferencia entre bicapas y tricapas. Sin embargo, el recubrimiento tricapa presenta mayores niveles de adhesión celular y en general se encontró una diferencia significativa entre los resultados obtenidos para los recubrimientos y el acero inoxidable AISI 316 L. Se estableció en 90% el índice de confiabilidad mediante el Test de Bonferroni.

Según la figura 3-34, las células de osteoblastos presentan una adhesión celular directamente proporcional al periodo de incubación, este comportamiento infiere que la composición de los recubrimientos no interfiere con los procesos de crecimiento celular. Las diferencias en los parámetros para cada uno de los recubrimientos acelera el crecimiento celular, esto se debe a que al observar diferentes condiciones ambientales las células incrementan sus procesos celulares permitiendo un mayor crecimiento. Se puede

inferir que los recubrimientos estudiados establecen condiciones óptimas de crecimiento en comparación con los sustratos de acero AISI 316L sin recubrir. La gráfica indica que el recubrimiento en tricapa presenta los mejores niveles de absorbancia celular lo que incrementa la reproducción celular.

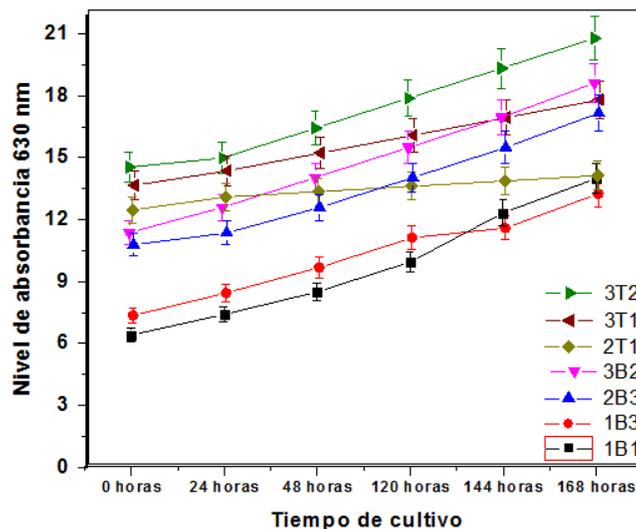
Figura 3-34: Adhesión de células de osteoblastos a 24 horas de incubación



Al comparar figuras 3-33 y 3-34 se puede inferir que los niveles de adhesión celular son mejores para las células de hemoblastos que en las células de osteoblastos. Sin embargo, los osteoblastos se adhieren mejor en recubrimientos tricapa.

- **Citotoxicidad y proliferación celular con ensayo MTT**

En la gráfica 3-35 se presentan los resultados de proliferación celular para células de osteoblastos durante un periodo de incubación de 168 horas, incubadas sobre los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Se concluye que el crecimiento de los osteoblastos es homogénea en la superficie de los recubrimientos indicando que el medio que ofrecen las películas no presenta citotoxicidad activa y superan en gran número el nivel de crecimiento celular en comparación con el acero inoxidable.

Figura 3-35: Proliferación celular de osteoblastos para 24, 48, 120, 144 y 168 horas

En cuanto a las curvas de citotoxicidad en cada uno de los recubrimientos; se observa que el recubrimiento con mayor nivel de actividad celular es el **3T2** en donde el nivel de absorbancia inicia con 14,56 y alcanza a 20,8 a las 168 horas de incubación. Posteriormente, el recubrimiento **3B2** ya que los niveles de absorbancia a las 168 horas alcanza un promedio de 18,59 y el recubrimiento con menor nivel de absorbancia es **1B3** que inicia con un nivel de absorbancia de 7,36 y alcanza a 13,26 a las 168 horas, se infiere que los niveles de absorbancia son superiores que los presentados en el acero inoxidable AISI 316L.

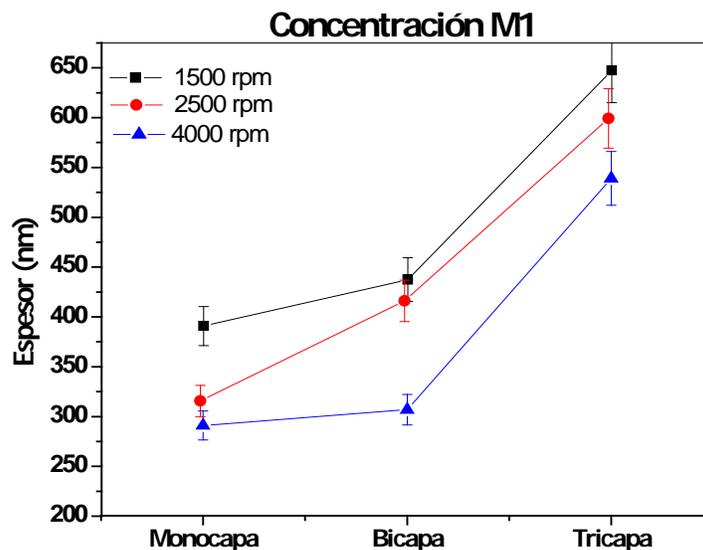
El anterior comportamiento se explica por la unión de las células a la superficie del recubrimiento originado por las fuerzas de Van der Waals, por la tensión superficial generada entre la superficie de las películas y las biomoléculas de integrina que generan puentes de hidrógeno, así se genera una unión proteica que es adsorbida en la superficie del recubrimiento. Las integrinas en la superficie de la película contribuyen a la organización tisular mediante su unión a moléculas de la matriz extracelular y de la membrana basal en la superficie del material. Los enlaces covalentes e iónicos son los responsables de la adhesión celular. El factor celular aporta a la unión biomolecular una capa monoatómica con los óxidos de la superficie y las capas moleculares más complejas.

3.1.2.6 Espesor

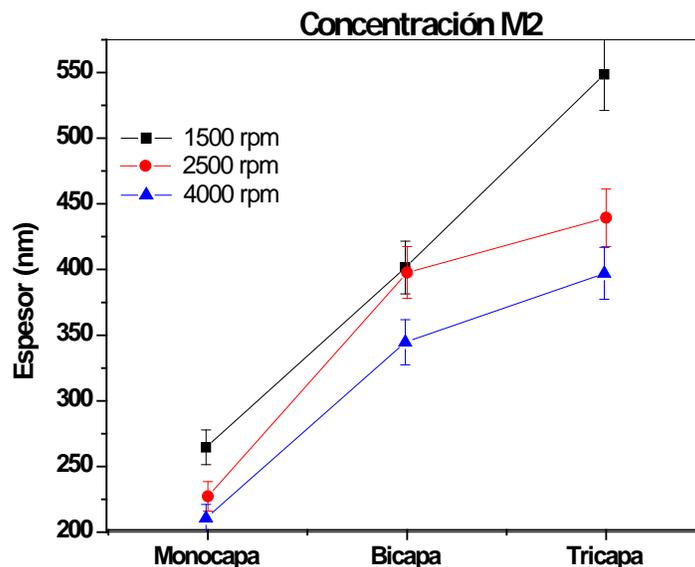
En las figuras 3-36, 3-37 y 3-38 se indican los espesores para los recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ en función de las tres concentraciones estudiadas, número de capas sobre el sustrato 316L y las velocidades de centrifugado.

Los resultados de la medición de los espesores para las películas de la concentración M1, se indican en la figura 3-36. En esta figura se evidencia el efecto que presenta la velocidad de conformado y la adición de capas al espesor final. Bajas velocidades de centrifugado para el crecimiento de las películas, permiten obtener recubrimientos con mayores espesores en comparación con altas velocidades de centrifugado con la cual se consiguen películas con menores espesores. También se observa que el espesor de las películas aumenta a medida que se agrega el número de capas, como era de esperarse.

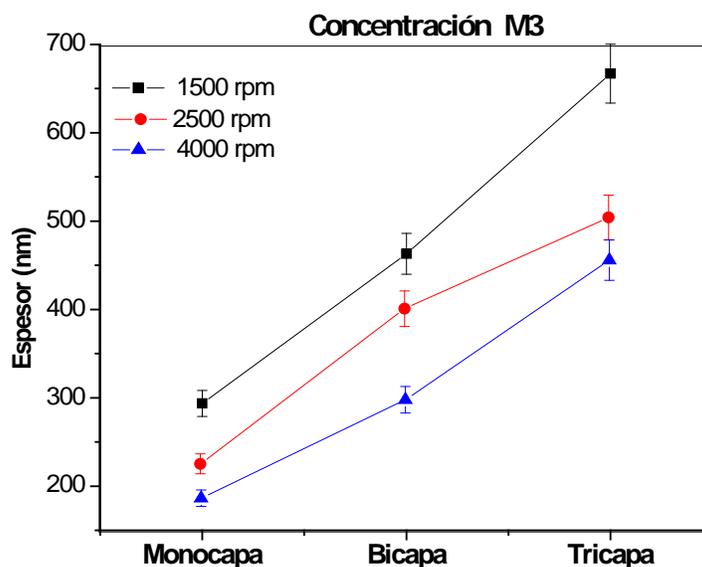
Figura 3-36: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M1



Con respecto a la figura 3-37 la cual muestra el espesor de los recubrimientos obtenidos de la concentración M2, se presenta la misma tendencia como en el caso de las películas M1; es decir, altas velocidades de centrifugado permiten el crecimiento de películas más delgadas en contraste con las capas obtenidas a bajas velocidades que evidencian espesores mayores. La adición de capas también establece el espesor de la película final, a mayor número de capas se obtienen recubrimientos con mayor espesor.

Figura 3-37: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M2

La figura 3-38 indica los valores de espesor para las capas según la concentración molar M3. Se evidencia la misma tendencia que para las concentraciones M1 y M2.

Figura 3-38: Espesor de recubrimientos obtenidos de la concentración M3

En la tabla 3-17 se consolidan los valores de espesor para cada una de las capas estudiadas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, en función de la concentración, la velocidad de centrifugado y el número de capas. Los mayores espesores se evidencia para los recubrimientos en tricapa a velocidad de 1500 rpm en la concentración M3. Y el menor valor

se relaciona con la película de la concentración M3 en monocapa a 4000 rpm. Estos resultados se complementan con los datos obtenidos para la rugosidad.

Tabla 3-17: Valores de espesor para recubrimientos del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

Concentración Molar	Número de capas	Velocidad de centrifugado		
		1500 rpm	2500 rpm	4000 rpm
		Espesor (nm)		
M1	Monocapa	390,88	314,36	290,57
	Bicapa	437,48	414,88	306,42
	Tricapa	647,51	597,92	538,49
M2	Monocapa	264,58	225,59	209,54
	Bicapa	401,48	396,05	343,64
	Tricapa	548,63	437,79	378,15
M3	Monocapa	293,57	225,748	188,20
	Bicapa	463,00	401,48	299,52
	Tricapa	666,82	504,87	457,49

3.2 Sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$

3.2.1 Soles

Para el sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ (BTO) se prepararon cinco soluciones modificando la concentración de los precursores del bismuto (Nitrato de bismuto) y del titanio (tetrabutóxido de titanio - TBT). El desarrollo de esta parte del estudio se enfocó a la caracterización de los soles y las películas soportadas sobre sustratos de acero inoxidable 316L mediante la técnica por centrifugado conocida como spin-coating. El estudio se centró en determinar el efecto, en las propiedades de las películas, de la variación de la concentración de los precursores. Los resultados encontrados se relacionan a continuación.

3.2.1.1 Viscosidad

Como se mencionó en el apartado 3.1.1.1 con respecto al sistema BSO, mediante la medición de la viscosidad se hace un seguimiento, en el tiempo, a las reacciones de las especies polinucleares que ayudan en la conformación de los enlaces que producen una estructura interna del sistema. Esta información proporciona indicios importantes sobre la evolución de los soles y permite estimar el punto exacto para que se puedan obtener las mejores películas del sistema BTO. A medida que el sol se va envejeciendo, las reacciones de hidrólisis y condensación al interior del sistema van ocurriendo; éstas dan origen a especies polinucleares que conforman entre sí enlaces generando una estructura interna y dando una rigidez mediana al sistema.

En la figura 3-39 se evidencian las curvas de viscosidad cinemática en función del tiempo para soles del sistema BTO ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) según las concentraciones de los precursores y que para efectos del desarrollo del estudio se han llamado: [Bi/Ti: 20/80], [Bi/Ti: 40/60], [Bi/Ti: 50/50], [Bi/Ti: 60/40] y [Bi/Ti: 80/20]. En la gráfica se pueden identificar tres zonas: la primera en la cual se observa que después de sintetizados los soles aumenta la viscosidad en las primeras horas de conformación. La segunda zona corresponde a la región en donde cada uno de los soles muestra una estabilidad de la viscosidad y, la tercera zona se relaciona con el aumento brusco de éste parámetro.

Las gráficas de la figura 3-39 dan indicio sobre el tiempo necesario para que en cada sol, según concentración, comience el proceso de gelación. Este proceso se determina por el

aumento apreciable de la viscosidad. Para cada una de las concentraciones se observan tiempos de gelación diferentes. El sol correspondiente a la concentración [Bi/Ti: 20/80], inicia su proceso más temprano con respecto a los soles de las demás concentraciones. Esto se debe a la alta concentración del precursor de titanio que promueve los enlaces al interior del sistema transformándolo más rígido. Soles con altas concentraciones del precursor del bismuto tienden a demorar más tiempo para gelar. También se observa la tendencia de los soles a gelar más temprano según aumenta la concentración del tetrabutóxido de titanio (TBT), es decir, para el sistema BTO la concentración del precursor del titanio determina el tiempo de gelificación de los soles. Al aumentar el porcentaje de TBT el tiempo de gelificación disminuye, como se evidencia con las curvas de viscosidad de la figura 3-39 y la tabla 3-18.

Figura 3-39: Curvas de viscosidad de los soles del sistema $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ en sus diferentes concentraciones de los precursores.

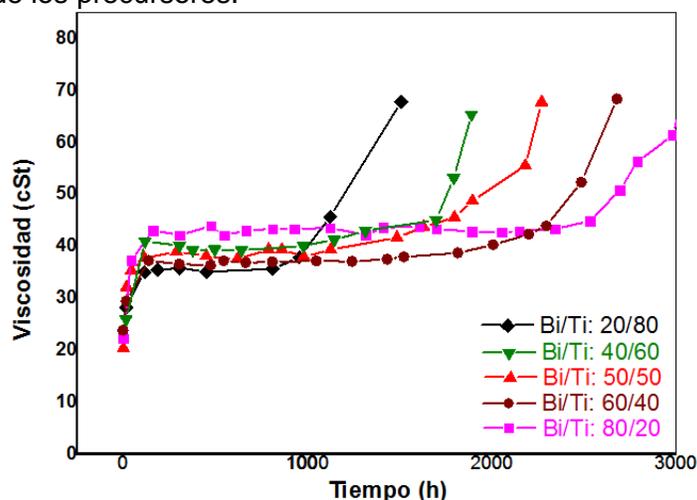
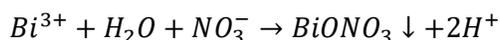


Tabla 3-18: Regiones de viscosidad de los soles sistema BTO

Concentración Bi/Ti	Región 1		Región 2		Región 3	
	Tiempo (h)	η (cSt)	Tiempo (h)	η (cSt)	Tiempo (h)	η (cSt)
20/80	0 – 120	28 – 35	120 - 1000	35 – 37	> 1000	> 68
40/60	0 – 120	26 – 40	120 - 1100	40 – 42	> 1100	> 65
50/50	0 – 114	20 – 37	114 - 1300	37 – 39	> 1300	> 68
60/40	0 - 137	23 - 36	137 - 1800	36 – 38	> 1800	>68
80/20	0 - 160	22 - 43	160 - 2500	43 – 45	> 2500	> 87

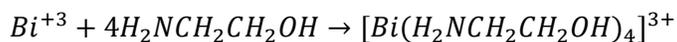
3.2.1..2 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier – FTIR

La solución BTO fue preparada mezclando nitrato de bismuto $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3]$ y tetrabutóxido de titanio $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4]$ o TBT en presencia de ácido acético $[\text{CH}_3\text{COOH}]$. En la solución el TBT reacciona fácilmente con el ácido acético para producir el compuesto $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_{4-x}(\text{CH}_3\text{COO})_x$ que tiene una baja tasa de hidrólisis en una solución fuertemente ácida, pero el Bi^{3+} reacciona fácilmente para producir un precipitado BiONO_3 de color blanco:



Por lo tanto, el líquido es inestable y se descompone en pocas horas. Se adicionó etanolamina $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}]$ para ajustar el valor del pH a 4 y para prevenir la hidrólisis del $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

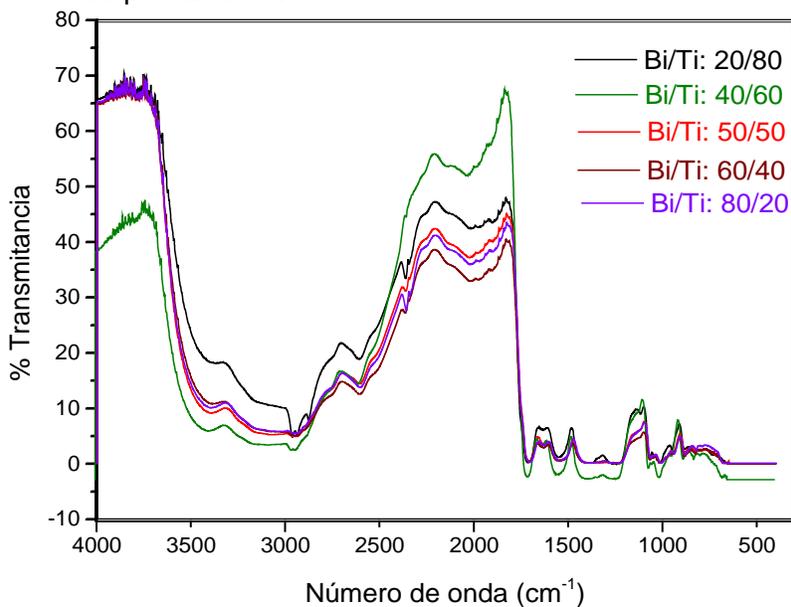
La figura 3-40 muestra los resultados, por espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier, de las reacciones presentes en cada uno de los soles estudiados. Según esta gráfica la existencia de picos a 1300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} corresponden a enlaces N—O correspondientes a las vibraciones de tensión y flexión, respectivamente. A 820 cm^{-1} corresponde al enlace Bi—O. El pico debido a las vibraciones de flexión del grupo NH_2 se ubica en 1600 cm^{-1} , y se traslapa con las vibraciones del grupo C=O a 1700 cm^{-1} , debido al efecto del electrón. El pico que aparece a 650 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de tensión de los enlaces Bi—N. El compuesto alcalino es un efectivo agente acomplejante del bismuto. El $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ reacciona con la etanolamina para producir un complejo de bismuto:



El complejo de bismuto es muy estable, previniendo la hidrólisis del Bi^{3+} . El tetrabutóxido de titanio $(\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4)$ hidroliza con el agua presente en la solución y polimeriza a una estructura tridimensional. Como el Ti es un ion con valencia 4 y número de coordinación 6, esto permite la formación de un compuesto estable. El compuesto $[\text{Bi}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4]^{3+}$ se combina con Ti^{4+} para formar un complejo coordinado, que se distribuye de manera uniforme en la solución [170].

La banda a 940 cm^{-1} puede corresponder al enlace (Ti—O) y la que está ubicada a 952 cm^{-1} al butanol generado por la hidrólisis del $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ [20].

Figura 3-40: Curvas de FTIR de los soles del sistema BTO en sus diferentes concentraciones de los precursores.

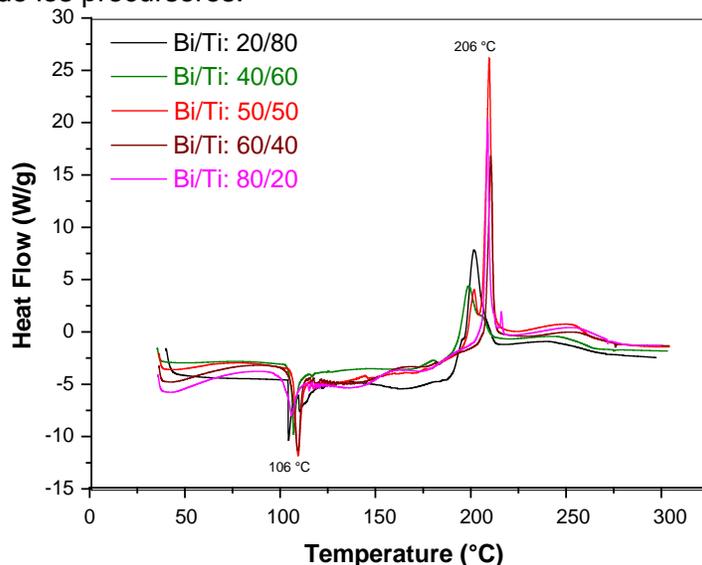


3.2.1.3 Calorimetría diferencial de barrido - DSC

En la figura 3-41, se muestran las gráficas correspondientes a la caracterización mediante la técnica DSC de los soles del sistema BTO en sus cinco concentraciones de estudio.

Con relación a la figura 3-41, se aprecia un pico por debajo de $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ relacionado con la remoción de residuos volátiles de agua, ácido acético y etanolamina, asociado a un débil pico endotérmico alrededor de $106\text{ }^{\circ}\text{C}$. El pico exotérmico presente alrededor de $205\text{ }^{\circ}\text{C}$ se debe muy probablemente a la descomposición química de materia orgánica y todo tipo de materiales, excepto metales, causada por el calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno.

Figura 3-41: Curvas de DSC de los soles del sistema BTO en sus diferentes concentraciones de los precursores.



3.2.2 Recubrimientos

En esta sección se indican los resultados obtenidos al evaluar las propiedades de los recubrimientos conformados a partir de los soles precursores mediante la técnica spin-coating, en monocapas y bicapas a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm.

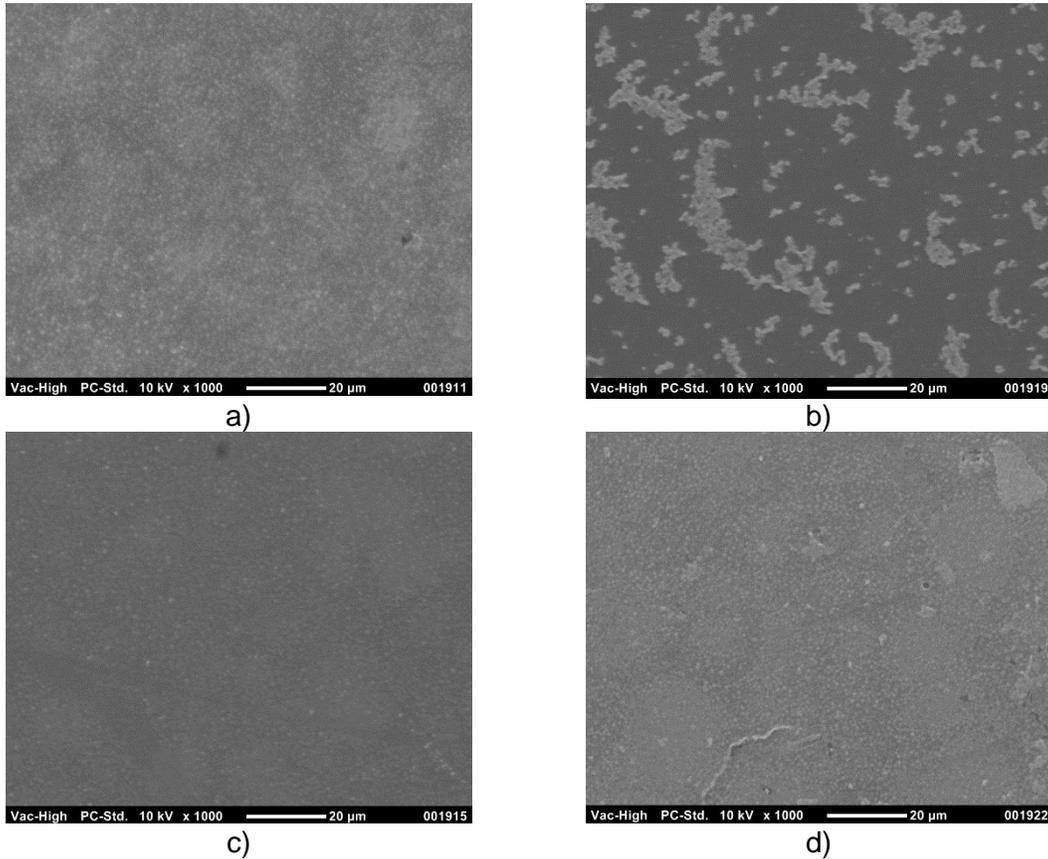
3.2.2.1 Caracterización superficial

- **Microscopía electrónica de barrido**

En las figuras 3-42, 3-43 y 3-44 se muestran las micrografías obtenidas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos del sistema BTO en función de la concentración de los precursores, el número de capas depositadas sobre el sustrato y la velocidad de conformado por spin-coating. Todas las micrografías están a 1000x para facilitar el análisis comparativo de las características superficiales de los recubrimientos.

Las características topográficas de recubrimientos [Bi/Ti: 20/80] se observan en la figura 3-42. La imagen a) corresponde a la superficie de una monocapa obtenida a una velocidad de centrifugado de 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm, y d) bicapa a 4000 rpm.

Figura 3-42: Micrografías SEM, a 1000x, de recubrimientos [Bi/Ti: 20/80] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.

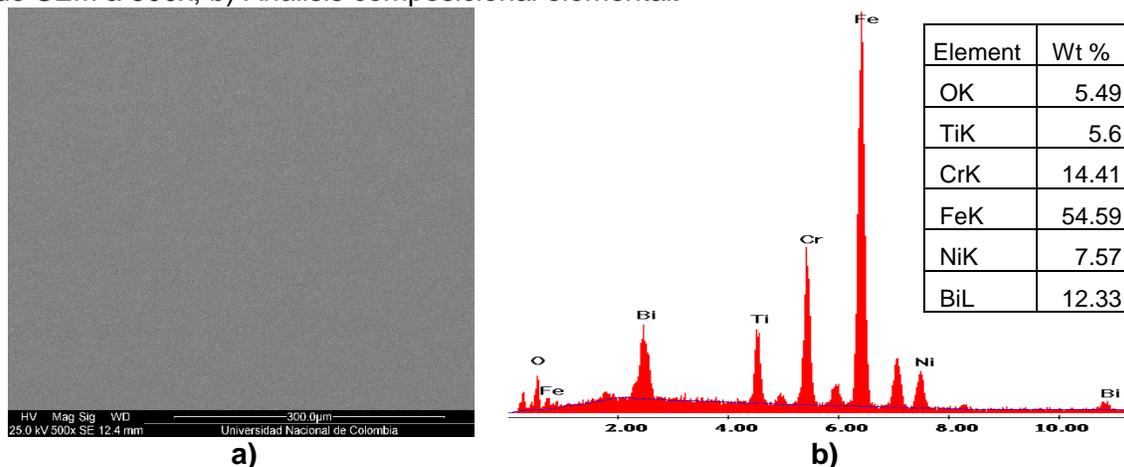


En la imagen 3-42 a) se observa que la superficie del recubrimiento es homogénea (zona oscura) con crecimiento de óxidos de Bi-Ti (zonas blancas), como se corrobora más adelante con las análisis composicionales. En la imagen 3-42 b) que corresponde a la micrografía de la bicapa a 1500 rpm, se evidencia la película (zona oscura) con aglomeración de óxidos en algunas regiones. Continuando con el análisis y observando las imágenes 3-42 c) y d) se puede concluir que a velocidades de centrifugado de 4000 rpm se mejora, sustancialmente, la topografía de los recubrimientos BTO. En todos los recubrimientos se exhibe el crecimiento de óxidos superficiales.

La figura 3-43 presenta la morfología y el correspondiente análisis químico elemental de un recubrimiento en bicapa obtenido a una velocidad de centrifugado de 4000 rpm y composición [Bi/Ti: 20/80]. En el análisis químico se evidencian elementos como Ti, Bi y O,

que corresponden a la película. También se manifiestan elementos como: Cr, Fe y Ni componentes del sustrato 316L.

Figura 3-43: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 20/80], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 500x; b) Análisis composicional elemental.



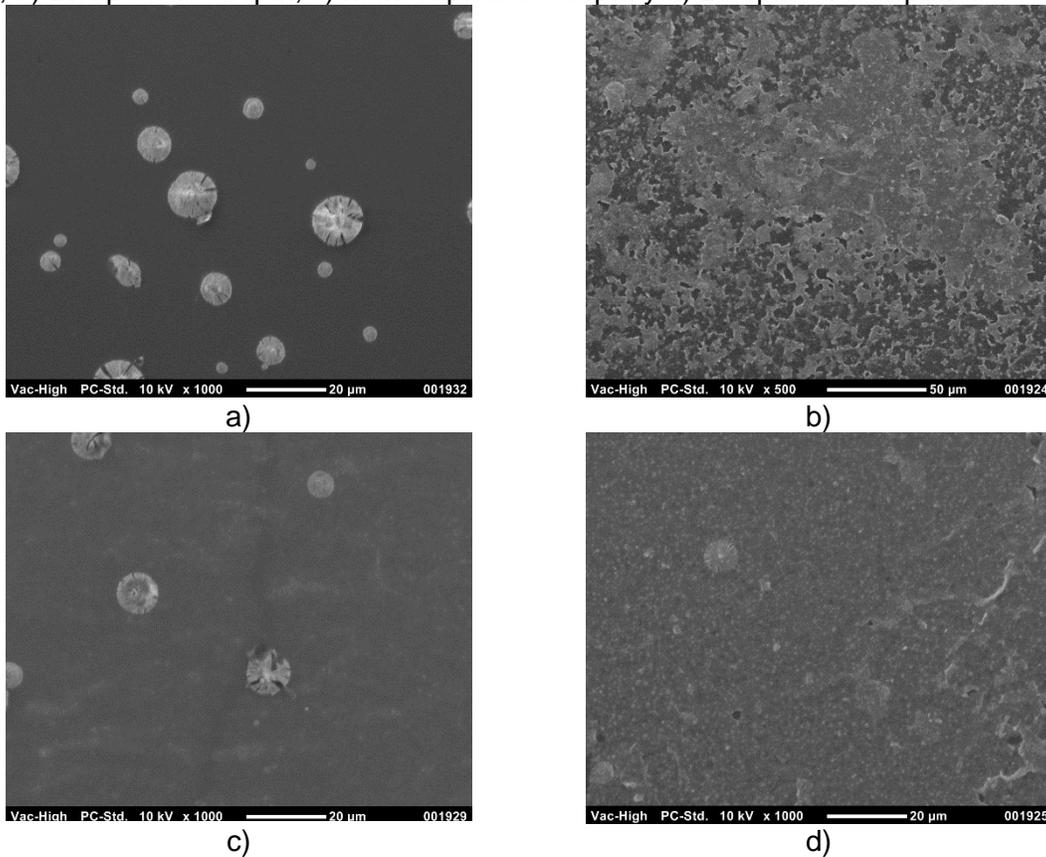
En las micrografías de la figura 3-44, se presentan las características superficiales de los recubrimientos en monocapa y bicapa, obtenidos a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm, para el sistema [Bi/Ti: 40/60]. Para el caso de la monocapa a 1500 rpm, imagen a); se observa una región oscura correspondiente a la película BTO, bastante homogénea, y sobre ella se evidencia el crecimiento en forma circular y con diferentes diámetros de óxidos de bismuto, como se demostrará en la figura 3-55 con el análisis químico composicional.

Al aplicar una nueva capa de recubrimiento a la misma velocidad de 1500 rpm se observa el crecimiento de mayor cantidad de óxidos, figura 3-44, b), con gradientes superficiales de concentración de los mismos. Esto permite inferir un aumento de la rugosidad de las películas al aumentar la irregularidad superficial, como se corroborará en la siguiente sección con la caracterización superficial de los recubrimientos mediante la técnica de microscopía de fuerza atómica.

La figura 3-44 c), presenta la micrografía SEM para un recubrimiento en monocapa [Bi/Ti: 40/60] obtenido a 4000 rpm. Se evidencian algunas similitudes con la monocapa a 1500 rpm, en cuanto al crecimiento de óxidos en forma circular y en diferentes diámetros. La densidad de esta forma de óxidos disminuye pero surgen nuevos óxidos en formas de

estelas, como consecuencia del proceso de sinterizado. En la imagen micrográfica de la figura d) se muestra una bicapa a 4000 rpm. Al aplicar una nueva película sobre la monocapa se observa un cambio sustancial en la topografía final. La densidad de óxidos circulares disminuye y se homogeniza, relativamente, la superficie. También se observa el surgimiento de algunos poros. Al comparar bicapas a velocidades de 1500 rpm y 4000 rpm, ésta últimas muestran disminución en la rugosidad con respecto a las primeras, debido a la homogeneidad en el crecimiento de los óxidos los cuales se distribuyen uniformemente en la superficie.

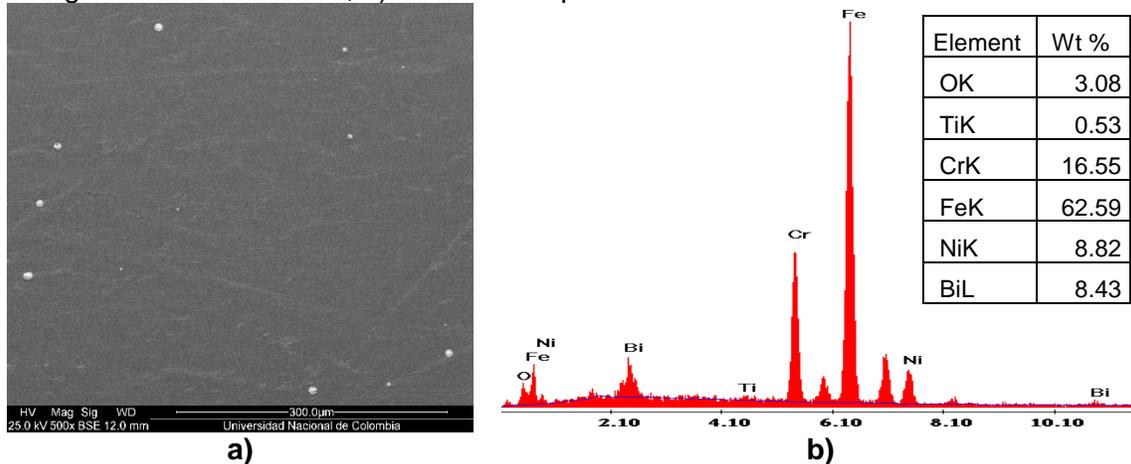
Figura 3-44: Micrografías SEM de recubrimientos Bi/Ti: 40/60 en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm.



En la figura 3-45 se evidencia, mediante análisis químico, la existencia de los elementos Bi y Ti los cuales corresponden a la composición de la película. También se visualizan elementos como Fe, Ni y Cr que corresponden a la composición del sustrato de acero inoxidable 316L.

Solamente se tomó la superficie de un recubrimiento en monocapa a 4000 rpm como muestra representativa para el análisis químico elemental en el que se demuestra la existencia de los elementos Bi-Ti propios de la composición del sol estable del que se conforman los recubrimientos.

Figura 3-45: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 40/60], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 500x; b) Análisis composicional elemental.



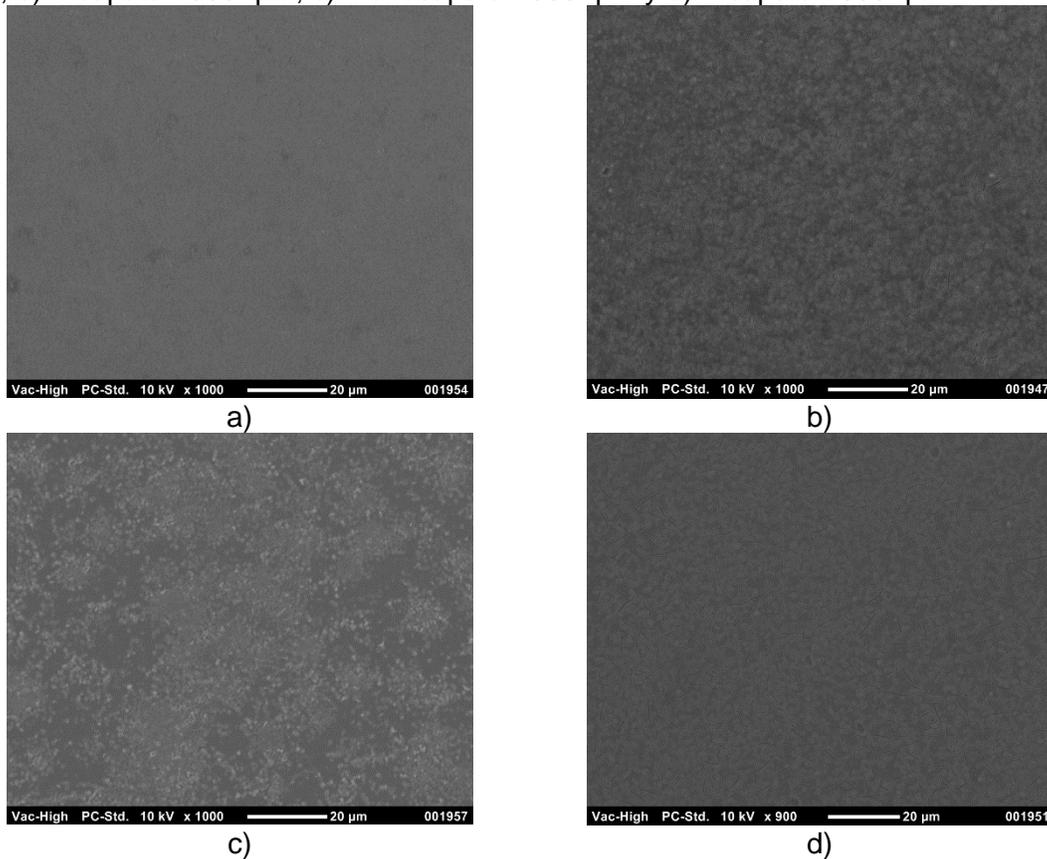
La figura 3-46, muestra las características superficiales de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos de la concentración [Bi/Ti: 50/50] a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm, respectivamente.

Las características topográficas para una monocapa obtenida a 1500 rpm se observa en las micrografías de las figuras 3-47 a) y 3-48 a). La primera es tomada a 1000x y la segunda a 4000x. Se evidencia una topografía homogénea con muy poco crecimiento de óxidos de Bi-Ti. Las irregularidades superficiales no son tan notorias lo cual conlleva a una superficie con poca rugosidad. El espectro de la figura 3-48 b) indica los elementos químicos presentes, tanto en el sustrato como en el recubrimiento, debido al poco espesor de la película. Se evidencia conformación de la película cerámica al encontrarse elementos como Bi y Ti. Los demás elementos como Fe, Ni y Cr hacen referencia a la composición propia del sustrato 316L

Las micrografías relacionadas con las figuras 3-46 a) y 3-50 a) corresponden a la caracterización topográfica de una bicapa [Bi/Ti: 50/50] a 1500 rpm, tomadas a 1000x y 2000x, respectivamente. Los resultados superficiales presentan irregularidades como:

crecimiento de óxidos de Bi-Ti y, surgimiento de grietas debido a la diferencia en los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y el recubrimiento causado por el aumento de espesor de película.

Figura 3-46: Micrografías SEM de recubrimientos Bi/Ti: 50/50 en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm



En la figura 3-47, b) se muestra el espectro químico de los elementos presentes en la película y el sustrato. Se evidencia el crecimiento de los picos para el Ti y el Bi comparados con la altura de los propios de la monocapa los cuales se pueden relacionarse con el aumento del espesor final del recubrimiento al adicionar una nueva capa. También se señalan los elementos presentes en el sustrato de acero 316L como son: Fe, Cr, Ni.

Las figuras 3-49 a) y 3-50 a) exhiben la topografía de un recubrimiento [Bi/Ti: 50/50] en monocapa, obtenido con una velocidad de centrifugado de 4000 rpm, a 2000x y 4000x, respectivamente. Se observa una superficie muy regular con poco crecimiento de óxidos sin presencia de poros o grietas.

Figura 3-47: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Monocapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.

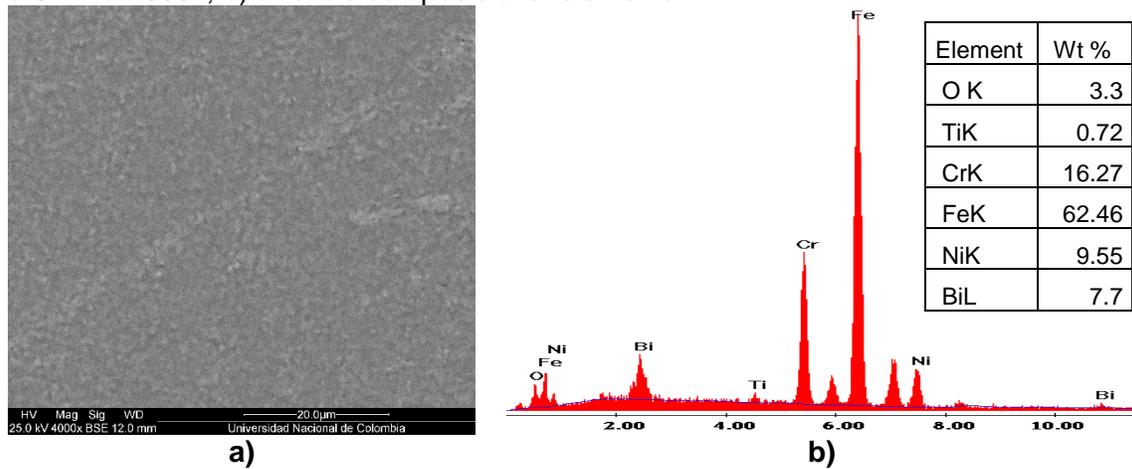
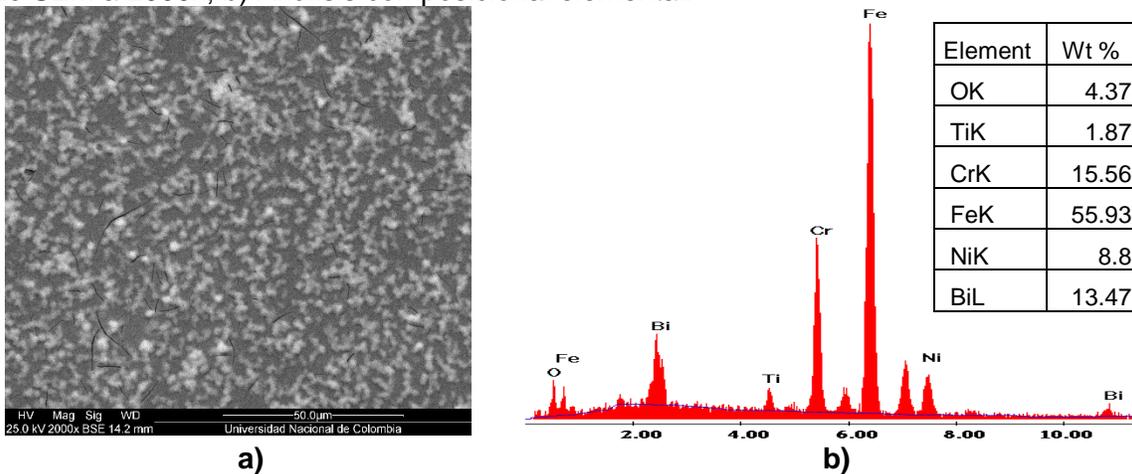


Figura 3-48: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.

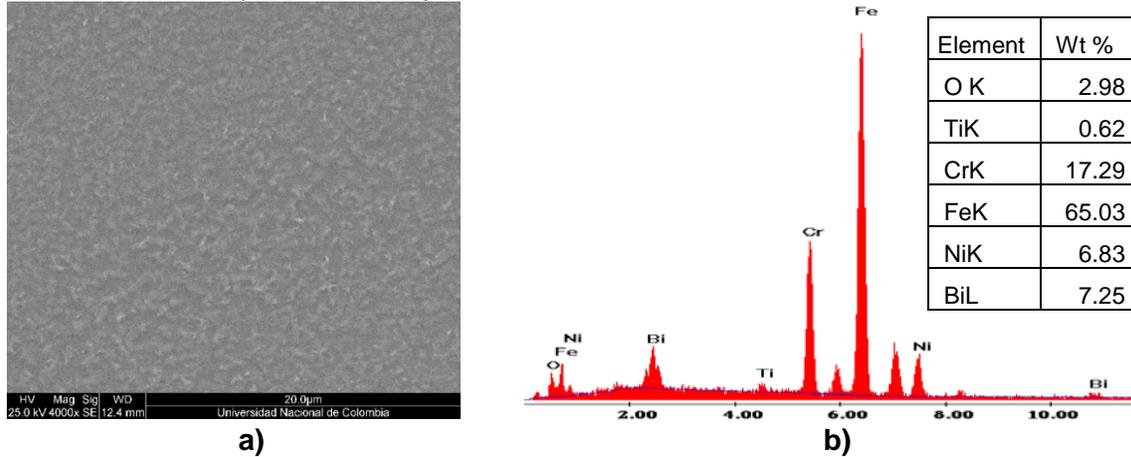


El análisis composicional se muestra en la figura 3-50 b). Como en los casos anteriores se evidencia la presencia de los elementos constitutivos de la película, es decir, se observa la presencia de Ti, Bi y O elemental. También se indican elementos como Fe, Ni y Cr, también O, que pertenecen al sustrato sobre el cual se han conformado los recubrimientos.

Los detalles topográficos para el recubrimiento en bicapa obtenido a 4000 rpm del sol con composición [Bi/Ti: 50/50] se presentan en las figuras 3-50 d) y 3-51 a). Estas micrografías se han tomado a magnificaciones de 1000x y 4000x, respectivamente. Se evidencia una superficie bastante agrietada como consecuencia de las diferencias entre los coeficientes

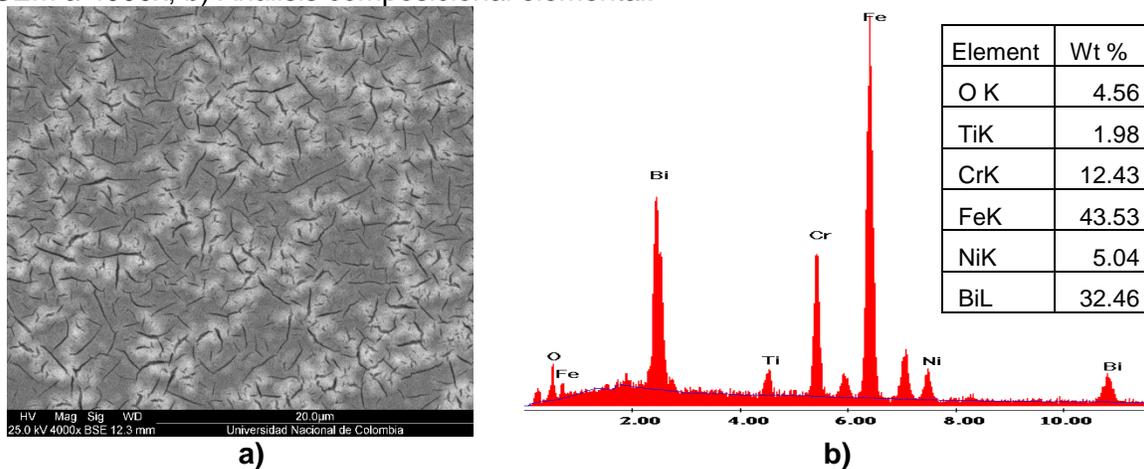
de dilatación térmica del sustrato y el recubrimiento. El agrietamiento también se ve influenciado por el espesor de la película.

Figura 3-49: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.



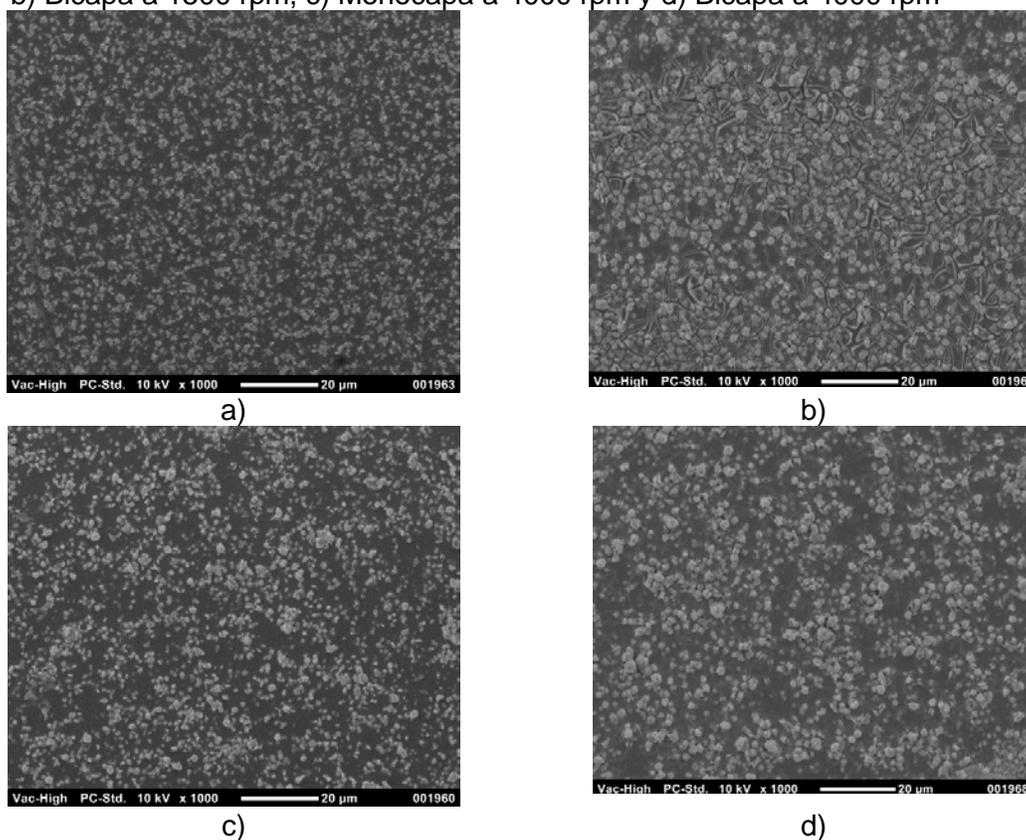
En la figura 3-50 b) se muestra el espectro obtenido del análisis químico. Al comparar el espectro de la monocapa, figura 3-49 b), y la bicapa, figura 3-50 b), se observa un cambio en la intensidad de los picos para los elementos Bi y Ti. Esto permite inferir que el espesor de la bicapa es mayor que el de la monocapa, como se corrobora en la sección de espesores de película. Puesto que se ha mencionado anteriormente, los elementos Fe, Cr, Ni y O corresponden al sustrato.

Figura 3-50: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 50/50], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.



Las micrografías que permiten evaluar las características superficiales de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos de la concentración [Bi/Ti: 60/40] se presentan en la figura 3-51. La figura a) corresponde a una monocapa conformada a 1500 rpm, la b) a una bicapa a 1500 rpm, c) a una monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm. Todas las micrografías fueron tomadas a 1000x. En general, se observan superficies con alto crecimiento superficial de óxidos, pero no se evidencia el efecto de las velocidades de centrifugado en el tamaño o cantidad de óxidos formados después del proceso de sinterizado. A esta magnificación, las monocapas a 1500 rpm y 4000 rpm no presentan agrietamientos ni porosidades, igual resultado ofrece la bicapa a 4000 rpm. Para las bicapas a 1500 rpm se revela el surgimiento de agrietamientos, evidenciados en la figura 3-51 b).

Figura 3-51: Micrografías SEM de recubrimientos [Bi/Ti: 60/40] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm

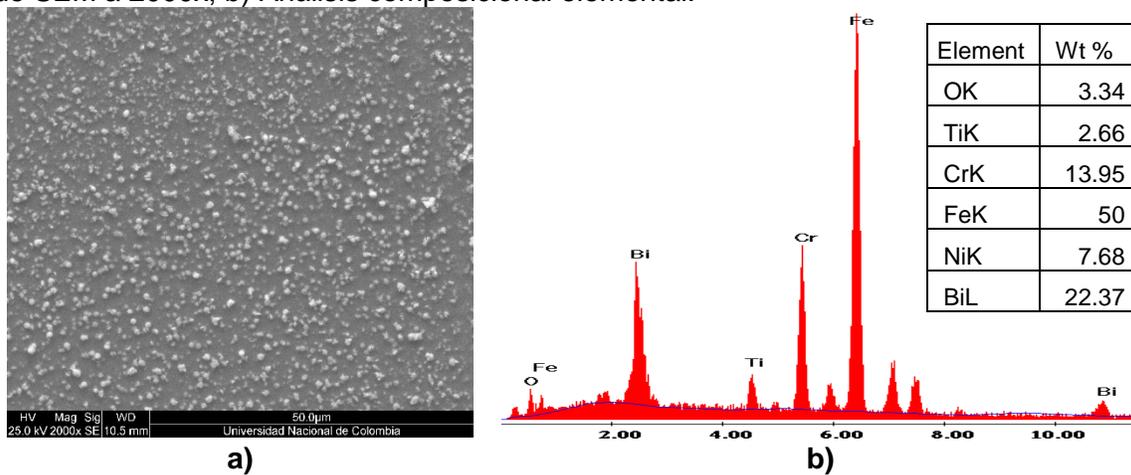


En la figura 3-52 a), la micrografía SEM a 2000x, detalla un recubrimiento [Bi/Ti: 40/60] en monocapa obtenido a 1500 rpm. Se demuestra que este tipo de recubrimiento no presenta porosidades o agrietamientos, lo cual permite afirmar que las temperaturas y tiempos de

densificado fueron los óptimos para este tipo de recubrimientos, al existir una sinergia entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y la película depositada sobre él.

En la figura 3-52 b) se observa el espectro, por energías, de los elementos químicos presentes en la película y el sustrato. La presencia de elementos como Bi, Ti y O soportan la existencia de la película del sistema BTO. Como se ha mencionado anteriormente, Cr, Fe y Ni corresponden a los elementos presentes en el sustrato de acero inoxidable.

Figura 3-52: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Monocapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.



Con respecto a la micrografía que muestra la topografía superficial para un recubrimiento en monocapa obtenida del sistema [Bi/Ti: 60/40] a una velocidad de 4000 rpm, figura 3-53 a), se puede observar el crecimiento de óxidos de Bi que corresponde a los puntos blancos. Adicionalmente, se puede afirmar que la película presenta un buen sellado debido a la inexistencia de poros o grietas. En la figura 3-53 b) se aprecia el resultado del análisis químico, en donde se evidencia la existencia de la película del sistema BTO sobre el sustrato 316L.

En la figura 3-53 a) se observan los detalles, a 2000x, en la micrografía superficial del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40] obtenido en bicapa a velocidad de centrifugado de 1500 rpm. Se evidencia el crecimiento irregular de óxidos de Bi y el crecimiento de grietas sobre la película BTO que surgen en el proceso de sinterizado. Este resultado permite inferir que en películas más gruesas, el coeficiente de dilatación cambia sustancialmente con respecto a recubrimientos de menor espesor.

El correspondiente análisis químico elemental para una bicapa a 1500 rpm, se indica en la figura 3-54 b). Se evidencia la existencia de los elementos propios de la película y el sustrato como Bi, Ti y O, y Fe, Cr y Ni, respectivamente.

Figura 3-53: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental.

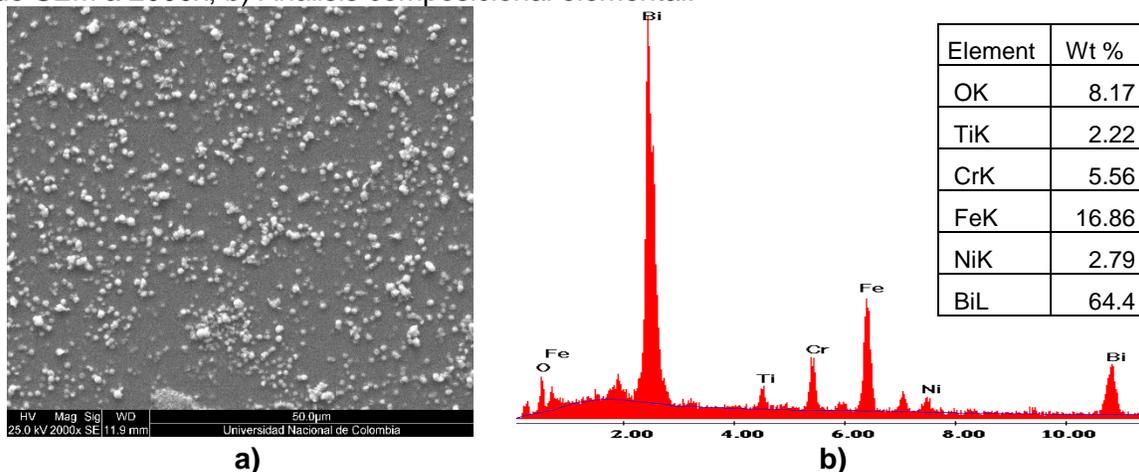
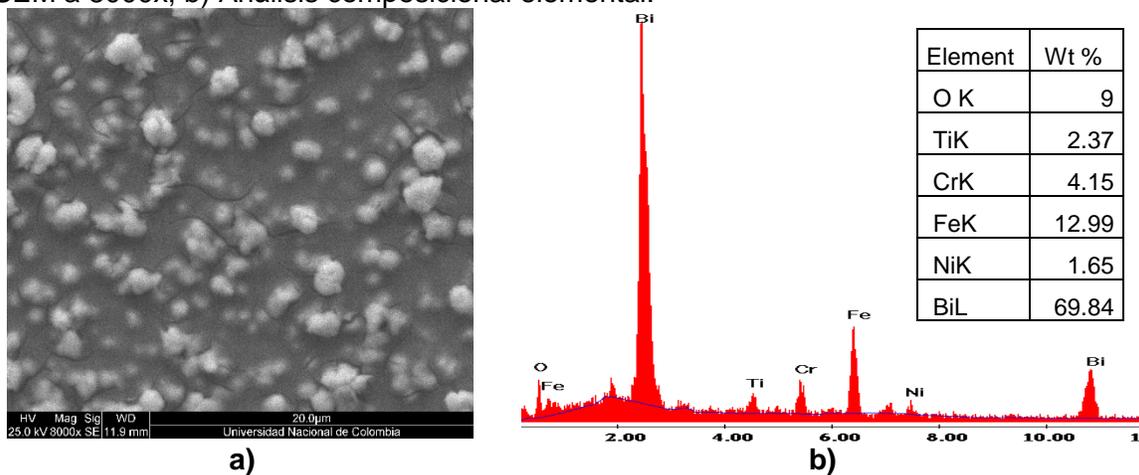


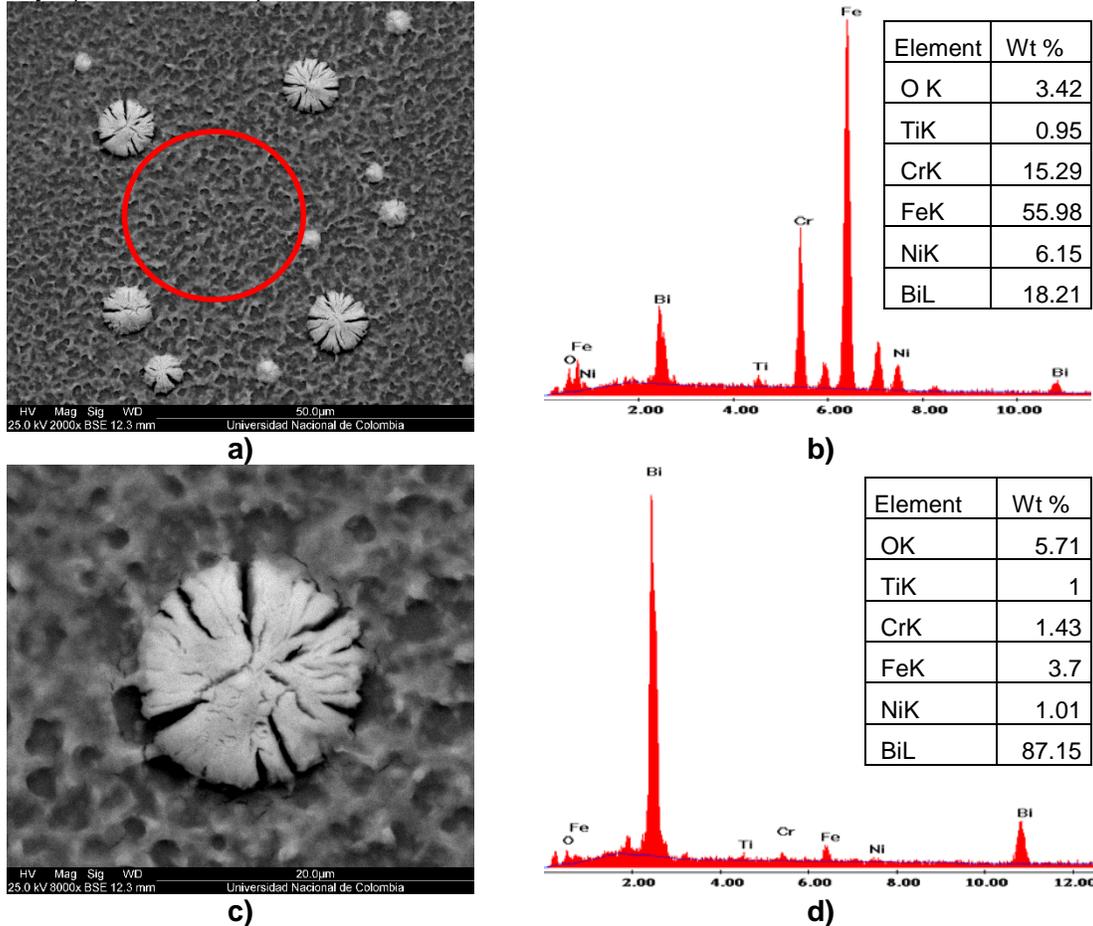
Figura 3-54: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 8000x; b) Análisis composicional elemental.



Los detalles de la topografía para un recubrimiento en bicapa obtenido de la concentración [Bi/Ti: 60/40] a 4000 rpm se muestra en la figura 3-55 a) y c). El análisis se centra en caracterizar la superficie de la película y el grano de óxido presente sobre ella. En cuanto al recubrimiento se puede observar una superficie con rugosidad homogénea. No se evidencia la existencia de poros o grietas, según la zona demarcada con el círculo rojo, en la micrografía tomada a 2000 x, figura 3-55 a). En la parte b) se presenta el correspondiente análisis químico elemental. Elementos como Bi, Ti y O, dan cuenta de la existencia de un

recubrimiento BTO. Lo demás elementos como Fe, Cr, Ni y O corresponden a la composición del sustrato.

Figura 3-55: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], Bicapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 2000x; b) Análisis composicional elemental; c) micrografía de SEM a 8000x del grano y d) Análisis composicional

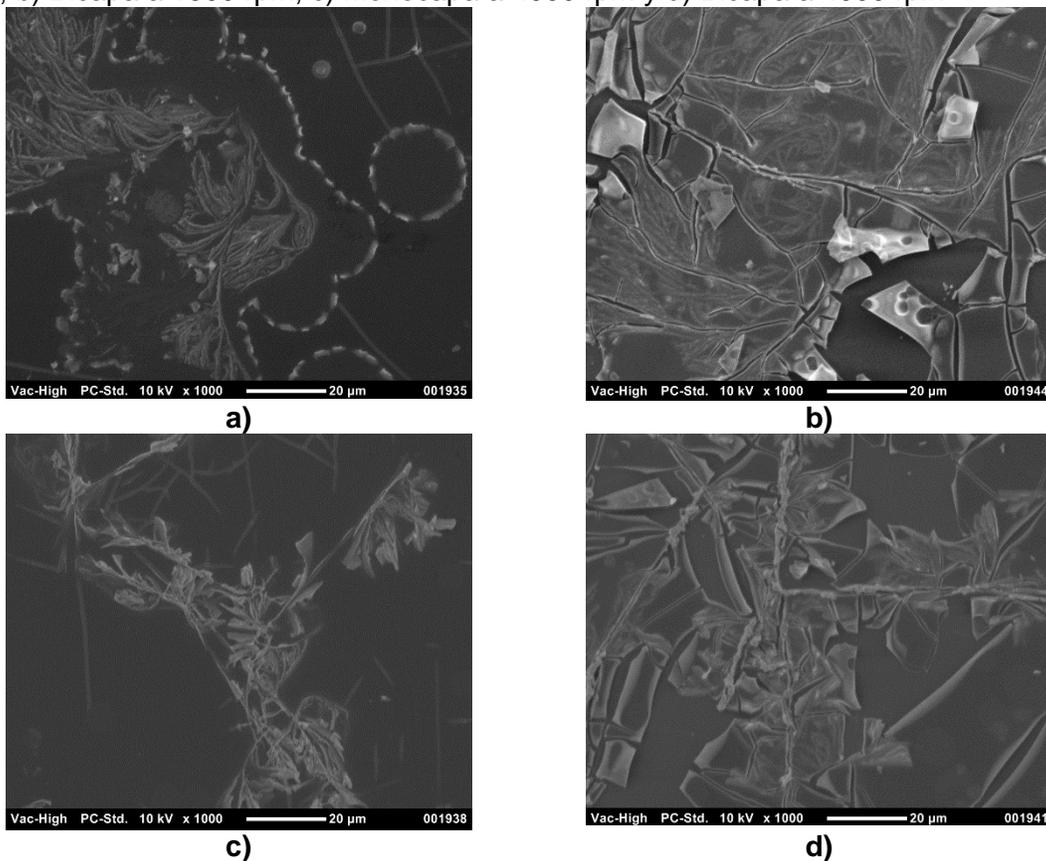


En la figura 3-55 c) y d), se muestran los resultados de la caracterización del grano de óxido presente en la superficie del recubrimiento BTO en bicapa. En la morfología se observa que el óxido está incrustado en la película, ha crecido en forma circular- regular y presenta agrietamiento tanto en el grano de óxido como en la zona de la película donde se encuentra incrustado. El análisis químico composicional demuestra que se trata de un óxido de bismuto.

La caracterización superficial de los recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos de la concentración [Bi/Ti: 80/20] a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm se

presentan en la figura 3-56. En general, no se observa en las películas la conformación de óxidos de bismuto en forma de grano, como se ha descrito para los demás recubrimientos del sistema BTO. Se evidencia el crecimiento de ramificaciones, comportamiento propio de las sales de bismuto. Adicionalmente, los recubrimientos en monocapa, independientemente de la velocidad de centrifugado, presentan agrietamiento debido al desacoplamiento de los coeficientes de expansión térmica de los recubrimientos y el sustrato.

Figura 3-56: Micrografías SEM de recubrimientos [Bi/Ti: 80/20] en: a) Monocapa a 1500 rpm, b) Bicapa a 1500 rpm, c) Monocapa a 4000 rpm y d) Bicapa a 4000 rpm

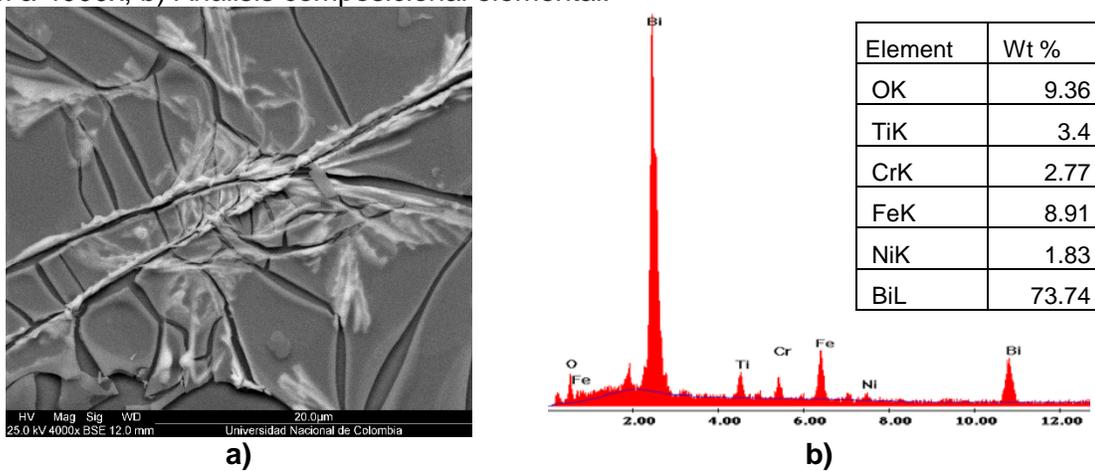


En el caso de las bicapas se presenta, además del agrietamiento, delaminación de la película (figura 3-56 b) y c)). Esto hace inferir que recubrimientos gruesos y con altas concentraciones de nitrato de bismuto no permiten una adecuada adhesión al sustrato de acero 316L debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica. El agrietamiento de las bicapas puede atribuirse al espesor crítico de las películas. Al alcanzar

el espesor crítico, el recubrimiento no puede relajar las tensiones originadas en el proceso de secado y consolidado térmico produciendo la rotura de la capa.

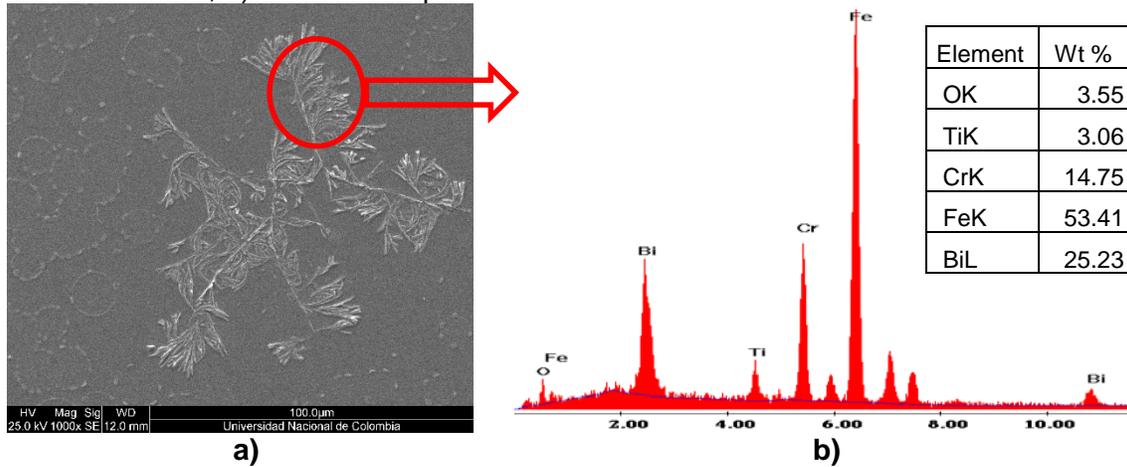
En las figuras 3-57 y 3-58, se presentan algunos detalles de los recubrimientos y su correspondiente análisis químico elemental. Se eligieron como recubrimientos representativos de la concentración [Bi/Ti: 80/20] una bicapa a 1500 rpm y una monocapa a 4000 rpm, respectivamente. La micrografía de la bicapa fue tomada a 4000x (figura 3-60 a)) se observa un agrietamiento de tipo frágil característico de los materiales cerámicos. En la parte b) se indica el espectro de los elementos presentes en la película. Se evidencia un pico muy pronunciado para el Bi y un pico pequeño del elemento Ti, comportamiento relacionado con la alta concentración de nitrato de bismuto y baja concentración de tetrabutóxido de titanio en la síntesis del sol del cual se obtuvo la película.

Figura 3-57: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 80/20], Bicapa a 1500 rpm. a) Micrografía de SEM a 4000x; b) Análisis composicional elemental.



En la figura 3-58, se detalla un recubrimiento en monocapa obtenido a una velocidad de centrifugado de 4000 rpm. Se enfatiza en la caracterización de la ramificación que se observa en la figura a). El análisis químico elemental de la ramificación muestra que su composición está relacionada con el crecimiento de óxidos de los elementos Bi y Ti. Elementos como Fe, Ni y Cr son propios del sustrato.

Figura 3-58: Detalle del recubrimiento [Bi/Ti: 80/20], Monocapa a 4000 rpm. a) Micrografía de SEM a 1000x; b) Análisis composicional elemental de la ramificación.



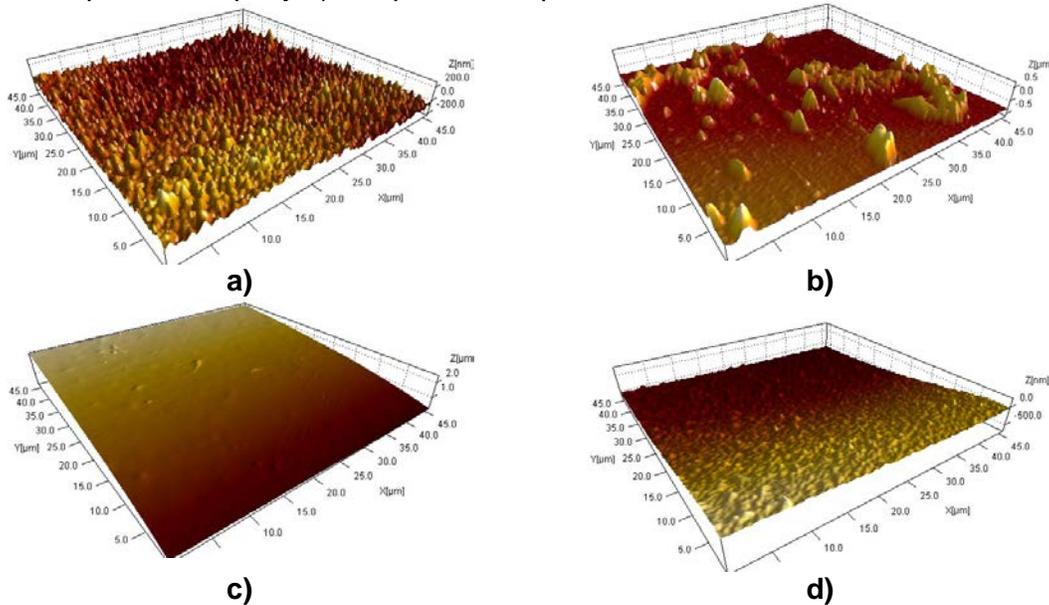
▪ Microscopía de fuerza atómica – AFM

Las figuras 3-59, 3-60, 3-61, 3-62 y 3-63, corresponden a los resultados por AFM de las características superficiales de los recubrimientos de las concentraciones del sistema [Bi/Ti: 20/80], [Bi/Ti: 40/60], [Bi/Ti: 50/50], [Bi/Ti: 60/40] y [Bi/Ti: 80/20], respectivamente. Para facilitar el estudio comparativo, se consideraron áreas representativas de 45 μm x 45 μm . La caracterización se centra en establecer la influencia, en la homogeneidad superficial, de los soles según concentración de los precursores, el número de capas depositadas sobre el sustrato de acero inoxidable 316L y las velocidades de centrifugado empleadas en el proceso de conformado por la técnica de *spin-coating*.

Específicamente, la figura 3-59 presenta las micrografías de AFM para recubrimientos del sistema BTO en concentración de los precursores [Bi/Ti: 20/80], de los cuales se conformaron recubrimientos en monocapa y bicapa, variando las velocidades de centrifugado en 1500 rpm y 4000 rpm. Al comparar los comportamientos superficiales de las películas y el sustrato (figura 3-9) se observa una variación considerable en la topografía y, por tanto, en los valores de rugosidad. A una velocidad de 1500 rpm la monocapa como la bicapa presentan superficies irregulares con alto grado de rugosidad, debido al crecimiento de óxidos de bismuto, como se evidenció en el análisis EDS-SEM. Para una velocidad de 4000 rpm los recubrimientos, en especial la monocapa, muestran una superficie muy homogénea con baja rugosidad. En la bicapa se evidencia, que al

sobreponer otra película, la rugosidad cambia y como resultado se obtiene una topografía muy regular. Los valores de rugosidad para los diferentes recubrimientos se registran en la Tabla 3-19.

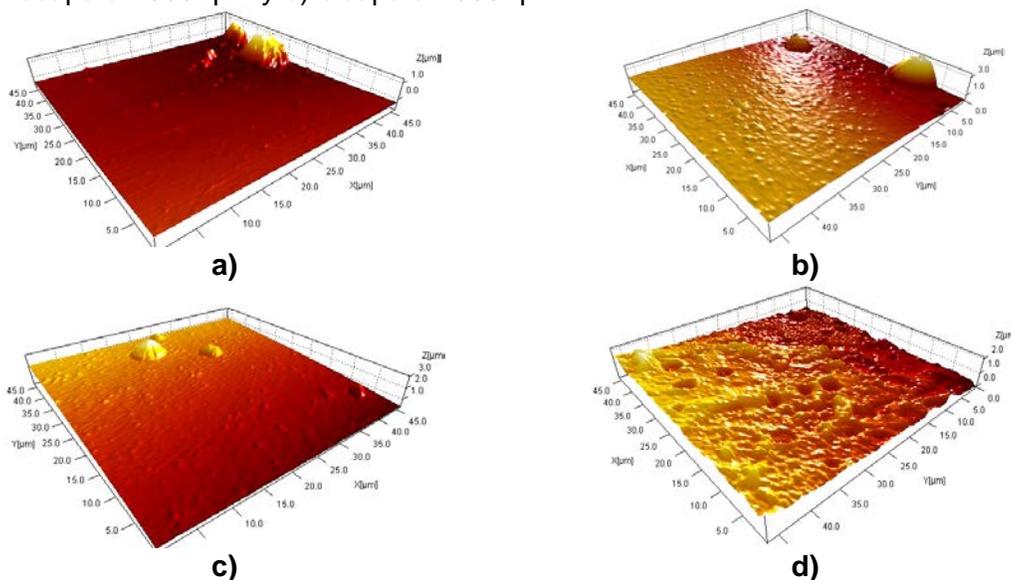
Figura 3-59: Concentración [Bi/Ti: 20/80]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm



En la figura 3-60 se exhibe la topografía, por AFM, de la superficie de los recubrimientos BTO definido como [Bi/Ti: 40/60] según la concentración de los precursores utilizados para la conformación del sol estable y del cual se conformaron los recubrimientos. Para la monocapa y la bicapa obtenidas a 1500 rpm, figura 3-60 a) y b), se evidencian superficies homogéneas con muy pocas irregularidades y baja rugosidad. Se observan algunas incrustaciones de óxidos de bismuto y titanio.

En la película en monocapa conformada a 4000 rpm, figura 3-60 c), se visualiza una superficie con baja rugosidad y algunas incrustaciones de óxidos de bismuto. Al aplicar la bicapa, la rugosidad de la capa cambia como se observa en la figura 3-60 d). Para este sistema se confirma las observaciones de SEM, es decir la inexistencia de poros o grietas en los recubrimientos. Los valores de rugosidad se relacionan en la tabla 3-19

Figura 3-60: Concentración [Bi/Ti: 40/60]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm



En la figura 3-61 se observa las micrografías de AFM para los recubrimientos conformados de la concentración [Bi/Ti: 50/50]. Se observan superficies rugosas con variaciones en su valor como se muestra en la tabla 3-19. De los resultados es posible inferir que la mejor uniformidad superficial se presenta para recubrimientos obtenidos a 4000 rpm. Adicionalmente, se observa que las películas son compactas pues no se evidencia la formación de grietas o poros, corroborando la información obtenida por SEM.

En la figura 3-62 se visualiza la topografía superficial de recubrimientos en monocapa y bicapa, con velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm, del sistema [Bi/Ti: 60/40]. No se evidencia la formación de grietas o poros, lo que corrobora la información obtenida por la técnica SEM. Existen algunas diferencias en los recubrimientos, propias de la morfología superficial, en función del número de capas y las velocidades de centrifugado, en este sentido las bicapas presentan mayor rugosidad que la monocapas. Esta característica se corrobora con los valores de rugosidad determinados para cada película y los cuales se encuentran registrados en la tabla 3-19, en la cual se observa que los valores más altos de rugosidad se determinan, en la concentración [Bi/Ti: 60/40], para la bicapa a 4000 rpm

Figura 3-61: Concentración [Bi/Ti: 50/50]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm

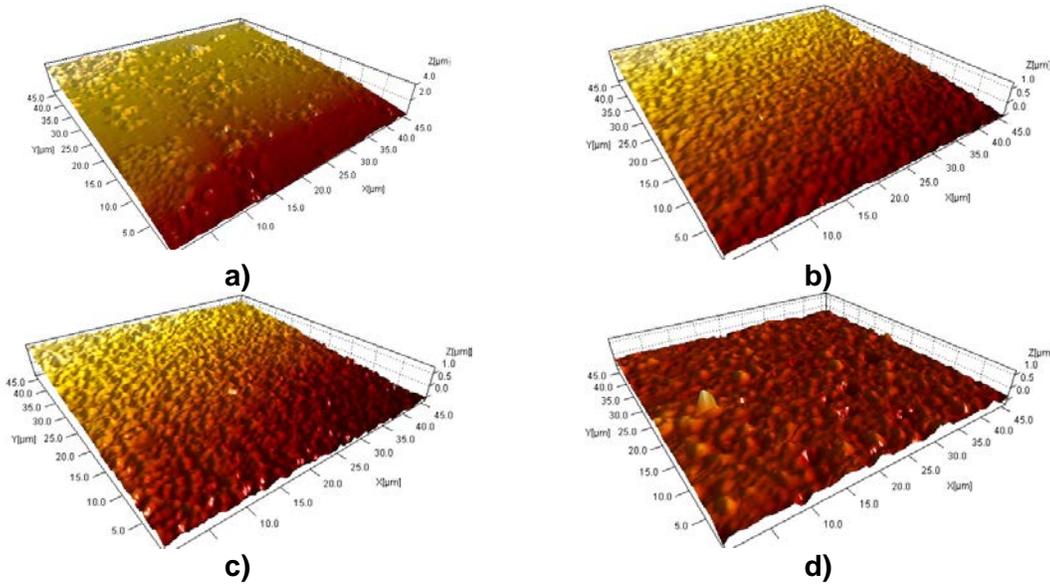
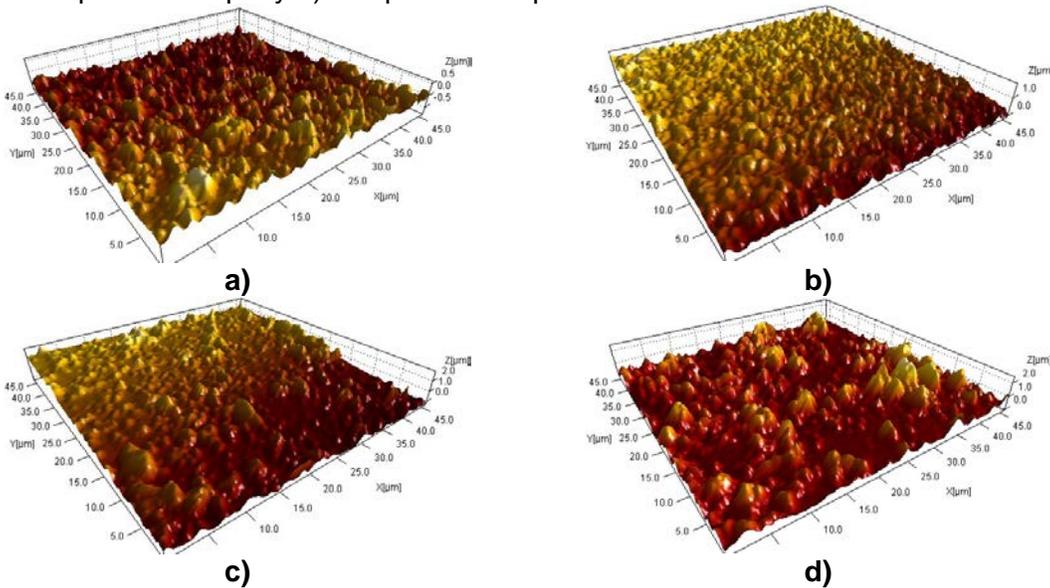


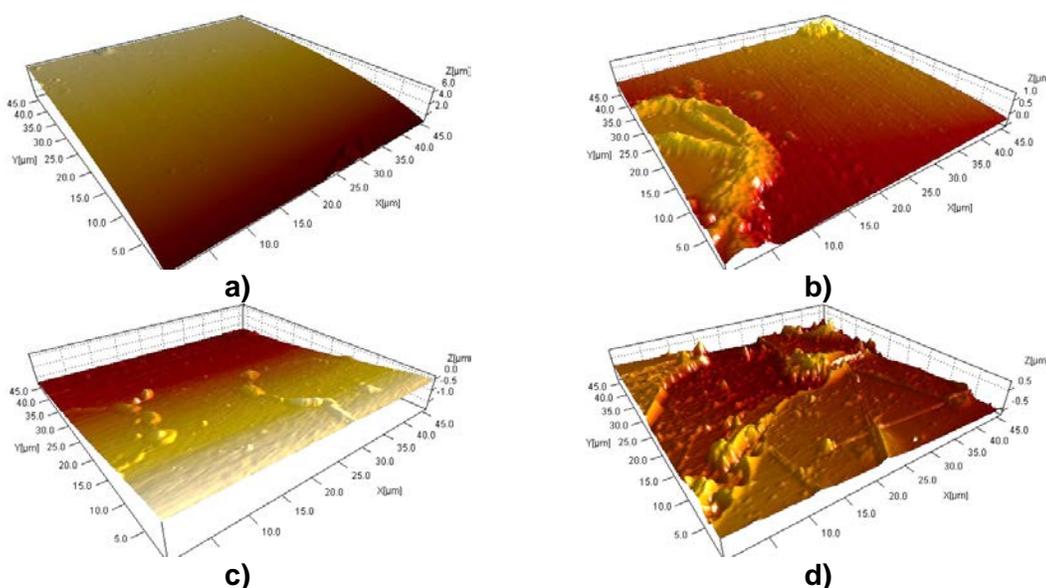
Figura 3-62: Concentración [Bi/Ti: 60/40]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm



Continuando con el análisis, la figura 3-63 presenta las imágenes superficiales por AFM de las películas conformadas a partir del sol estable con concentración de los precursores [Bi/Ti: 80/20]. Se observa que los recubrimientos son los más homogéneos de todas las

concentraciones estudiadas. Las películas presentan superficies bastante lisas y con pocas incrustaciones de óxidos como se evidencia en la figura 3-63 a), b) y c). El menor valor de rugosidad lo demuestra la monocapa obtenida a 1500 rpm. La figura d) corresponde al recubrimiento en bicapa a 4000 rpm, se observan agrietamientos superficiales y bastante irregularidad superficial. Los valores de rugosidad encontrados para los recubrimientos se registran en la tabla 3-19.

Figura 3-63: Concentración [Bi/Ti: 80/20]. a) Monocapa a 1500 rpm, b) bicapa a 1500 rpm, c) monocapa a 4000 rpm y d) bicapa a 4000 rpm



En la tabla 3-19 se indican los valores de rugosidad para los recubrimientos del sistema BTO, en función de la concentración de los precursores, la velocidad de centrifugado y el número de capas.

Tabla 3-19: Valores de rugosidad de las películas BTO por concentración, velocidad de obtención y número de capas

Bi/Ti	Rugosidad (nm)			
	Monocapas		Bicapas	
	1500 rpm	4000 rpm	1500 rpm	4000 rpm
20/80	75,4±3,8	39,9±2,0	110,0±5,5	50,7±2,5
40/60	111,0±5,6	54,3±2,7	104,0±5,2	109,0±5,5
50/50	167,0±8,4	43,6±2,2	26,3±1,3	41,5±2,1
60/40	129,0±6,5	184,0±9,2	114,0±5,7	267±13,4
80/20	35,3±1,8	55,0±2,8	106,0±5,3	128,0±6,4

AlSi 316L=41,5±2,1 nm.

Las gráficas de la figura 3-64 muestran las tendencias en los valores de rugosidad determinados para cada uno de los recubrimientos en función de: 1) la concentración de los precursores con las cuales se sintetizaron los soles, 2) las velocidades de centrifugado seleccionadas en el proceso de conformado por la técnica *spin-coating* y 3) el número de capas aplicadas al sustrato de acero inoxidable 316L.

Con respecto a la figura 3-64 a) se puede afirmar que en los recubrimientos del sistema BTO con concentración [Bi/Ti: 20/80] la rugosidad es mayor para bajas velocidades de centrifugado y, caso contrario, altas velocidades de centrifugado permiten obtener recubrimientos con bajos valores de rugosidad. Esta característica se relaciona con el espesor final de los recubrimientos, en donde se establece que bajas velocidades de centrifugado, en el *spin-coating*, influyen en la conformación de películas con mayor espesor que en el caso de altas velocidades. También se evidencia que la rugosidad de las bicapas es mayor que en las monocapas dependiendo, como se mencionó anteriormente, de las velocidades de conformado de los recubrimientos.

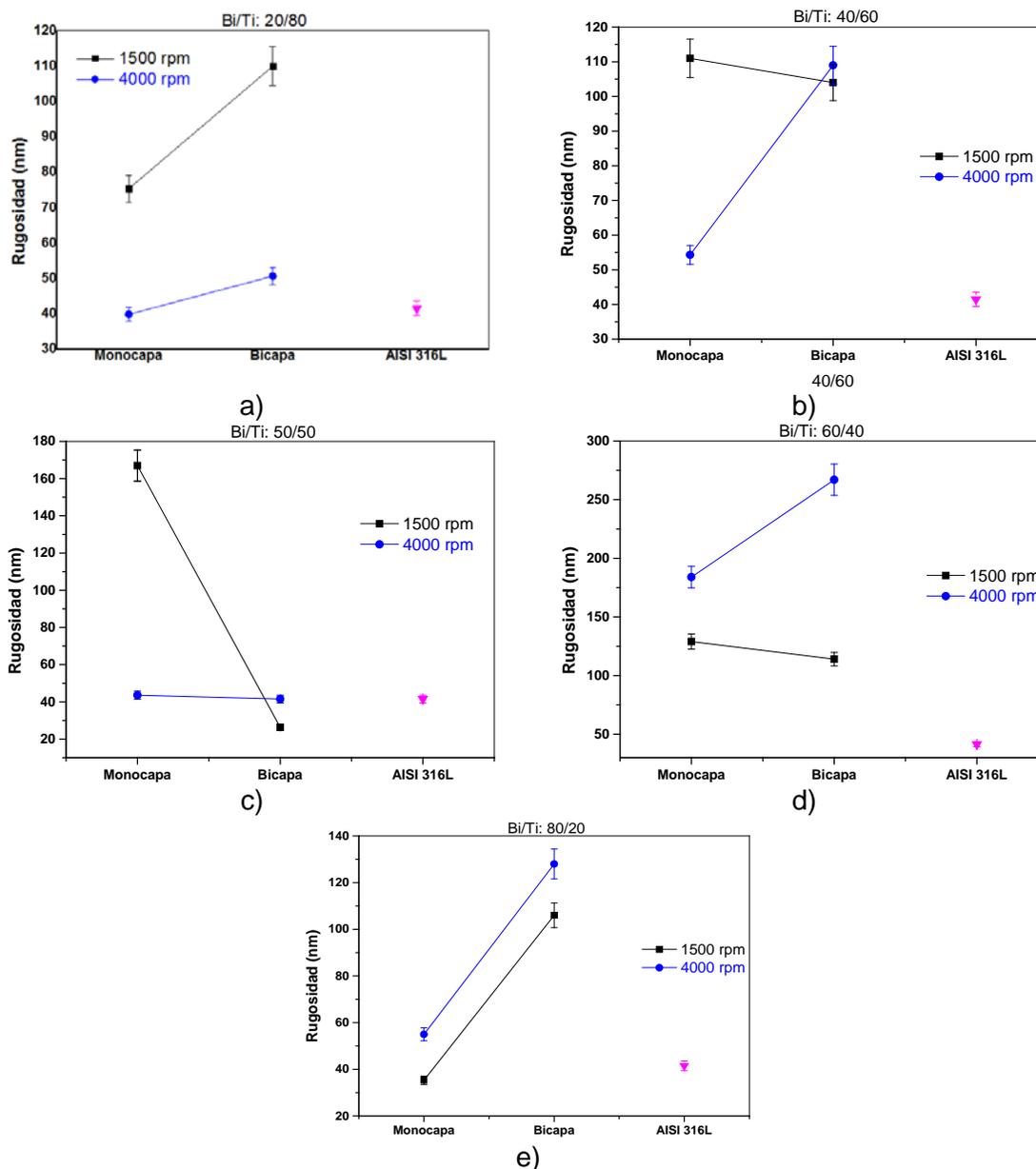
La gráfica b) en la figura 3-64 corresponde a los valores de rugosidad para los recubrimientos en monocapa y bicapa de la concentración [Bi/Ti: 40/60]. Comparando la información de las monocapas se evidencia la tendencia en la cual a bajas velocidades de centrifugado la rugosidad es mayor.

Con respecto a las bicapas no se manifiesta una diferencia apreciable en los valores de rugosidad al relacionarlas con las velocidades de centrifugado, pero al observar la figura 3-67 b) correspondiente a la bicapa a 1500 rpm se evidencia que la superficie es más rugosa que la monocapa a la misma velocidad de centrifugado. También se observan algunas incrustaciones de óxidos alterando el valor final de la rugosidad. La diferencia de rugosidades entre lo observado y lo cuantificado radica en que la rugosidad se estima como un valor del promedio aritmético de los valores absolutos de las alturas $y(x)$ medidas a partir de una línea central. Matemáticamente R_a , definido como $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx$, donde L, es la longitud de muestreo [183]. Analizando los valores de rugosidad para monocapa y bicapa conformadas a 4000 rpm, se observa que la bicapa aumenta su valor de rugosidad con respecto a la monocapa a la misma velocidad. En

términos generales, todas las películas de la concentración [Bi/Ti: 40/60] exhiben valores de rugosidad mayores a los reportados para el sustrato 316L.

Figura 3-64: Gráfica de rugosidad para los recubrimientos BTO.

a) [Bi/Ti: 20/80], b) [Bi/Ti: 40/60], c) [Bi/Ti: 50/50], d) [Bi/Ti: 60/40] y e) [Bi/Ti: 80/20].



Al comparar la gráfica de rugosidad para películas de la concentración [Bi/Ti: 50/50], figura 3-64 c) con las micrográficas respectivas, se concluye que no existe una clara correspondencia de lo cualitativo con lo cuantitativo en este tipo de recubrimientos;

situación que puede explicarse así: a velocidad de 1500 rpm se observa que la superficie de la monocapa es bastante irregular con zonas totalmente llanas y zonas con incrustaciones de óxidos. Esta irregularidad superficial conlleva a valores altos de rugosidad. Como consecuencia de la aplicación de la bicapa, el recubrimiento cubre las zonas llanas y se trata de homogenizar la superficie, pero manteniendo altos valores de rugosidad, lo cual reafirma la tendencia de las bicapas en presentar mayor rugosidad que las monocapas.

Respecto de los valores de rugosidad de las monocapas y bicapas, y comparando la figura 3-64c) con la figura 3-61 c) y d) se evidencia que no existen diferencias significativas entre sus rugosidades. Los resultados obtenidos permiten inferir que altas velocidades de centrifugado conllevan a la producción de recubrimientos más homogéneos y con bajos valores de rugosidad, como se corrobora con las micrografías de AFM.

Para los recubrimientos de la concentración [Bi/Ti: 60/40], la figura 3-64 d) muestra las tendencias de los valores de rugosidad en función del número de capas y la velocidad de centrifugado. Como se describió en el caso de los recubrimientos [Bi/Ti: 50/50], es necesario contrastar los valores de rugosidad con las micrografías de AFM de la figura 3-62. En este sentido se observa un aumento de la rugosidad de las películas a medida que aumenta la concentración de bismuto. También se evidencia que aumenta la cantidad de óxidos de bismuto sobre la superficie de los recubrimientos que conllevan al aumento de la rugosidad. A 4000 rpm en las bicapas se evidencia mayor disparidad en la forma que los óxidos lo que induce un alto valor de rugosidad como se observa en la gráfica d) de la figura 3-64.

En lo concerniente a las películas de la concentración [Bi/Ti: 80/20], según lo muestra la figura 3-64 e), las bicapas muestran un aumento de la rugosidad con respecto a las monocapas independientemente de la velocidad de centrifugado seleccionada en la conformación del recubrimiento. Se evidencia que recubrimientos a 4000 rpm muestran mayor rugosidad que los obtenidos a 1500 rpm, como se corrobora con las micrografías de AFM en la figura 3-63.

En algunos casos se indican valores de rugosidad inferiores a los reportados para el sustrato, como por ejemplo los recubrimientos [Bi/Ti: 80/20] en monocapa a 1500 rpm y

[Bi/Ti: 20/80] en monocapa a 4000 permitiendo inferir que, bajo algunas circunstancias, la aplicación de los recubrimientos homogeniza la superficie del sustrato de las imperfecciones, como huellas de rayado, propias del proceso de pulido metalográfico al cual se sometieron los blancos antes del proceso de conformado de las películas delgadas. Se hace especial referencia en cuanto a la información suministrada para el recubrimiento [Bi/Ti: 80/20], que reafirmando con las imágenes de SEM, figura 3-56 a) presenta cuarteamientos y formación de óxidos en su superficie que no se evidencian en la micrografía por AFM de la figura 3-57 a) debido a la diferencias en el área de análisis seleccionadas en cada caso.

3.2.2..2 Corrosión

▪ Espectroscopía de impedancia electroquímica – EIS

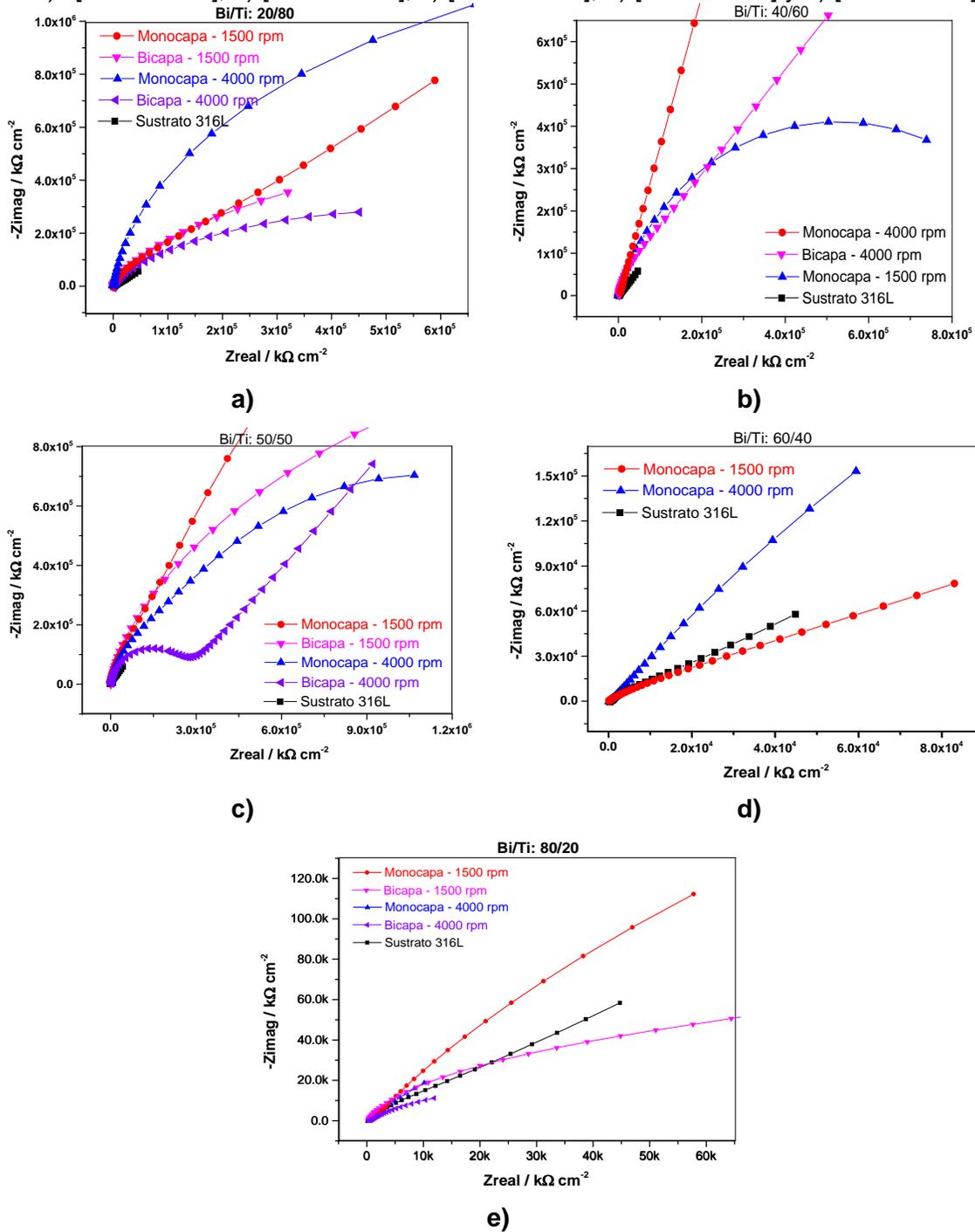
La figura 3-65 muestra los diagramas de Nyquist para los recubrimientos obtenidos de soles estables del sistema BTO en las concentraciones molares [Bi/Ti: 20/80], [Bi/Ti: 40/60], [Bi/Ti: 50/50], [Bi/Ti: 60/40] y [Bi/Ti: 80/20] en función del tipo de recubrimiento: monocapa y bicapa, y la velocidad de centrifugado con la cual fueron obtenidos: 1500 rpm y 4000 rpm. La solución de trabajo empleada fue solución de Ringer, la cual simula las condiciones de los fluidos corporales. Como se mencionó en el estudio con los recubrimientos BSO, el análisis de EIS se centra, principalmente, en los valores de resistencia a la polarización, R_p . Esta es la resistencia que el recubrimiento opone al paso de iones de la solución al sustrato, impidiendo que este se corra. En términos generales cuando un recubrimiento registra un alto valor de resistencia a la polarización se podrá concluir que es buen protector anticorrosivo.

En la figura 3-65 se observa el mismo comportamiento de los diagramas de Nyquist, es decir, todas las gráficas son abiertas. Este tipo de comportamiento demuestra la existencia de altos valores en la resistencia a la polarización y, por tanto, bajas velocidades de corrosión. Los diagramas de Nyquist representados en la figura 3-65 a), corresponden a los comportamientos descritos por los recubrimientos del sistema BTO obtenidos de la concentración [Bi/Ti: 20/80]. La figura presenta los diagramas para los recubrimientos en monocapa y bicapa a velocidad de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm. Se observa un comportamiento abierto, mayor que el registrado para el sustrato. Esto evidencia que las

películas depositadas sobre el sustrato 316L actúan como barrera protectora cuando se encuentran en contacto con la solución de Ringer, dando mayor eficiencia la monocapa a 4000 rpm.

Figura 3-65: Gráficos de Nyquist de los recubrimientos BTO.

b) [Bi/Ti: 20/80], b) [Bi/Ti: 40/60], c) [Bi/Ti: 50/50], d) [Bi/Ti: 60/40] y e) [Bi/Ti: 80/20].



Para los recubrimientos obtenidos del sistema [Bi/Ti: 40/60] en monocapa a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm, las tendencias de los diagramas de Nyquist se indican en la figura 3-65 b). Según los resultados obtenidos, se observa que todas las películas actúan como barrera anticorrosiva en comparación con el sustrato. El recubrimiento con mayor eficiencia está determinado por películas en monocapa a 4000 rpm.

En la figura 3-65 c) se presentan los diagramas de Nyquist de los recubrimientos conformados de la concentración [Bi/Ti: 50/50] en función del número de capas y velocidades de centrifugado. Al comparar los resultados obtenidos para los recubrimientos con el comportamiento del diagrama de Nyquist del sustrato, se evidencia que todos los recubrimientos ofrecen resistencia anticorrosiva. Sin embargo, se destaca la monocapa a 1500 rpm.

El análisis de los diagramas de Nyquist para la concentración [Bi/Ti: 60/40] se indican en la figura 3-65 d). Se observa que el recubrimiento en monocapa a 4000 rpm presentó el mejor resultado, pero no tan eficiente como los recubrimientos de las otras concentraciones. Esto se evidencia al comparar las tendencias de los diagramas de Nyquist de la película y el sustrato.

Los diagramas de Nyquist, figura 3-65 e), para los recubrimientos en [Bi/Ti: 80/20] muestran que las películas soportadas sobre el sustrato de acero de esta concentración no actúan de modo eficiente en protección anticorrosiva. Esto puede explicarse por la delaminación y/o agrietamiento del recubrimiento, como se evidencia en las micrografías de SEM. Las grietas se generan en el proceso de sinterizado de las películas, debido a las diferencias en los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento, generado por la alta concentración de la sal de bismuto.

Estos resultados y su correlación con los valores de resistencia a la polarización registrados en las tablas 3-20 a 3-24, es posible afirmar que existe una relación directa entre la concentración del precursor de titanio y la efectividad anticorrosiva de las películas. También se evidencia el efecto del número de capas y la velocidad de centrifugado, con la

cual se conformaron las películas, dando como resultado un mejor comportamiento como barrera anticorrosiva.

Los comportamientos descritos en la figura 3-65 se modelan con el circuito equivalente de la figura 3-66. Como se mencionó en la sección respectiva, este circuito equivalente se relaciona con un sustrato metálico recubierto con capas de material cerámico. Se compone de los siguientes elementos: R_{sol} , resistencia de la disolución, corresponde a la resistencia que ofrece la solución de trabajo, para este caso solución de Ringer. R_{po} , resistencia a la polarización. C_c , elemento de fase constante del recubrimiento o capa externa porosa. C_{cor} elemento de fase constante que representa la doble capa de Helmholtz. R_{cor} resistencia del recubrimiento cerámico o la capa externa porosa. R_{10} y Y_{o8} corresponden a las características propias del sustrato.

Los valores de cada uno de los parámetros o elementos constitutivos del circuito equivalente según el tipo de recubrimiento estudiado en función del tipo de concentración molar, el número de capas y las velocidades de centrifugado se registran en las tablas 3-20 a 3-24. De la información consignada en estas tablas se establece un valor promedio para la resistencia a la solución de trabajo, en este caso solución de Ringer, de $220,59 \Omega$.

Figura 3-66: Circuito eléctrico equivalente

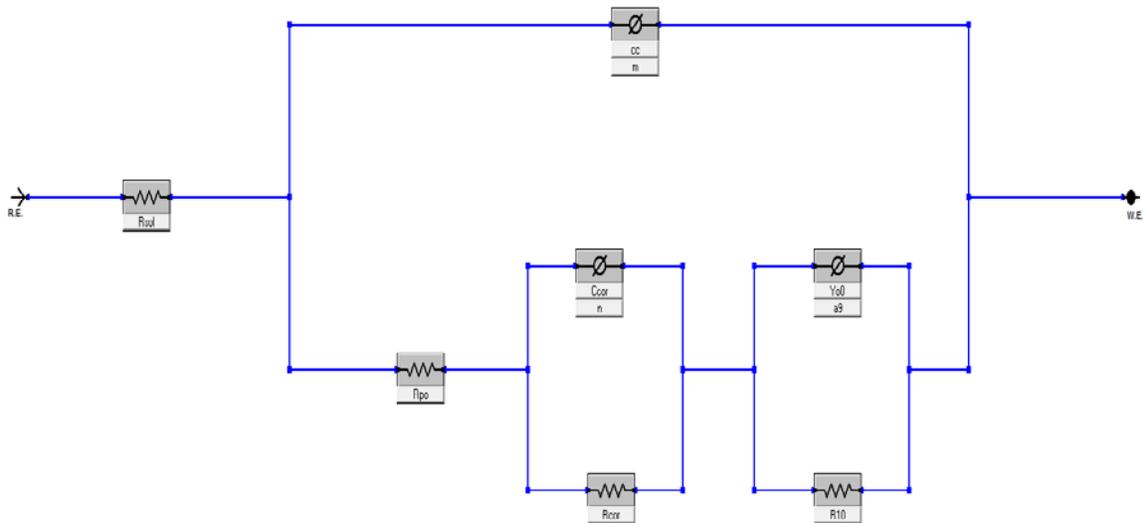


Tabla 3-20: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 20/80].

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rco (Ωcm^2)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	Cc ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	m (10^{-3})	Yo8 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	a9 (10^{-3})	R10 ($\Omega\text{ cm}^2$)
Monocap 1500 rpm	230,9	296,2x10 ³	100,9	740,4x10 ⁻⁹	458,6 x10 ⁻³	325,7x10 ⁻⁹	952,6	1,4x10 ⁻⁶	627,0	60,5x10 ⁶
Monocap 4000 rpm	213,5	319,8x10 ³	134,6	28,56x10 ⁻¹²	254,1 x10 ⁻³	6,989x10 ⁻⁹	955,0	371x10 ⁻⁹	28,3	1,3x10 ⁹
Bicapa 1500 rpm	239,9	35,01x10 ³	760,9	557,2x10 ⁻¹⁵	7,404 x10 ⁻⁶	1,359x10 ⁻⁶	915,0	1,6x10 ⁻⁶	404,3	3,7x10 ⁶
Bicapa 4000 rpm	240,0	126,6x10 ³	414,7	8,109x10 ⁻¹²	59,83 x10 ⁻³	654,9x10 ⁻⁹	909,3	1,6x10 ⁻⁶	518,4	1,1x10 ⁶

Tabla 3-21: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 40/60].

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rco (Ωcm^2)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	Cc ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	m	Yo8 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	a9 (10^{-3})	R10 (Ωcm^2)
Monocap 1500 rpm	233,9	892,6x10 ³	282,3	617,5x10 ⁻⁹	765,5x10 ⁻³	449x10 ⁻⁹	969x10 ⁻³	6,34x10 ⁻⁶	27,87	233,1x10 ⁶
Monocap 4000 rpm	212,0	540,8x10 ³	373,3	5,8x10 ⁻¹⁵	219,8x10 ⁻³	6,18x10 ⁻⁹	829x10 ⁻³	12,7x10 ⁻¹⁵	205,2	219,0x10 ⁶
Bicapa 1500 rpm	245,3	257,8x10 ³	452,5	752,3x10 ⁻⁹	5,33 x10 ⁻⁹	458x10 ⁻⁹	789x10 ⁻³	4,6x10 ⁻⁶	715,2	33,6x10 ⁶
Bicapa 4000 rpm	232,3	189,4x10 ³	908,6	207,5x10 ⁻¹⁵	6,186x10 ⁻³	517x10 ⁻⁹	945,x10 ⁻³	1,44x10 ⁻⁶	578,8	28,5x10 ⁶

Tabla 3-22: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 50/50].

Muestra	Rsol ($\Omega\text{ cm}^2$)	Rpo ($\Omega\text{ cm}^2$)	Rco ($\Omega\text{ cm}^2$)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n	Cc ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	m	Yo8 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	a9 (10^{-3})	R10 ($\Omega\text{ cm}^2$)
Monocap 1500 rpm	211,0	2,147x10 ⁶	441,1	879,2x10 ⁻⁹	995,6x10 ⁻³	217x10 ⁻⁹	973x10 ⁻³	1,09x10 ⁻⁶	330,0	422,2x10 ⁶
Monocap 4000 rpm	217,6	822,6x10 ³	675,0	1382x10 ⁻⁶	880,2x10 ⁻³	195x10 ⁻⁹	968x10 ⁻³	1,44x10 ⁻⁶	232,8	580,0x10 ⁶
Bicapa 1500 rpm	209,4	371,4x10 ³	263,8	985x10 ⁻¹²	964,0x10 ⁻³	275x10 ⁻⁹	925x10 ⁻³	5,0x10 ⁻⁹	479,9	472,2x10 ⁶
Bicapa 4000 rpm	220,1	2,631x10 ³	251,4	519x10 ⁻¹⁵	856,8x10 ⁻³	8,7x10 ⁻⁹	910x10 ⁻³	1,3x10 ⁻⁶	530,3	520,3x10 ¹²

Tabla 3-23: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 60/40].

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rco (Ωcm^2)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n (10^{-3})	Cc ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	m	Yo8 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	a9 (10^{-3})	R10 (Ωcm^2)
Monocap 1500 rpm	212,6	40,8x10 ³	348,3	217,9x10 ⁻⁶	962,3	1,6x10 ⁻⁶	837x10 ⁻³	10,2x10 ⁻⁶	418,1	15,06x10 ⁶
Monocap 4000 rpm	211,3	35,4x10 ³	786,7	108,2x10 ⁻⁶	956,2	3,5x10 ⁻⁶	785x10 ⁻³	6,3x10 ⁻⁶	805,1	2,981x10 ⁶

Tabla 3-24: Valores de los parámetros del circuito equivalente para las películas [Bi/Ti: 80/20].

Muestra	Rsol (Ωcm^2)	Rpo (Ωcm^2)	Rco (Ωcm^2)	Ccor ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n ($\times 10^{-3}$)	Cc ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	m	Yo8 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	a9 ($\times 10^{-3}$)	R10 (Ωcm^2)
Monocap 1500 rpm	199,0	$1,9 \times 10^3$	425,4	$18,9 \times 10^{-18}$	526,3	$5,7 \times 10^{-6}$	$688,2 \times 10^{-3}$	$5,6 \times 10^{-6}$	$868,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^6$
Monocap 4000 rpm	254,3	$250,0 \times 10^3$	138,6	$6,7 \times 10^{-3}$	535,0	$66,7 \times 10^{-6}$	$745,0 \times 10^{-3}$	248×10^{-12}	$148,5 \times 10^{-3}$	$226,6 \times 10^3$
Bicapa 1500 rpm	200,0	$257,4 \times 10^3$	126,1	828×10^{-9}	999,7	$5,3 \times 10^{-6}$	$414,8 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-6}$	$817,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^6$
Bicapa 4000 rpm	187,5	$1,3 \times 10^3$	420,0	822×10^{-18}	801,8	$54,3 \times 10^{-6}$	$527,2 \times 10^{-3}$	$21,0 \times 10^{-6}$	$799,0 \times 10^{-3}$	$73,82 \times 10^3$

Para complementar este estudio, se estima el porcentaje de porosidad de los recubrimientos del sistema BTO mediante la ecuación [184], [185], [186], [187]:

$$Pf_{Rp} = \frac{R_{p,u}}{R_{p,r-u}} \quad \text{Ec. 3-1}$$

donde Pf_{Rp} es el porcentaje de porosidad del recubrimiento en términos de la Resistencia de polarización del sustrato, $R_{p,u}$, y de la resistencia a la polarización de la película, $R_{p,r-u}$

En la tabla 3-25 se registran los valores de porcentaje de porosidad. Según la información se observa que el porcentaje de porosidad para todos los recubrimientos del sistema BTO es muy bajo, tanto que no se alcanza al 0,1%.

Tabla 3-25: Valores del factor de porosidad para los recubrimientos del sistema BTO.

Muestra (concentración/ número de capas/ Velocidad)		Pf_{Rp} (%)	
Bi/Ti: 20/80	Monocapas	1500 rpm	0,00015
		4000 rpm	0,00014
	Bicapas	1500 rpm	0,00128
		4000 rpm	0,00035
Bi/Ti: 40/60	Monocapas	1500 rpm	0,00005
		4000 rpm	0,00008
	Bicapas	1500 rpm	0,00017
		4000 rpm	0,00024
Bi/Ti: 50/50	Monocapas	1500 rpm	0,00002
		4000 rpm	0,00005
	Bicapas	1500 rpm	0,00012
		4000 rpm	0,01699
Bi/Ti: 60/40	Monocapas	1500 rpm	0,0011
		4000 rpm	0,0013
Bi/Ti: 80/20	Monocapas	1500 rpm	0,0235
		4000 rpm	0,0002
	Bicapas	1500 rpm	0,0002
		4000 rpm	0,0344

- **Curvas potenciodinámicas de polarización**

Las gráficas de las figura 3-67 revelan los diagramas de polarización Tafel del sistema BTO para las concentraciones molares [Bi/Ti: 20/80], [Bi/Ti: 40/60], [Bi/Ti: 50/50], [Bi/Ti: 60/40] y [Bi/Ti: 80/20] en función del tipo de recubrimiento: monocapa y bicapa, y la velocidad de centrifugado con la cual fueron obtenidos: 1500 rpm y 4000 rpm respectivamente y su comparación con respecto al sustrato Acero AISI/SAE 316L. Se observa la variación de los potenciales de corrosión de las películas cerámicas con respecto al potencial de corrosión del sustrato.

En general, el potencial de corrosión tiende a tomar valores positivos a medida que aumenta el número de capas del sistema cerámico. Se puede apreciar que todas las curvas que representan a las multicapas se encuentran encima de la correspondiente al acero AISI 316L indicando que el potencial de corrosión de éstas es más positivo y por lo tanto que existe una menor tendencia a sufrir corrosión en medio salino, igualmente se observa que dichas curvas están desplazadas hacia la izquierda lo cual permite inferir que la densidad corriente de corrosión es menor en los recubrimientos con respecto al sustrato. Es de resaltar que unas concentraciones presentan un mejor desempeño anticorrosivo que otras, esto se concluye al comparar los resultados de los valores del potencial de corrosión, y corriente de corrosión para las concentraciones estudiadas, como muestra las tablas 3-27 a 3-31.

Los valores de potencial de corrosión para el sustrato, para cada concentración del sistema BTO y número de capas aplicadas según las velocidades de centrifugado se encuentran consolidados en las tablas 3-27 a 3-31. Conocer la tendencia de los parámetros anteriormente mencionados permitirá conocer el comportamiento de la interfase sustrato-recubrimiento en cada caso.

Una forma para comparar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es a través de su densidad de corriente de corrosión y su potencial de corrosión, las películas más resistentes serían aquellas que conjugasen una corriente de corrosión (i_{cor}) baja con un potencial de corrosión E_{corr} noble.

Figura 3-67: Curvas potenciodinámicas de polarización para el sistema BTO.

a) [Bi/Ti: 20/80], b) [Bi/Ti: 40/60], c) [Bi/Ti: 50/50], d) [Bi/Ti: 60/40] y e) [Bi/Ti: 80/20]

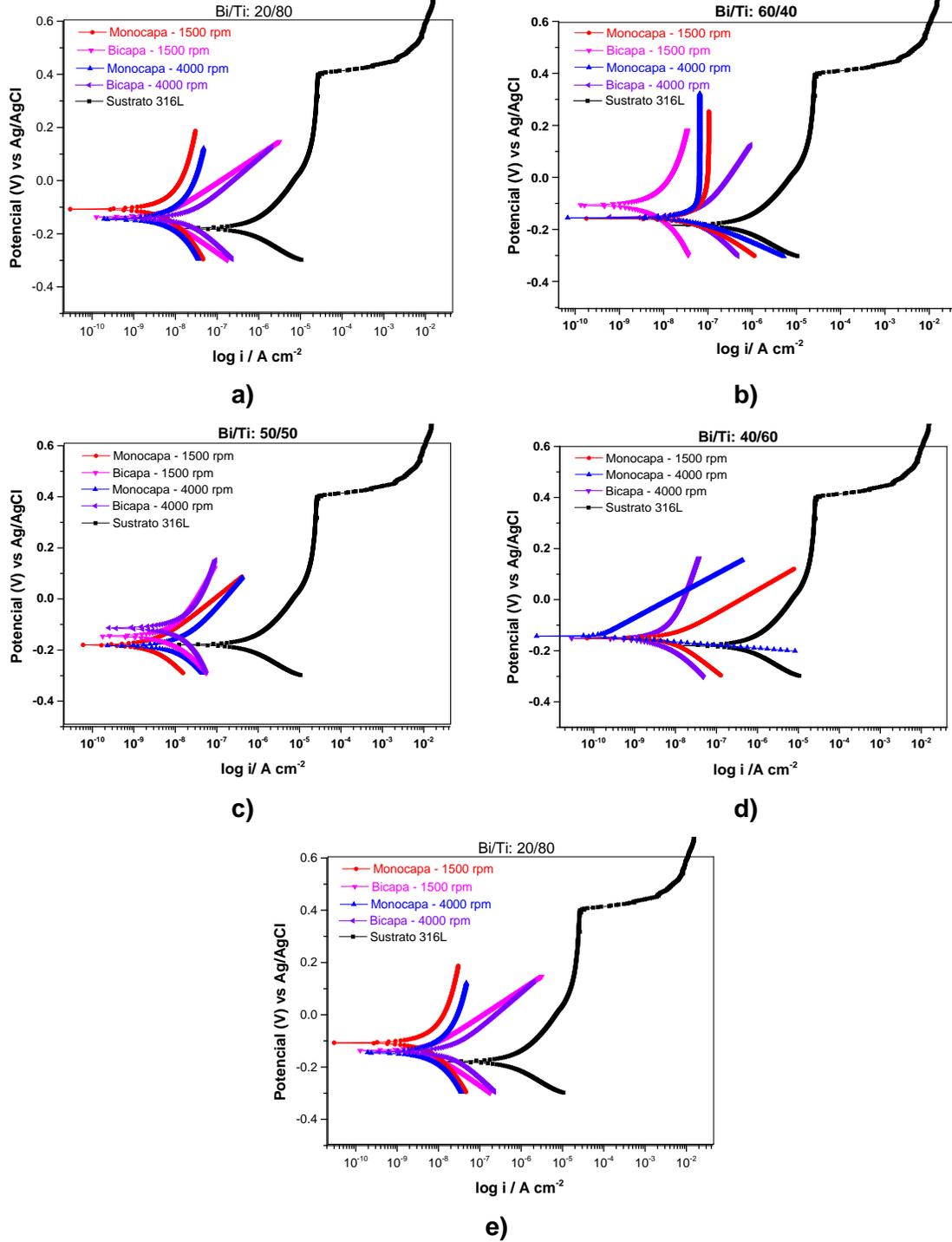


Tabla 3-26: Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 20/80]

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I _{cor} (nA)	E _{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	1,118	368,3 x10 ⁻³	17,10	-112,0	7,78 x10 ⁻³
Monocapa 4000 rpm	7,110 x10 ⁻³	1,644	14,85	-149,0	7,49 x10 ⁻³
Bicapa 1500 rpm	103,9 x10 ⁻³	116,1 x10 ⁻³	6,17	-137,0	2,81 x10 ⁻³
Bicapa 4000 rpm	117,0 x10 ⁻³	134,9 x10 ⁻³	16,80	-145,0	3,67 x10 ⁻³
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	880,80 x10 ⁻³

Tabla 3-27: Valores de los parámetros Tafel para las películas BTO [Bi/Ti: 40/60].

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I _{cor} (nA)	E _{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	92,20 x10 ⁻³	126,1 x10 ⁻³	8,40	-154,0	3,83 x10 ⁻³
Monocapa 4000 rpm	86,00 x10 ⁻³	12,30x10 ⁻³	11,60	-142,0	7,90 x10 ⁻³
Bicapa 4000 rpm	672,0 x10 ⁻³	206,0 x10 ⁻³	9,94	-150,0	4,53 x10 ⁻³
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	880,80 x10 ⁻³

Tabla 3-28: Valores de los parámetros Tafel para las películas BTO [Bi/Ti: 50/50].

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I _{cor} (nA)	E _{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	130,2 x10 ⁻³	171,1 x10 ⁻³	13,20	-170,0	4,46 x10 ⁻³
Monocapa 4000 rpm	191,1 x10 ⁻³	224,6 x10 ⁻³	15,70	-172,0	7,17 x10 ⁻³
Bicapa 1500 rpm	284,6 x10 ⁻³	207,3 x10 ⁻³	10,80	-155,0	2,94 x10 ⁻³
Bicapa 4000 rpm	286,5 x10 ⁻³	305,6 x10 ⁻³	19,30	-126,0	8,80 x10 ⁻³
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	880,80 x10 ⁻³

Tabla 3-29: Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 60/40].

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I_{cor} (nA)	E_{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	1,000e15 V/decade	134,2 $\times 10^{-3}$	107,01	-156,0	48,57 $\times 10^{-3}$
Monocapa 4000 rpm	1,000e15 V/decade	77,90 $\times 10^{-3}$	64,22	-152,0	29,23 $\times 10^{-3}$
Bicapa 1500 rpm	143,8 $\times 10^{-3}$	151,8 $\times 10^{-3}$	45,63	-145,0	20,34 $\times 10^{-3}$
Bicapa 4000 rpm	287,6 $\times 10^{-3}$	208,4 $\times 10^{-3}$	85,20	-150,0	38,83 $\times 10^{-3}$
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	880,80 $\times 10^{-3}$

Tabla 3-30: Valores de los parámetros Tafel para las películas [Bi/Ti: 80/20].

Muestra	β anódica (mV/década)	β catódica (mV/década)	I_{cor} (nA)	E_{cor} (mV vs Ag/AgCl)	Velocidad de corrosión (mpy)
Monocapa 1500 rpm	1,000e15 V/decade	87,20 $\times 10^{-3}$	150,0	-157,0	68,37 $\times 10^{-3}$
Monocapa 4000 rpm	342,9 $\times 10^{-3}$	67,70 $\times 10^{-3}$	137,0	-164,0	62,34 $\times 10^{-3}$
Bicapa 1500 rpm	288,4 $\times 10^{-3}$	160,0 $\times 10^{-3}$	67,20	-159,0	30,64 $\times 10^{-3}$
Bicapa 4000 rpm	189,0 $\times 10^{-3}$	77,20 $\times 10^{-3}$	204,0	-175,0	93,06 $\times 10^{-3}$
Sustrato 316L	586,95	224,9	840,70	-180,0	880,80 $\times 10^{-3}$

Según los resultados obtenidos, se puede concluir que los potenciales de corrosión registrados para las películas, sin discriminación de concentración o velocidad de centrifugado, son más positivos en comparación con el E_{cor} del sustrato. Sin embargo, los recubrimientos [Bi/Ti: 20/80] en monocapa a 1500 rpm presentan los potenciales de corrosión más nobles.

En cuanto a las tasas de corrosión, se evidencia que las concentraciones con bajo contenido del precursor de bismuto muestran altas velocidades de corrosión. Según los resultados de SEM, estos recubrimientos tienen una mayor tendencia a la formación de óxidos de Bismuto cuando se llevan al proceso de sinterizado. Los óxidos así constituidos favorecen la aparición de grietas y poros por los cuales los iones presentes en la solución

de trabajo, cuando se realiza el ensayo, pasan sin mayor resistencia hasta la superficie del sustrato.

También es posible determinar el porcentaje de efectividad protectora $Ef(\%)$, de los recubrimientos del sistema BTO en función de la concentración de los precursores, las velocidades de centrifugado y el número de capas depositadas al sustrato, como [184], [185], [186], [187]:

$$Ef(\%) = \left(\frac{I_{corr_s} - I_{corr_f}}{I_{corr_s}} \right) \times 100 \quad \text{Ec 3-2}$$

Donde I_{corr_s} es la densidad de corriente de corrosión del sustrato sin recubrir e I_{corr_f} es la densidad de corriente de corrosión del sustrato recubierto con monocapa, bicapa y tricapa. En la tabla 3-31 se registran los valores para el porcentaje de efectividad protectora. De los cálculos se identifica que todas las películas estudiadas proporcionan un porcentaje de efectividad protectora mayor a 95%

Tabla 3-31: Valores del factor de efectividad protectora para los recubrimientos del sistema BTO.

Muestra (concentración/ número de capas/ Velocidad)			Pf_{Rp} (%)
Bi/Ti: 20/80	Monocapas	1500 rpm	97,97
		4000 rpm	98,23
	Bicapas	1500 rpm	99,27
		4000 rpm	98,00
Bi/Ti: 40/60	Monocapas	1500 rpm	99,00
		4000 rpm	98,62
	Bicapas	1500 rpm	98,63
		4000 rpm	98,82
Bi/Ti: 50/50	Monocapas	1500 rpm	98,43
		4000 rpm	98,13
	Bicapas	1500 rpm	98,72
		4000 rpm	97,70
Bi/Ti: 60/40	Monocapas	1500 rpm	87,27
		4000 rpm	92,36
	Bicapas	1500 rpm	94,57
		4000 rpm	89,87
Bi/Ti: 80/20	Monocapas	1500 rpm	82,16
		4000 rpm	83,70
	Bicapas	1500 rpm	92,01
		4000 rpm	75,73

A continuación se muestran los resultados del análisis de ANOVA para: Velocidad de corrosión, Potencial de corrosión y Corriente de corrosión para las películas del sistema BTO.

El análisis ANOVA ejecuta un análisis de varianza de varios factores para Velocidad de corrosión, potencial de corrosión y corriente de corrosión. Realiza varias pruebas para determinar que factores tienen un efecto estadísticamente significativo. También evalúa la significancia de las interacciones entre los factores. Las pruebas-F en la tabla ANOVA permite identificar los factores significativos. Para cada factor significativo, las Pruebas de Rangos Múltiples dirán cuales medias son significativamente diferentes de otras. La tabla 3-32 muestra los resultados de ANOVA para velocidad de corrosión, la tabla 3-36 para E_{corr} y 3-34 para I_{corr} .

ANOVA Multifactorial - Velocidad de corrosión

Variable dependiente: Velocidad de corrosión (mpy)

Factores:

Concentración Bi/Ti

Número de capas

Velocidad de centrifugado

Número de casos completos: 20

Tabla 3-32: Análisis de Varianza para Velocidad de corrosión

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración Bi/Ti	10761,9	4	2690,47	11,04	0,0196
B:Número de capas	66,6855	1	66,6855	0,27	0,6286
C:Velocidad de centrifugado	233,108	1	233,108	0,96	0,3835
INTERACCIONES					
AB	52,8978	4	13,2244	0,05	0,9923
AC	583,713	4	145,928	0,60	0,6843
BC	562,224	1	562,224	2,31	0,2034
RESIDUOS	974,868	4	243,717		
TOTAL (CORREGIDO)	13235,4	19			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de Velocidad de corrosión en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Como el valor-P es menor que 0,05, el factor "concentración Bi/Ti" tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la Velocidad de corrosión con un 95,0% de nivel de confianza.

ANOVA Multifactorial - Ecor

Variable dependiente: Ecor (mV)

Factores:

Concentración Bi/Ti

Número de capas

Velocidad de rotación

Número de casos completos: 20

Tabla 3-33: Análisis de Varianza para Ecor

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración Bi/Ti	1667,0	4	416,75	2,82	0,1700
B:Número de capas	33,8	1	33,8	0,23	0,6577
C:Velocidad de rotación	80,0	1	80,0	0,54	0,5030
INTERACCIONES					
AB	1140,2	4	285,05	1,93	0,2706
AC	742,0	4	185,5	1,25	0,4160
BC	20,0	1	20,0	0,14	0,7318
RESIDUOS	592,0	4	148,0		
TOTAL (CORREGIDO)	4275,0	19			

La tabla ANOVA 3-33 descompone la variabilidad de Ecor en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Como ningún valor-P es menor que 0,05, ninguno de los factores ó interacciones tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Ecor con un 95,0% de nivel de confianza.

ANOVA Multifactorial - Icor

Variable dependiente: Icor (nA)

Factores:

Concentración Bi/Ti

Número de capas

Velocidad de rotación

Número de casos completos: 20

Tabla 3-34: Análisis de Varianza para Icor

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:Concentración Bi/Ti	51696,4	4	12924,1	12,39	0,0159
B:Número de capas	236,603	1	236,603	0,23	0,6587
C:Velocidad de rotación	1090,32	1	1090,32	1,05	0,3644
INTERACCIONES					
AB	261,757	4	65,4391	0,06	0,9900
AC	2807,04	4	701,761	0,67	0,6448
BC	3188,57	1	3188,57	3,06	0,1553
RESIDUOS	4171,9	4	1042,98		
TOTAL (CORREGIDO)	63452,6	19			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

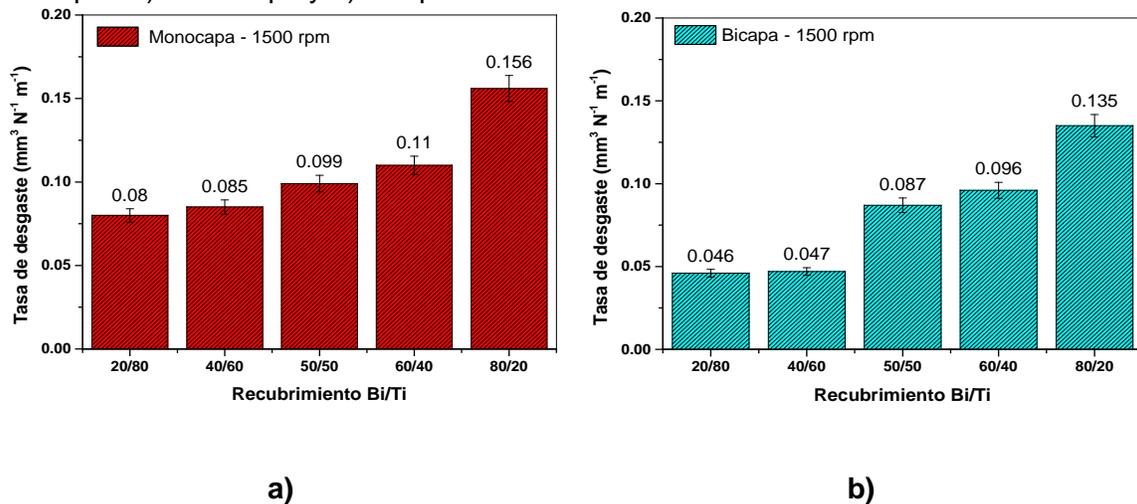
La tabla ANOVA 3-34 descompone la variabilidad de Icor en contribuciones debidas a varios factores. Puesto que se ha escogido la suma de cuadrados Tipo III, la contribución de cada factor se mide eliminando los efectos de los demás factores. Los valores-P prueban la significancia estadística de cada uno de los factores. Puesto que un valor-P es menor que 0,05, el factor “concentración Bi/Ti” tiene un efecto estadísticamente significativo sobre Icor con un 95,0% de nivel de confianza.

3.2.2.3 Caracterización tribológica

▪ Desgaste

Las figuras 3-6 y 3-69 muestran las tasas de desgaste, con su desviación estándar, de los recubrimientos del sistema BTO en función de la concentración molar del sol, las velocidades de centrifugado y el número de capas.

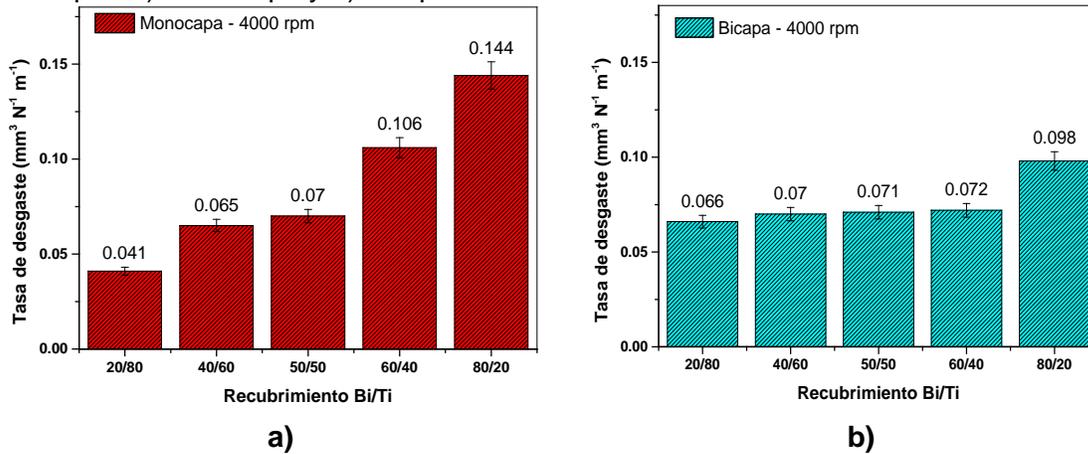
Figura 3-68: Tasas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO conformados a 1500 rpm. a) monocapa y b) bicapa.



El comparativo entre monocapas y bicapas a 1500 rpm según las cinco concentraciones estudiadas se indica en la figura 3-68. En esta figura y para el gráfico etiquetado como a) se observa, para los recubrimientos en monocapa, que altas concentraciones de tetrabutóxido de titanio (TBT) precursor del Ti proporcionan recubrimientos con bajas tasas de desgaste. Esta misma tendencia se aprecia en la figura b) para recubrimientos en bicapa. Al comparar las gráficas a) y b) se evidencia una mayor tasa de desgaste para las monocapas.

En la figura 3-69 se comparan los valores de las tasas de desgaste para monocapas y bicapas conformados a 4000 rpm, variando las concentraciones de los precursores de las cuales se conformaron las películas. Con respecto a las monocapas, figura a), altas concentraciones de nitrato de bismuto precursor del Bi proporcionan recubrimientos con altas tasas de desgaste. En recubrimientos bicapa la tendencia en los valores de tasas de desgaste en función de la concentración de los precursores no es tan marcada.

Figura 3-69: Tasas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO conformados a 4000 rpm. a) monocapa y b) bicapa.



Del estudio se concluye que los recubrimientos en monocapa a velocidades de 4000 rpm muestran los mejores resultados en cuanto a bajas tasas de desgaste. La tasa de desgaste para el sustrato 316L es de $0,33 \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Comparando con los resultados obtenidos para las cinco concentraciones con relación al número de capas aplicadas al sustrato y variando las velocidades de centrifugado se concluye que todos los recubrimientos del sistema BTO ofrecen protección al sustrato al indicar tasas de desgaste inferiores a la reportada para el acero inoxidable 316L.

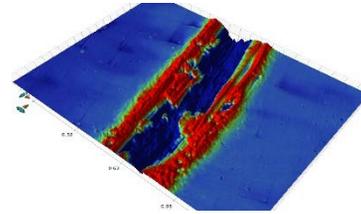
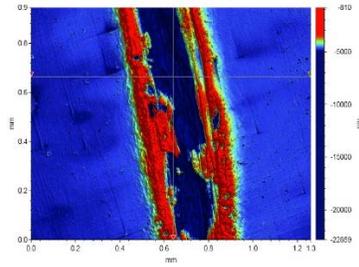
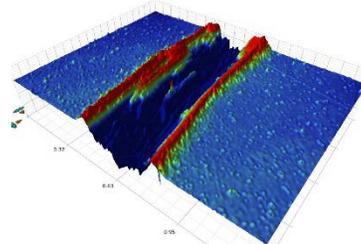
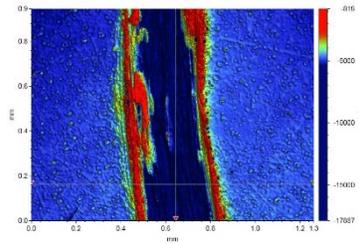
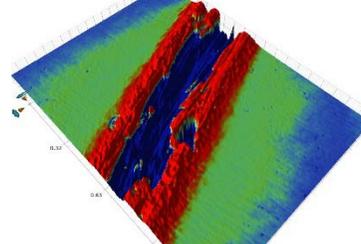
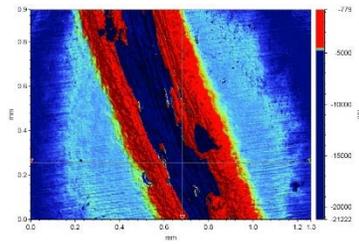
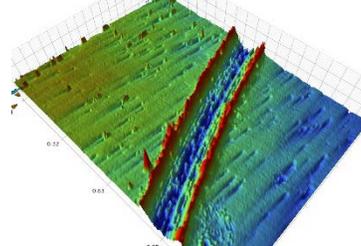
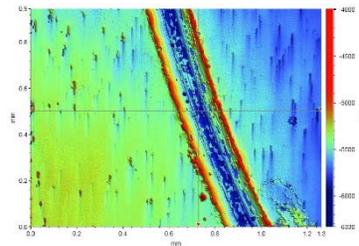
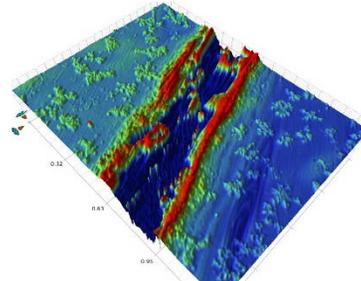
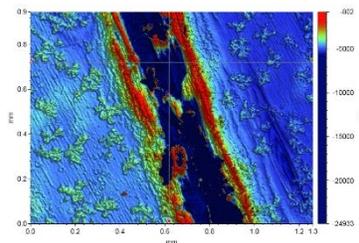
En las figuras 3-70 se muestra la reconstrucción bidimensional y tridimensional de las huellas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO. Según los resultados, se observa partículas de desgaste distribuidas alrededor de las huellas. Las partículas en ocasiones presentaron una distribución muy uniforme a ambos lados de la huella, mientras que en otras ocasiones no, acumulándose más hacia un lado que hacia el otro.

Figura 3-70: Huellas de desgaste para los recubrimientos del sistema BTO para monocapas a 1500 rpm.

Película

2D

3D

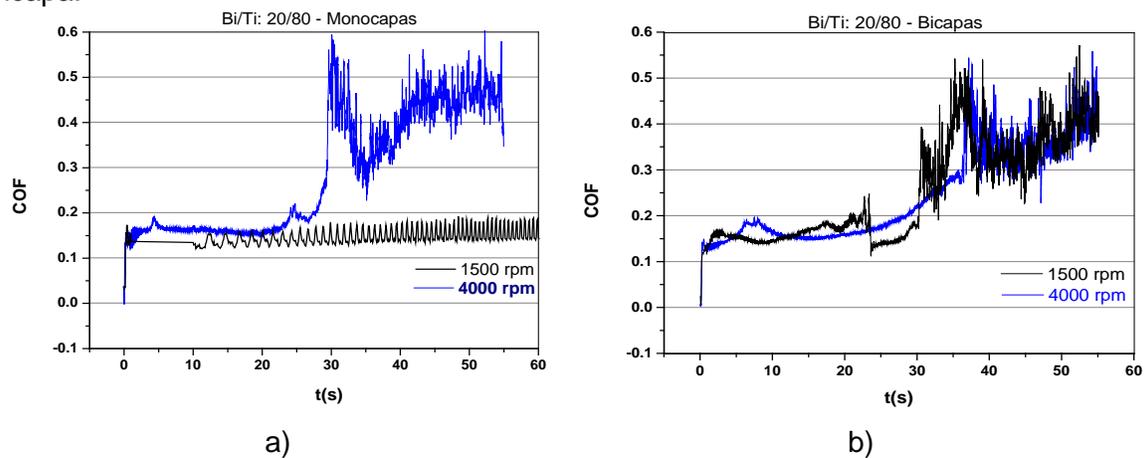
Bi/Ti:
20/80Bi/Ti:
40/60Bi/Ti:
50/50Bi/Ti:
60/40Bi/Ti:
80/20

▪ Coeficiente de fricción

En las figuras 3-71 a 3-75, se muestran las gráficas del coeficiente de fricción de recubrimientos del sistema BTO en sus cinco concentraciones molares variando número de capas y velocidad de obtención. Los valores de los coeficientes de fricción se estimaron entre las superficies de contacto: recubrimiento - esfera de alúmina.

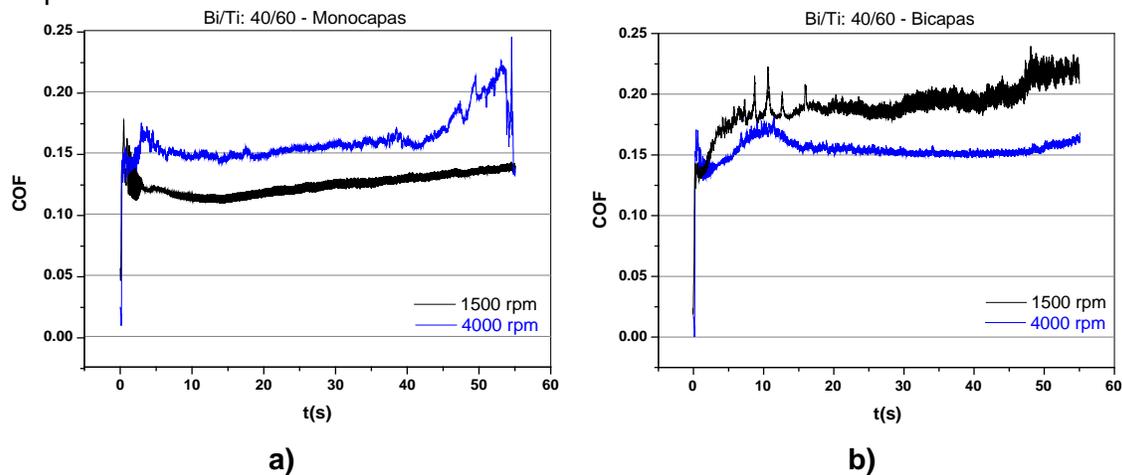
Las curvas de coeficiente de fricción para las películas de la concentración [Bi/Ti: 20/80] en monocapa y bicapa a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm se observan en la figura 3-71. En la curva a) se puede ver que el coeficiente de fricción de la película a monocapa a 1500 rpm toma valores del COF entre 0,13 y 0,15 y permanece constante hasta el final de la prueba. Para las monocapas a 4000 rpm se evidencia que el COF adopta valores entre 0,16 y 0,18 durante los primeros 25 s de ensayo. Durante los últimos 30 segundos de prueba se incrementa el valor del COF oscilando entre 0,18 y 0,45 debido a la existencia de debris removidos por el desgaste en los procesos propios del desgaste adhesivo. En la figura 3-71 b) se evidencia las curvas de coeficiente de rozamiento para la bicapas. Con respecto a la bicapa a 1500 rpm se puede observar que, durante los 10 segundos iniciales de la prueba, el valor del COF asume valores entre 0,14 y 0,16. En los últimos 45 segundos el COF tiene grandes variaciones llegando a 0,45 en promedio. Este comportamiento se explica por el desgaste adhesivo y de desprendimiento de la película.

Figura 3-71: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 20/80], a) monocapa y b) bicapa.



La figura 3-72 se muestran los registros de los coeficientes de fricción para los recubrimientos de la concentración molar [Bi/Ti: 40/60]. Para la monocapa a 1500 rpm se observa un comportamiento estable durante todo el tiempo de prueba, el valor del COF oscila entre 0,12 y 0,14. En la gráfica de la monocapa a 4000 rpm se evidencia una fluctuación en los primeros segundos del ensayo y después se estabiliza hasta los 45 segundos. En este segmento el COF adopta valores entre 0,15 y 0,16. En los últimos 10 segundos de prueba el COF toma valores de 0,2 en promedio. Con respecto a la bicapa a 1500 rpm se puede afirmar que no presenta un comportamiento estable durante el tiempo de prueba, en los primeros segundos de ensayo el valor del COF es de 0,17 y al final alcanza valores de 0,23. En cuanto a la bicapa a 4000 rpm se evidencia saltos abruptos, pero después de los 15 segundos de ensayo la gráfica se estabiliza registrando un valor de 0,15 en promedio.

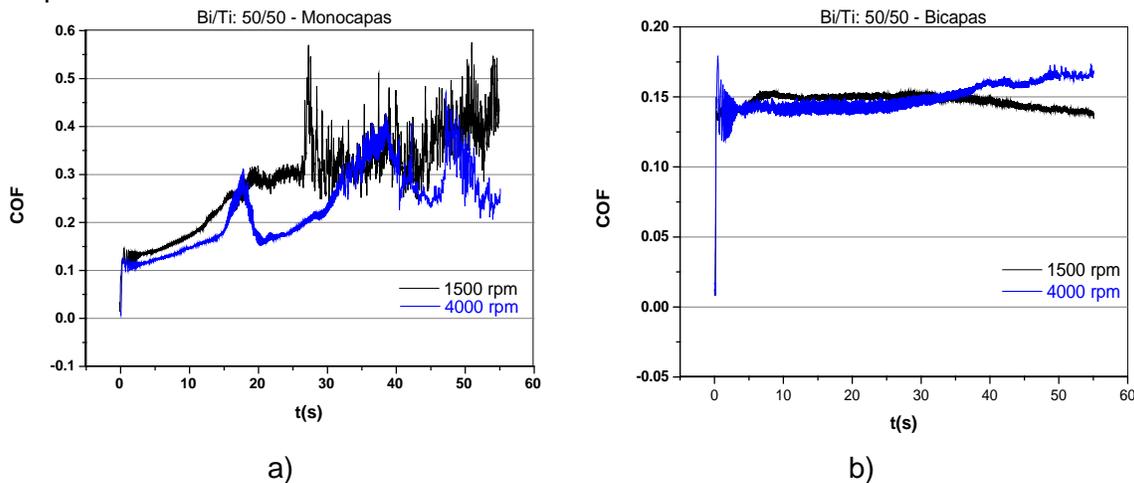
Figura 3-72: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 40/60], a) monocapa y b) bicapa.



La determinación de los COF para las películas en concentración [Bi/Ti: 50/50] se indican en la figura 3-73. Con respecto a las bicapas, figura 3-73 b), no se aprecia una diferencia significativa tanto en el comportamiento de la gráfica como en los valores del COF. Según los registros, se puede evidenciar que el valor promedio del COF es de 0,15 y no se revela algún efecto de la velocidad de centrifugado con la cual se conformaron las películas. Respecto de las monocapas es posible afirmar que los comportamientos de las gráficas, durante el tiempo que tomó el ensayo, no muestran mayor estabilidad. Es posible considerar un valor de COF de 0,13 a 2,0 para la película a 4000 rpm y de 0,14 a 2,0 para el recubrimiento a 1500 rpm, durante los primeros 15 segundos de prueba. En los 40

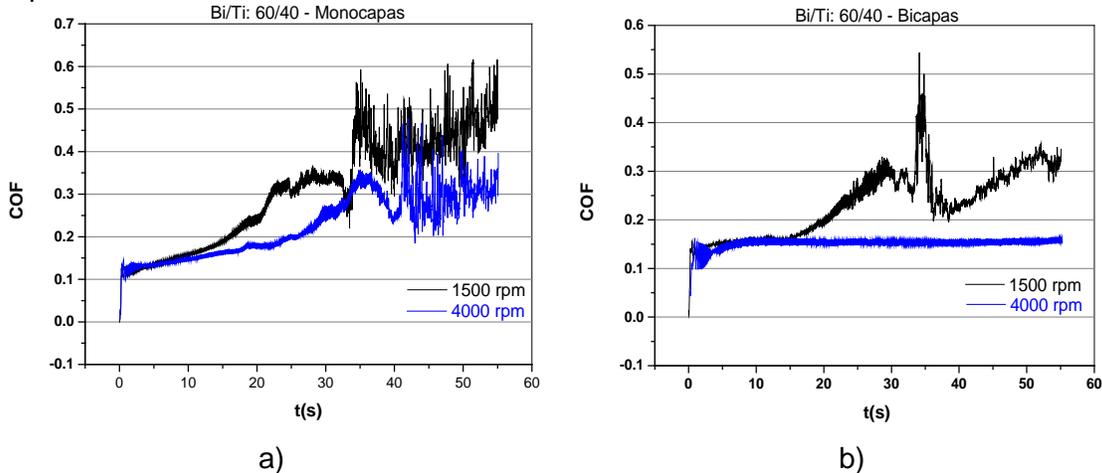
segundos restantes los valores de COF llegan a 0,35 en ambos casos, con un comportamiento gráfico bastante irregular (figura 3-73 a)).

Figura 3-73: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50], a) monocapa y b) bicapa.



Continuando con la caracterización, la figura 3-74 muestra las gráficas del COF para las películas obtenidas de la concentración [Bi/Ti: 60/40] en función del número de capas y las velocidades de centrifugado. En las monocapas se evidencia que no existe una influencia marcada por la velocidad de centrifugado con la cual se conformaron las películas. Durante los primeros 25 segundos de prueba la monocapa a 1500 rpm varía el valor del COF entre 0,13 a 0,25; en este intervalo de tiempo el COF para la monocapa a 4000 rpm toma valores entre 0,13 a 0,30. En los últimos 30 segundos que tarda la prueba se observa, para los dos tipos de recubrimientos, que las gráficas de los coeficientes de rozamiento describen un comportamiento bastante errático y por ende los valores del COF aumentan considerablemente. Con respecto a las bicapas, según la figura 3-74 b), se observa estabilidad de la gráfica para la bicapa a 4000 rpm para la totalidad del tiempo de prueba. El valor del COF estimado para este recubrimiento es de aproximadamente 0,15. En cuanto al análisis correspondiente para la bicapa a 1500 rpm se visualiza una región constante durante los primeros 15 segundos de iniciada la prueba. En este segmento es posible considerar el valor del COF en aproximadamente 0,15. En los restantes 40 segundos de ensayo, la gráfica muestra una tendencia hacia al aumento del valor del COF pero no es constante pues se presentan algunas variaciones.

Figura 3-74: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 60/40], a) monocapa y b) bicapa.

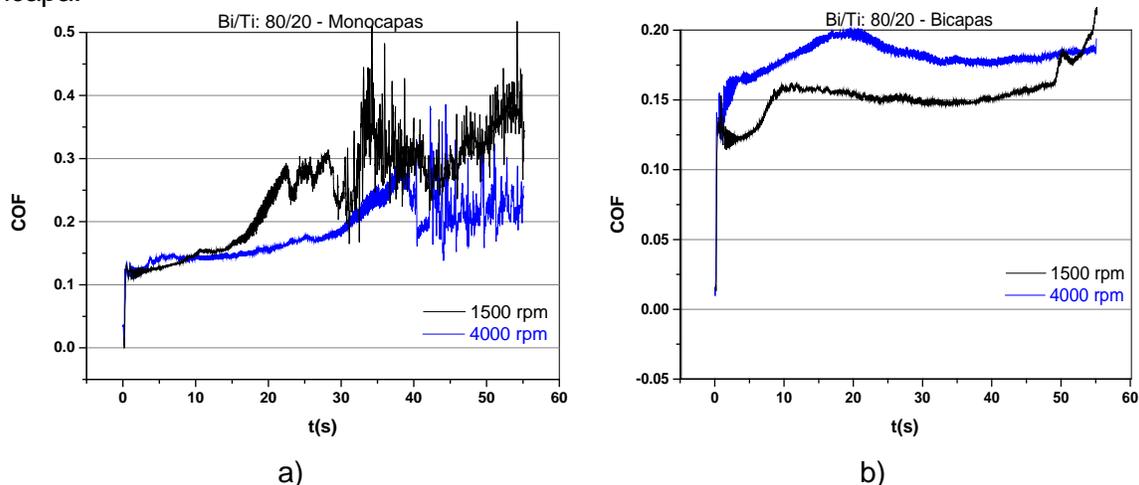


Finalmente, la figura 3-75 indica las gráficas de los coeficientes de fricción en función del tiempo de prueba para los recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a velocidades de 1500 rpm y 4000 rpm para un recubrimiento [Bi/Ti: 80/20]. Estas velocidades fueron las seleccionadas en el proceso de conformado de las películas mediante la técnica spin-coating. Para las monocapas a 4000 rpm se observa un valor constante del COF entre 0,14 y 0,18 para los primeros 30 segundos de ensayo. Para los últimos 25 segundos de prueba se observa un comportamiento errático de la gráfica, el valor estimado del COF es de 0,25 en promedio. En cuanto a la monocapa a 1500 rpm, la gráfica evidencia un COF entre 0,13 a 0,20 en los 20 segundos iniciales de ensayo. En los 35 segundos finales que toma la prueba, la gráfica muestra que el valor del COF oscila entre 0,20 y 0,4. Respecto de las bicapas, se observa que las gráficas de COF fluctúan durante todo el tiempo que se necesita para desarrollar el ensayo con la manifestación de cambios abruptos en ellas. Los valores de COF para la bicapa a 4000 rpm se estiman en 0,17 y para la bicapa a 1500 rpm el valor del COF está en 0,15 en promedio.

Del estudio del coeficiente de fricción para las películas obtenidas del sistema BTO variando número de capas y velocidades de centrifugado se puede concluir que las variaciones abruptas de los coeficientes de fricción pueden deberse a la existencia de debris removidos por el desgaste debido a los procesos propios del desgaste adhesivo. También por los procesos relacionados con el desgaste adhesivo y de desprendimiento de la película. Las

fluctuaciones muy grandes que se presentan en las gráficas, posiblemente son debidas a la aparición de partículas de desgaste que generan el aumento abrupto de la fuerza de fricción entre las superficies en contacto y cuando son expulsadas del contacto, la fuerza de fricción disminuye. En las pruebas no se observó desgaste de la bola de alúmina.

Figura 3-75: Coeficientes de fricción para recubrimientos [Bi/Ti: 80/20], a) monocapa y b) bicapa.



3.2.2.4 Caracterización mecánica

▪ Adhesión

Como se mencionó en la sección 3.2.1.4, la adhesión se presenta cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a fuerzas presentes entre ellas. La fuerza de adhesión tiene su origen, por lo general, en los enlaces moleculares entre el recubrimiento, en este caso BTO; y el sustrato. Las fuerzas de unión entre dos superficies varían en magnitud según sea su origen: químico, electrostático, fuerzas de van der Waals, anclaje mecánico, capilaridad o combinaciones de éstas. Además de las fuerzas de adhesión, la estabilidad de la interfase sustrato-recubrimiento está condicionada por las tensiones residuales.

En la figura 3-76 se muestran las fotografías, a 200X, de las huellas de rayado del recubrimiento representativo del sistema BTO. La prueba de rayado se desarrolló bajo la norma ASTM C1624-05. Solo se han tomado los comportamientos más representativos.

En general, en todos los recubrimientos se observa la aparición de las primeras fallas correlacionadas con la carga Lc_1 , la cual representa la carga cohesiva. La segunda falla denominada Lc_2 corresponde con el levantamiento o de laminación de la película y falla total del recubrimiento. También se observan agrietamientos transversales internos originados por la carga normal y desplazamiento del indentador. Este comportamiento puede explicarse desde el punto de vista de la naturaleza cerámica de las películas del sistema BTO. Para todos los recubrimientos se encontró: que la primera carga crítica LC_1 está entre 3,0 y 3,5N y la segunda carga crítica, Lc_2 , está alrededor de 5 N, no existen variaciones significativas entre recubrimientos.

Figura 3-76: Huella de rayado para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50] en Bicapa a 4000 rpm.

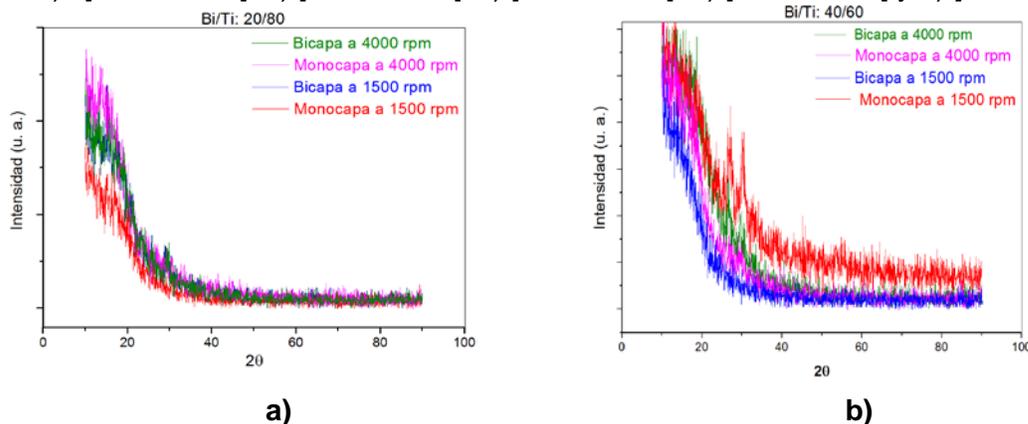


3.2.2.5 Caracterización micro-estructural

En la figura 3-77 se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X a los recubrimientos del sistema BTO en función de la concentración de los precursores, el número de capas aplicadas al sustrato y las velocidades de centrifugado. Se observó que ninguna de las películas evidencian una estructura cristalina debido, muy posiblemente, a las temperaturas de sinterizado empleadas en el proceso de consolidación de las películas, las cuales no fueron suficientes para cristalizar el compuesto, como lo sugiere Xin y colaboradores [192].

Figura 3-77: Patrones de difracción de rayos X para recubrimientos del sistema BTO.

a) [Bi/Ti: 20/80], b) [Bi/Ti: 40/60], c) [Bi/Ti: 50/50], d) [Bi/Ti: 60/40] y e) [Bi/Ti: 80/20].



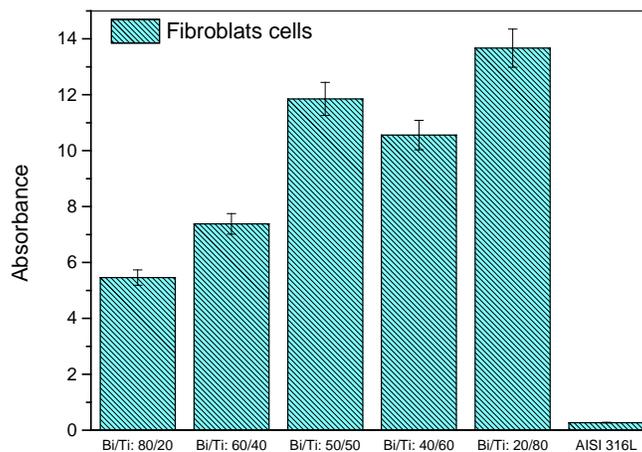
3.2.2.6 Biocompatibilidad

A continuación se presentan los resultados de biocompatibilidad relacionados con las células fibroblastos y las células osteoblastos para los cinco recubrimientos estudiados y el sustrato AISI 316 L.

Ensayo de adhesión celular

En la figura 3-78 se observan los niveles de absorbancia de los fibroblastos, relacionado con el crecimiento y adherencia de las células en los diferentes recubrimientos y el sustrato. Según la figura 3-78, se destaca el recubrimiento [Bi/Ti: 20/80] porque presentan los más altos valores de adhesión celular. Este comportamiento es seguido por los resultados del recubrimiento [Bi/Ti 50/50]. Películas con composición [Bi/Ti: 80/20] presentan valores inferiores de adhesión celular. Para determinar los índices de significancia en el estudio, se utilizó el Test de Bonferroni estableciendo un índice de confiabilidad del 90%. Igualmente, de la figura 3-78 se encontró que los recubrimientos, en las diferentes concentraciones, permiten la adhesión celular si se comparan estos resultados con los obtenidos para el sustrato de acero inoxidable sin recubrir.

Figura 3-78: Absorbancia para células de fibroblastos en recubrimientos del sistema BTO.

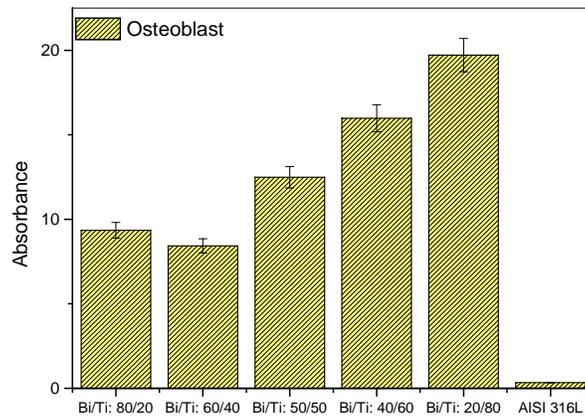


En la figura 3-77, se presentan los resultados de adhesión de osteoblastos en función de los recubrimientos y el sustrato. Se resaltan los efectos de los recubrimientos con mayor contenido del compuesto titanio, lo cual permiten establecer que altas concentraciones del precursor del titanio se relacionan en forma directa con mayor número de células adheridas a la película. Los mejores resultados de adhesión celular se establecen para el

recubrimiento [Bi/Ti: 20/80]. El de menor eficiencia es el recubrimiento [Bi/Ti: 60/40], pero no muy lejano de los resultados obtenidos para el recubrimiento [Bi/Ti: 80/20].

De los resultados de adhesión celular de los osteoblastos, figura 3-79, es posible establecer que todos los recubrimientos estudiados, en mayor o menor medida, establecen un medio adecuado para el crecimiento celular en contraste con el sustrato sin recubrir. Los niveles de confiabilidad para los resultados encontrados son del 80%.

Figura 3-79: Absorbancia para células de osteoblastos en recubrimientos del sistema BTO.



Al comparar figuras 3-78 y 3-79 se puede inferir que los mejores resultados en adhesión celular se obtienen para las células de osteoblastos en comparación con las células de fibroblastos. Sin embargo, los fibroblastos que crecen sobre recubrimientos con concentraciones iguales de los compuestos de Bi y Ti, presentan un crecimiento y una adherencia estables, para el tiempo de incubación de 24 horas, como se observa en la gráfica de la figura 3-80.

Citotoxicidad y proliferación celular con ensayo MTT

En éste ensayo se determina el efecto citotóxico de los recubrimientos sobre líneas celulares tumorales o cultivos de células normales. Se basa en la reducción metabólica del Bromuro de 3(4,5 dimetil-2-tiazolil)-2,5 difeniltetrazólico (MTT), que tiene una coloración amarilla, a su forma insoluble formazán (compuesto de color púrpura) cuyas estructuras se muestran en la figura 3-80. Esta acción se desarrollada por la enzima mitocondrial succinato-deshidrogenasa determinando la funcionabilidad mitocondrial de las células

tratadas. El indicador de viabilidad es la cantidad del compuesto formazán generado, figura 3-81.

Figura 3-80: Proliferación celular de fibroblastos en recubrimientos del sistema BTO.

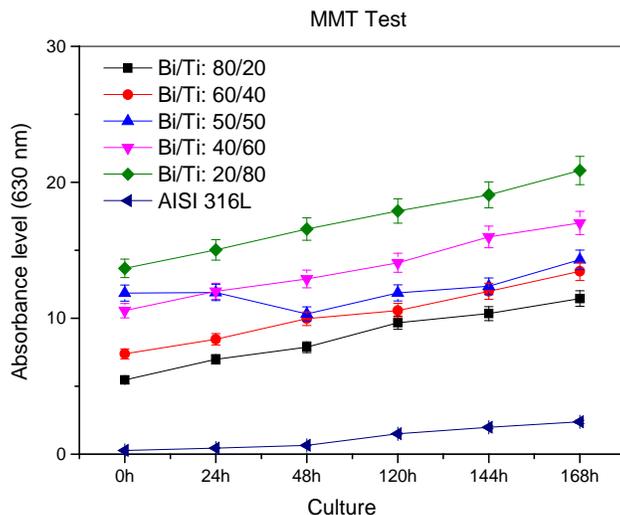
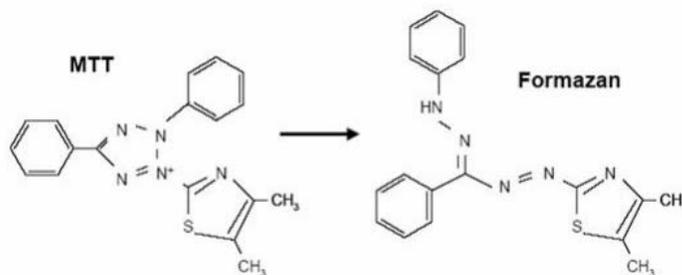


Figura 3-81: Reducción de MTT a Formazán por la acción de una enzima mitocondrial.



Los Cristales de formazán quedan retenidos por la célula, mediante la disolución en isopropanol y midiendo su absorbancia se cuantifica la cantidad generada en el proceso. En la figura 3-82 se presenta la proliferación celular de fibroblastos sobre los recubrimientos objeto de estudio, hasta un periodo de incubación de 168 horas. Se infiere que el crecimiento de los fibroblastos es homogéneo en la superficie de las películas indicado que los componentes de las películas no presentan citotoxicidad activa y superan, en gran número, la tendencia del crecimiento celular en comparación con los resultados obtenidos para el acero inoxidable sin recubrir. Este comportamiento se determinó mediante la aplicación del Test de Bonferroni.

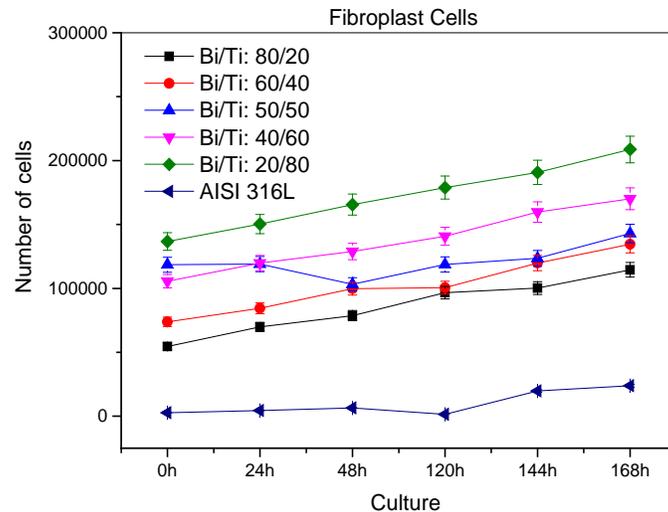
Las curvas de citotoxicidad obtenidas para los diferentes recubrimientos muestran alta eficiencia celular en películas [Bi/Ti: 20/80]; los valores de absorbancia inician con 13,67 y llega hasta 20,87 a las 168 horas de incubación. Se destaca también el recubrimiento [Bi/Ti: 50/50] con valores de absorbancia determinados entre 11,85 y 14,3 para todo el tratamiento de incubación. El recubrimiento que muestra poca eficiencia según los datos de absorbancia es el compuesto por [Bi/Ti: 80/20] con valores de 5,46 hasta 11,45. Es muy importante resaltar que independientemente de la cantidad de Bi y Ti que conforman las películas los valores de absorbancia son muy superiores en comparación con los resultados obtenidos para el sustrato 316L sin recubrir.

La figura 3-82 permite establecer el comportamiento en el crecimiento celular de los fibroblastos al ser incubados sobre los recubrimientos y el sustrato AISI 316L. Se observa que el crecimiento celular después de 24 horas de incubación es considerable en cada una de las superficies de soporte. Al evaluar los resultados en las 168 horas de incubación, se encuentra un crecimiento homogéneo con muy poca fluctuación de la actividad celular. Al comparar las tendencias de crecimiento celular según el tipo de recubrimiento y el sustrato (316L), se evidencia que los recubrimientos, sin importar su composición, soportan con mayor eficacia la vida celular. Con la aplicación del test de Bonferroni se obtiene una confiabilidad del 90%.

De la figura 3-82, es posible concluir que el recubrimiento que permite un mayor crecimiento celular es el etiquetado como [Bi/Ti: 20/80] seguido por [Bi/Ti: 50/50] el cual presenta un descenso en el crecimiento celular a las 48 horas de incubación y luego estabiliza a las 120 horas. Por último, recubrimientos con concentraciones de los precursores [Bi/Ti: 80/20] presentan los menores valores de crecimiento celular.

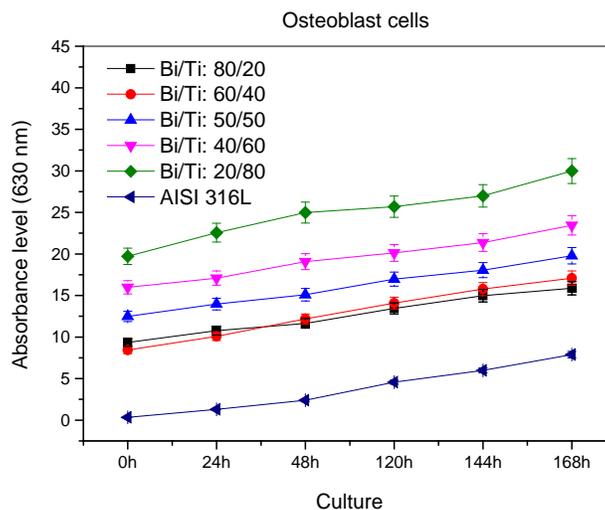
La gráfica de la figura 3-83 da a conocer la proliferación celular de los osteoblastos depositados en la superficie de los recubrimientos. Los cultivos de osteoblastos fueron equilibrados por medio del suero bovino fetal. De la figura 3-83, se evidencia un crecimiento celular homogéneo en la superficie de cada película; indicando bioactividad favorable. También, se determina una citotoxicidad negativa ya que se observa divisiones mitóticas de osteoblastos en la superficie del material

Figura 3-82: Número de células de fibroblastos en función de la composición de las películas del sistema Bi/Ti y el tiempo de incubación.



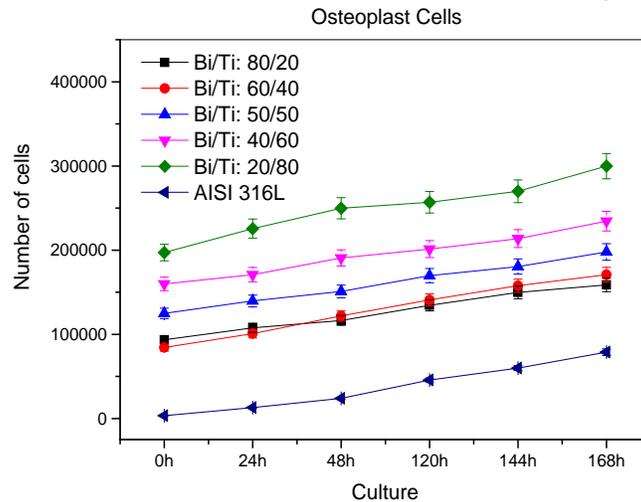
Al comparar las curvas de absorbancia según el tipo de recubrimiento estudiado, se observa un comportamiento estable durante el proceso de incubación. Los mejores resultados son establecidos en el recubrimiento [Bi/Ti: 20/80], los resultados menos favorables se determinan para recubrimientos tipo [Bi/Ti: 80/20]. Sin embargo, al comparar las eficiencias de los recubrimientos con la eficiencia del sustrato es evidente que todas las películas proporcionan un medio para que los osteoblastos puedan crecer. El estudio se desarrolló con una confiabilidad del 80%.

Figura 3-83: Proliferación celular de osteoblastos.



En la figura 3-84 se grafica el número de células de osteoblastos en función del tiempo de incubación. Se observa que los valores de absorbancia son directamente proporcionales al crecimiento celular de osteoblastos. Según los resultados, el mayor número de células se establece para el recubrimiento [Bi/Ti: 20/80] y el menor número de células se encuentra para recubrimientos [Bi/Ti: 80/20]. Se advierte una clara incidencia de la concentración del precursor de Bismuto, a mayor cantidad de Bi en las películas es menos eficiente el medio de soporte de las células. Sin embargo, se resalta los resultados obtenidos para las diferentes películas y el sustrato sin recubrir. Sin importar la concentración de los precursores Bi o Ti que conforman las diferentes películas éstas ofrecen en medio que le permite a las células crecer, lo que indica que el recubrimiento más favorable para la proliferación de osteoblastos es el contiene la mayor concentración de Titanio.

Figura 3-84: Número de células de osteoblastos en función del tipo de recubrimiento.



Los ensayos de biocompatibilidad de adhesión celular, citotoxicidad y proliferación celular, han permitido monitorear el comportamiento de adhesión de fibroblastos y osteoblastos en función de los recubrimientos y el sustrato.

El ensayo de adhesión celular infiere que la energía de disipación es mayor en los osteoblastos que en los fibroblastos, según el comportamiento de la adhesión celular en la superficie de los diversos recubrimientos y el sustrato AISI 316L por el tiempo de incubación. La conducta celular sobre la superficie del material es modulada por la concentración, composición y conformación de proteínas (fibronectina, vitronectina y el fibrogéno) de la matriz extracelular las cuales ayudan a generar la adhesión celular a los

biomateriales. Del estudio se evidenció que el Titanio debido a la microestructura equiaxial α , y martensítica favorece la replicación proteica de la fibronectina y el fibrogéno lo cual ocasiona que la adhesión de los osteoblastos sea mayor en recubrimiento con altas concentraciones de Titanio.

Los ensayos de citotoxicidad permiten establecer la cualidad de una material de ser tóxico sobre las células. Para ello es necesario que las células se adhieran a la superficie del material de estudio ofreciéndoles un medio para crecer, proliferar y desarrollar las funciones metabólicas normalmente. Durante el tiempo de incubación de los fibroblastos y osteoblastos los radicales libres desprendidos fueron mínimos comportamiento observado debido a que no se afectaron los procesos metabólicos y la reproducción celular.

Al revisar las curvas de absorbancia y el número de células adheridas a los recubrimientos se deduce que los osteoblastos presentan un mejor comportamiento metabólico durante el tiempo de incubación que los fibroblastos. La adhesión celular es un proceso que se lleva a cabo mediante las proteínas que son absorbidas por la superficie de los materiales y las proteínas de la membrana celular conocida como integrina. La interacción entre la integrina y las proteínas extracelulares absorbidas por el recubrimiento condicionan los procesos de proliferación y diferenciación celular. La replicación de los fibroblastos y osteoblastos sobre la superficie de los recubrimientos en comparación a las del sustrato indica que los recubrimientos, sin importar la concentración, favorecen el comportamiento celular. La diferenciación proteica entre los fibroblastos y osteoblastos permite a los osteoblastos mejorar su adhesión a los recubrimientos BTO.

El comportamiento anteriormente enunciado se puede explicar como sigue: Cuando la superficie del recubrimiento compuesta por Ti es expuesta al contacto de células sanguíneas, se forma espontáneamente un complejo de titanio que indica que el titanio reacciona con agua, iones minerales y fluidos del plasma y que el pH bajo del lecho de implantación. La superficie de óxido debe considerarse como un sistema de naturaleza dinámica, más no pasiva. La superficie de óxido juega un papel importante en el proceso de remodelado que crea una interfase adaptativa, más que un simple límite entre el material y las células, por lo que la naturaleza reactiva de este óxido, como lo sugieren Bohóquez y colaboradores [193].

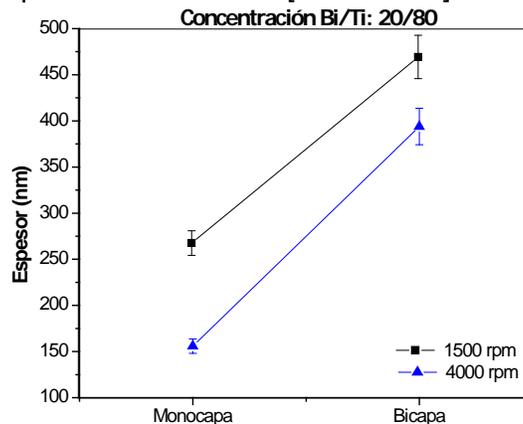
En cuanto a la superficie del material, el grado de rugosidad es ventajosa desde el punto de vista mecánico porque ofrece una adecuada distribución de las tensiones a escala celular conformando un sistema retentivo que evita el micromovimiento lo que comprometería a interfase celular

3.2.2.7 Espesor

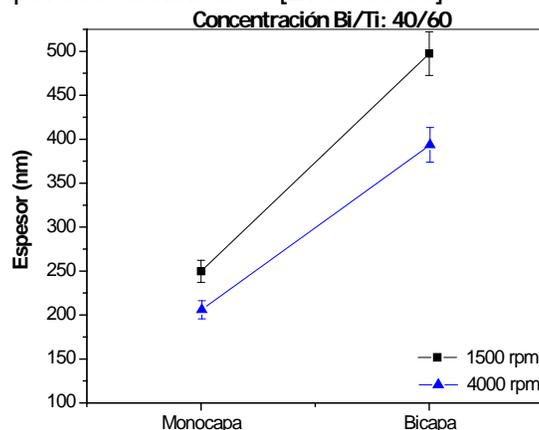
En las figuras 3-85 a 3-89, se indican los valores de espesor para los recubrimientos del sistema BTO en función de la concentración, el número de capas y la velocidad de conformación o centrifugado, con sus correspondientes desviaciones estándar.

La figura 3-85 indica los valores de espesor para recubrimientos de la coconcentración [Bi/Ti: 20/80]. Se evidencia el efecto final que proporciona la velocidad de centrifugado y el número de capas.

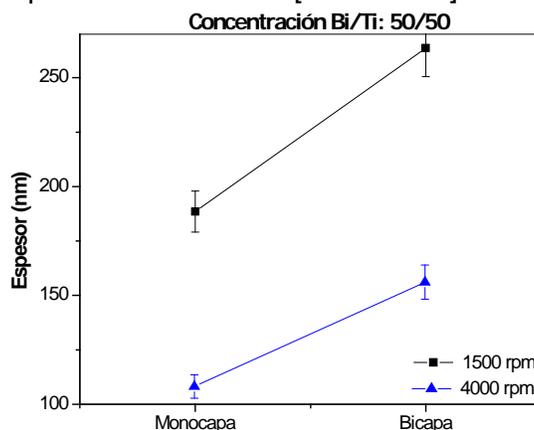
Figura 3-85: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 20/80].



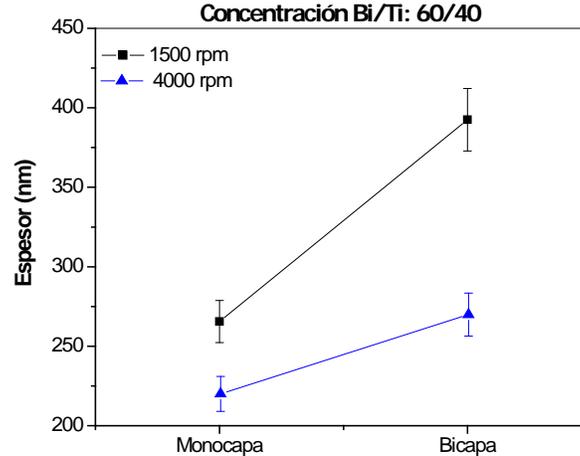
La variación de los espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 40/60], se observa en la figura 3-93. En monocapas la velocidad de centrifugado permite obtener recubrimientos más gruesos a una velocidad de 1500 rpm, pero la diferencia con el espesor a 4000 rpm es de alrededor de 42 nm, como se registra en la tabla 3-38. Para las bicapas, se mantiene la tendencia según la velocidad de centrifugado. También se evidencia que los recubrimientos finales aumentan su espesor al agregar otra capa a la anterior, como era de esperarse.

Figura 3-86: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 40/60].

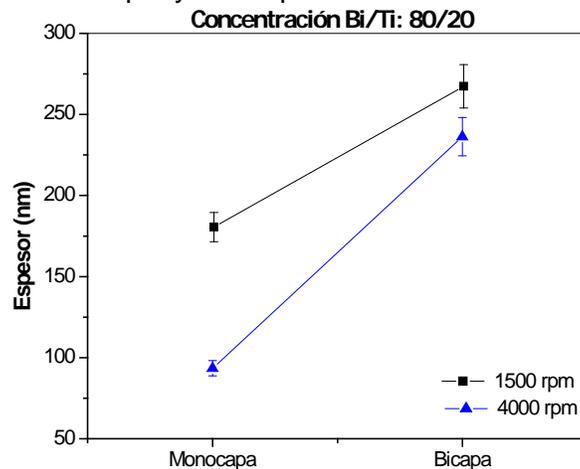
En la figura 3-94 se muestran los resultados de la medición de los espesores para los recubrimientos de la concentración [Bi/Ti: 50/50]. Se mantiene la tendencia en los comportamientos de las películas, bajas velocidades de centrifugado dá como resultado recubrimientos con mayores espesores que los encontrados a 4000 rpm. También el número de capas tiene un efecto directo en el espesor final. Los resultados numéricos del espesor de los recubrimientos se registran en la tabla 3-35.

Figura 3-87: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 50/50]

La gráfica de la figura 3-88 muestra la tendencia de los espesores de las películas de la concentración [Bi/Ti: 60/40]. Los valores correspondientes se encuentran en la tabla 3-35.

Figura 3-88: Espesores para recubrimientos [Bi/Ti: 60/40]

En la figura 3-99 se grafican los espesores de los recubrimientos en monocapa y bicapa a 1500 rpm y 4000 rpm de la concentración Bi/Ti: 80/20. Se evidencia una gran diferencia en el valor del espesor de las monocapas en función de la velocidad de centrifugado. Se mantiene la tendencia en la cual la velocidad de obtención de los recubrimientos influye en el espesor final de la película, como se ha mencionado en los casos anteriores. Existe muy poca diferencia entre los valores de los espesores en las bicapas, como se soporta en el registro de la tabla 3-35.

Figura 3-89: Gráfica de espesores para recubrimientos de la concentración Bi/Ti: 80/20 en monocapa y bicapa a 1500 rpm y 4000 rpm

De los comportamientos en las gráficas 3-85 a 3-89 y con la información registrada en la tabla 3-35, se puede concluir que: 1) las velocidades de centrifugado influyen de forma significativa en el espesor final de los recubrimientos, así: altas velocidades de centrifugado

permiten la obtención de recubrimientos con bajos espesores, en comparación con las películas obtenidas a altas velocidades (4000 rpm). 2) El número de capas también influye en los resultados finales; al aumentar el número de capas aumenta el espesor final de la película. El efecto de la concentración de los precursores determina el valor del espesor final, información que se registra en la tabla 3-35. Los recubrimientos más delgados se manifiestan en la monocapa de la concentración [Bi/Ti]: 20/80 a 4000 rpm, 93 nm. Los mayores espesores se observan en la bicapa [Bi/Ti: 40/60] con 497 nm. El espesor final de la película se ve influenciado por el crecimiento de los óxidos de Bi y Ti, como se evidenció en las micrografías de SEM y AFM.

Tabla 3-35: Valores de espesor para recubrimientos del sistema BTO

Concentración Bi/Ti	Número de Capas	Velocidad de centrifugado	
		1500 rpm	4000 rpm
		Espesor (nm)	
20/80	Monocapa	268,01	155,84
	Bicapa	469,65	393,92
40/60	Monocapa	249,73	207,36
	Bicapa	497,43	394,94
50/50	Monocapa	188,50	108,06
	Bicapa	263,69	156,03
60/40	Monocapa	265,56	220,28
	Bicapa	392,52	270,17
20/80	Monocapa	180,80	93,48
	Bicapa	267,59	236,24

Conclusiones y recomendaciones

En este trabajo de investigación se produjeron, por el método sol-gel, recubrimientos de los sistemas BSO y BTO mediante la técnica de spin coating sobre sustratos de acero inoxidable 316L. Se variaron parámetros como: concentración de los soles, Velocidades de centrifugado y número de capas.

Sistema BSO

La estabilidad de los soles, BSO, catalizados en medio ácido, se extiende por varias semanas hasta que estos empiezan a gelificar; esto se puede concluir observando las curvas que indican la variación de la viscosidad de los soles con el tiempo.

La sinterización de las películas exige una la velocidad de calentamiento lenta y que, además, la máxima temperatura de sinterización no sobrepase la temperatura de 500 °C. Estas condiciones permiten que la eliminación de la parte orgánica sea bien controlada, para evitar la formación de poros, y que la diferencia de dilatación térmica que se presenta en la interfase metal – recubrimiento no sea tan grande que favorezca la formación de grietas en la capa.

La caracterización topográfica, mediante las técnicas SEM y AFM, de los recubrimientos evidencia películas muy rugosas debido al crecimiento superficial de óxidos de bismuto y silicio. Se observó la influencia directa de la concentración de nitrato de bismuto en la rugosidad de los recubrimientos.

Los resultados de evaluación a la corrosión mediante la caracterización por las técnicas EIS y curvas potenciodinámicas de polarización muestran que todos los recubrimientos

mejoran, según la concentración, la velocidad de centrifugado la respuesta anticorrosiva del sustrato. Se evidenció un bajo porcentaje de porosidad y alto porcentaje de efectividad anticorrosiva en los recubrimientos.

Con respecto a las propiedades tribológicas de los recubrimientos BSO se encontró que las tres concentraciones, en función del número de capas y la variación en las velocidades de centrifugado, ofrecen protección al sustrato al indicar tasas de desgaste inferiores a la reportada para el acero inoxidable 316L. En cuanto a los coeficientes de fricción se estableció que ni la velocidad de centrifugado o el número de capas evidencian un aporte significativo a la variación de los valores del coeficiente de fricción en las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Es importante resaltar que si los valores del COF para las capas se comparan con el valor del COF del acero inoxidable 316L sin recubrir, se aprecia una disminución significativa en este valor.

Al evaluar la adhesión en los recubrimientos se observa la aparición de las primeras fallas correlacionadas con la carga cohesiva. La segunda falla corresponde con el levantamiento o de laminación de la película y falla total del recubrimiento. También se observan agrietamientos transversales internos originados por la carga normal y desplazamiento del indentador. Este comportamiento puede explicarse desde el punto de vista de la naturaleza cerámica de las películas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Todos los recubrimientos presentaron una formación cristalina evidenciando una estructura de sillenita $\text{Bi}_{24}\text{O}_{40}\text{Si}_2$.

Sistema BTO

La síntesis de los soles BTO catalizados en medio ácido permitió determinar los tiempos de óptimos de estabilidad para la conformación de los recubrimientos.

La optimización de las condiciones de sinterización de las películas BTO permitieron la obtención de películas densas con poca formación de poros y grietas en función de la concentración de los precursores, el número de capas y las velocidades de centrifugado.

Se determinó la influencia de las altas concentraciones de tetrabutóxido de titanio en las buenas características de densificado de los recubrimientos.

La caracterización anticorrosiva por las técnicas EIS y curvas potenciodinámicas de polarización muestran que los recubrimientos con alto contenido de tetrabutóxido de titanio (precursor del titanio) mejoran la respuesta al ataque de corrosivo, con respecto al sustrato, cuando se encuentran inmersos en solución de Ringer. Se Determinó un bajo porcentaje de porosidad y alto porcentaje de efectividad anticorrosiva en los recubrimientos dependiendo de su concentración, número de capas y velocidad de centrifugado.

La caracterización mediante las técnicas SEM y AFM de los recubrimientos BTO evidencia la influencia de la concentración del nitrato de bismuto en la topografía final de las películas.

Comparando con los resultados de desgaste obtenidos para las cinco concentraciones con relación al número de capas aplicadas al sustrato y variando las velocidades de centrifugado se concluye que todas los recubrimientos del sistema BTO ofrecen protección al sustrato al indicar tasas de desgaste inferiores a la reportada para el acero inoxidable 316L.

Del estudio del coeficiente de fricción para las películas obtenidas del sistema BTO variando número de capas y velocidades de centrifugado se puede concluir que las variaciones abruptas de los coeficientes de fricción pueden deberse a la existencia de debris removidos por el desgaste debido a los procesos propios del desgaste adhesivo. También por los procesos relacionados con el desgaste adhesivo y de desprendimiento de la película. Las fluctuaciones muy grandes que se presentan, posiblemente son debidas a la aparición de partículas de desgaste que generan el aumento abrupto de la fuerza de fricción entre las superficies en contacto y cuando son expulsadas del contacto, la fuerza fricción disminuye. En las pruebas no se observó desgaste de la bola de alúmina.

Los resultados de nanoindentación establecen que todos los recubrimientos estudiados mejoran en esta propiedad con respecto al sustrato. Según los resultados obtenidos, se observa una tendencia proporcional entre la concentración de Tetrabutóxido de titanio presente en la película y el valor de dureza de la misma.

Se observó que ninguna de las películas evidencian una estructura cristalina debido, muy posiblemente, a las temperaturas de sinterizado empleadas en el proceso de consolidación de las películas, las cuales no fueron suficientes para cristalizar el compuesto.

Con respecto a las pruebas de biocompatibilidad, la adhesión celular es un proceso que se lleva a cabo mediante las proteínas que son absorbidas por la superficie de los materiales y las proteínas de la membrana celular conocida como integrina. La interacción entre la integrina y las proteínas extracelulares absorbidas por el recubrimiento condicionan los procesos de proliferación y diferenciación celular. La replicación de los fibroblastos y osteoblastos sobre la superficie de los recubrimientos en comparación a las del sustrato indica que los recubrimientos, sin importar la concentración, favorecen el comportamiento celular. La diferenciación proteica entre los fibroblastos y osteoblastos permite a los osteoblastos mejorar su adhesión a los recubrimientos BTO.

El espesor final de los recubrimientos es influenciado por las velocidades de centrifugado y el número de capas aplicadas al sustrato.

Recomendaciones

Producir los recubrimientos aumentando la temperatura hasta encontrar una fase cristalina esto ayudaría a la hora de conocer la composición, variando el sustrato con un acero resistente a la corrosión por temperatura para evaluar el comportamiento solo de la película.

Realizar un análisis XPS para determinar la estequiometría de los recubrimientos, y un análisis de TEM para conocer el perfil de crecimiento de los recubrimientos esto ayudaría a explicar con mayor certeza el mecanismo de corrosión.

Debido a que el espesor de la película es muy pequeño 350nm aproximadamente, sería interesante conocer el comportamiento a la corrosión a mayores espesores, es muy probable que se mejore el comportamiento como barrera térmica.

A. Anexo: Nano-dureza

Sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$

Las curvas típicas de carga-desplazamiento para las películas delgadas del sistema $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (BSO) obtenidas para monocapas de las concentraciones molares $M1 = 0,75$, $M2 = 0,90$ y $M3 = 1,05$ en función de las velocidades de centrifugado se muestran en las figuras 0-1, 0-2 y 0-3. La respuesta de carga-desplazamiento obtenida por nano-indentación contiene información acerca de la deformación elástica y plástica de los recubrimientos. La información relacionada con las propiedades mecánicas, como la dureza y módulo de Young, se pueden extraer fácilmente a partir de las curvas de carga-desplazamiento como los que se muestran en la figuras 0-1, 0-2 y 0-3 b) y c). La primera inflexión observada, tanto en la curva de carga como en la de descarga, obedece a la relación no lineal que se manifiesta entre la carga y la deformación.

En las figuras 0-1, 0-2 y 0-3 parte a), la carga corresponde a una deformación elasto-plástica y se caracteriza por las propiedades elasto-plásticas del material. La descarga representa generalmente un comportamiento elástico puro. La curva de descarga no sigue una ley lineal, porque durante la retirada del indentador, la relajación elástica conduce a una variación de la forma de la huella y a la vez de la superficie de contacto. Todas las curvas siguen la misma trayectoria en el segmento inicial de carga hasta alcanzar aproximadamente $5000 \mu\text{N}$. Esto indica que, inicialmente, el ensayo es un ensayo de dureza y es idéntico para los recubrimientos en las tres concentraciones. No se observan discontinuidades en el desplazamiento de la punta, esto permite afirmar que durante el ensayo no se creó ninguna nucleación o crecimiento grietas observadas tras la indentación, ni tampoco saltos bruscos que dan indicio de resultados de mala adhesión de las películas al sustrato de acero inoxidable 316L.

Figura 0-1: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa obtenidos a 1500 rpm de las concentraciones molares M1, M2 y M3.

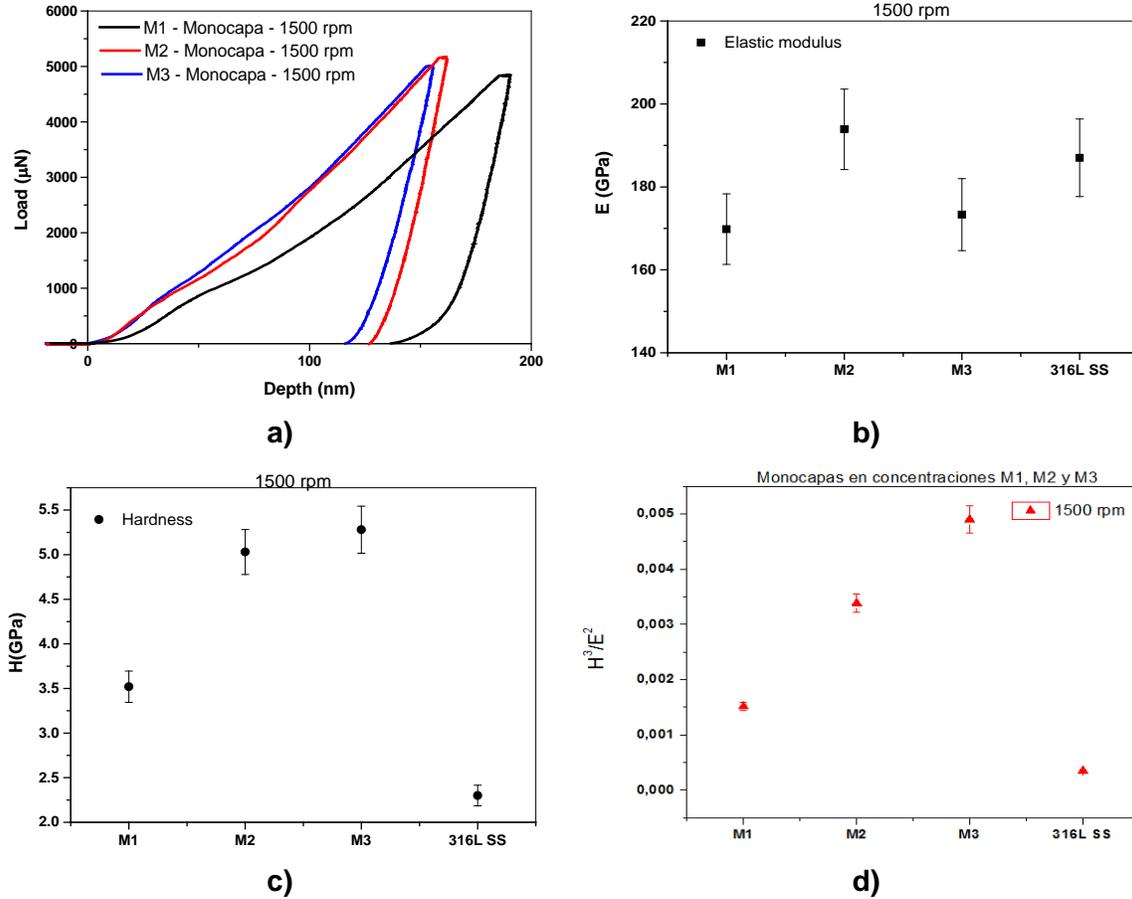


Tabla 0-1: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa obtenidos a 1500 rpm de las concentraciones molares M1, M2 y M3.

Muestra	E(GPa)	H(Gpa)
M1-Monocapa	169.82 ± 8.49	3.52 ± 0.18
M2-Monocapa	193.89 ± 9.69	5.03 ± 0.25
M3-Monocapa	173.31 ± 8.66	5.28 ± 0.26

Sustrato AISI 316L, $E=187 \pm 18$ Gpa y $H=2.3 \pm 0.1$ Gpa [194].

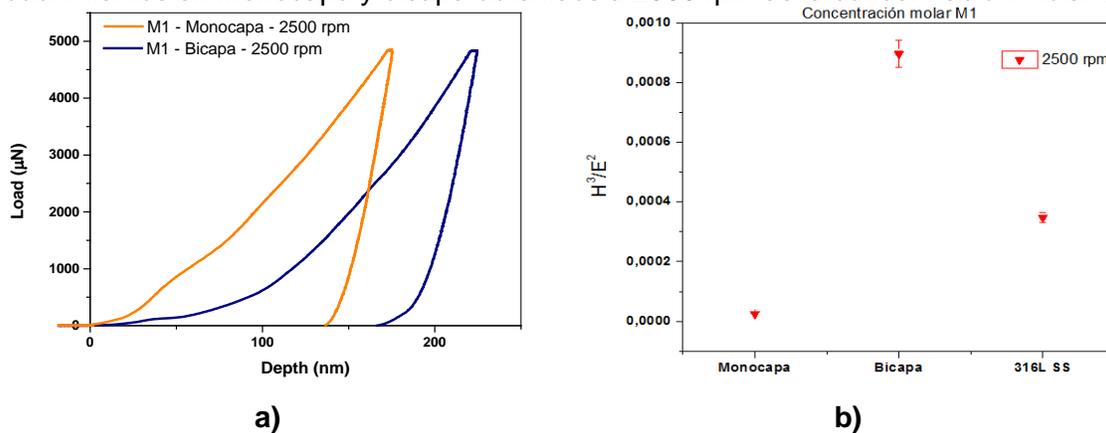
En la figura 0-1 b) y c) se visualizan los valores del módulo de elasticidad y la dureza para los recubrimientos en monocapa a 1500 rpm para las tres concentraciones molares estudiadas. Con respecto al módulo de elasticidad (figura 0-1 b) se encontró que las películas M2 son las más rígidas inclusive mayor que el dato del sustrato. También se determinó que las películas menos rígidas son las M1 y M3. Con respecto a los resultados

de dureza (figura 0-1 b)) se establece que todos los recubrimientos estudiados mejoran en esta propiedad con respecto al sustrato. Según los resultados obtenidos, se observa una tendencia proporcional entre la concentración de TEOS presente en la película y el valor de dureza de la misma. Los mejores resultados se encontraron para las películas M3. En la tabla 0-1 pueden observarse los datos promedio del módulo de Young y la dureza, con sus respectivas desviaciones estándar, evaluados para los recubrimientos del sistema BSO.

La figura 0-2 indica las curvas de indentación y los gráficos del módulo de elasticidad y la dureza para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a velocidades de centrifugado de 2500 rpm de la concentración molar M1. En la figura a) se evidencia la existencia de la bicapa por el desplazamiento a la derecha de la curva carga -desplazamiento respectiva. Los gráficos b) y c) de la figura 0-2 y la tabla 0-2 muestran los valores del módulo elástico y la dureza de la monocapa y bicapa. Los valores del módulo de Young de las películas son menores a los registrados para el sustrato, indicando que las películas son menos rígidas.

Con relación a la dureza y comparando con la información del sustrato, las bicapas presentan valores inferiores; mientras que las monocapas registran valores superiores. La disminución de la dureza puede deberse al crecimiento de óxidos en la superficie de la bicapa.

Figura 0-2: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M1.



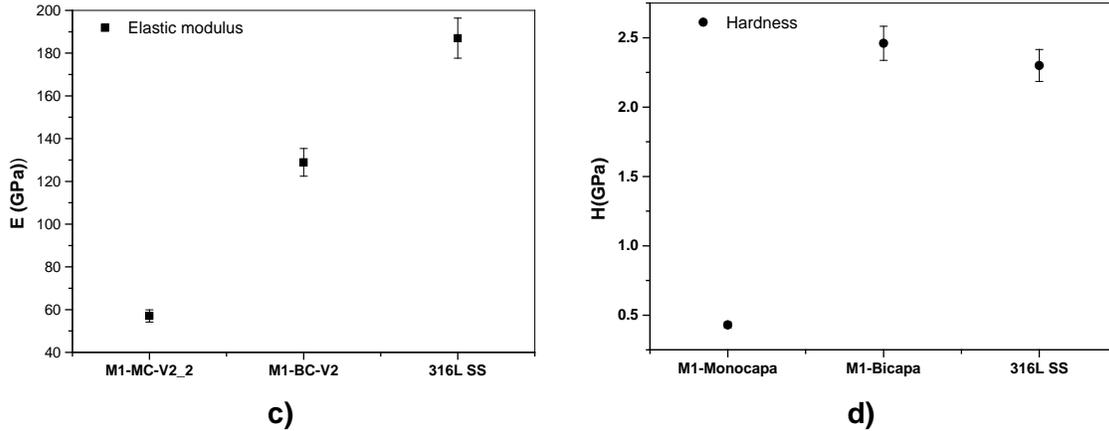


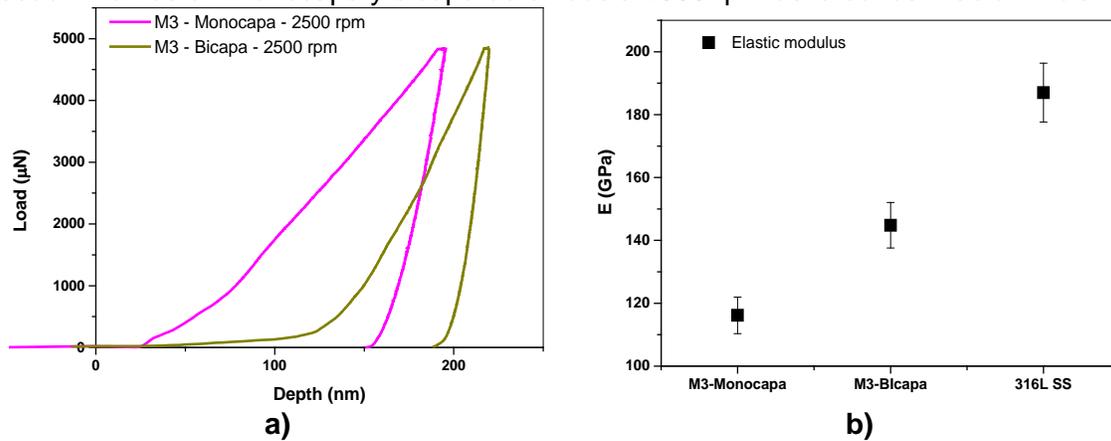
Tabla 0-2: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M1.

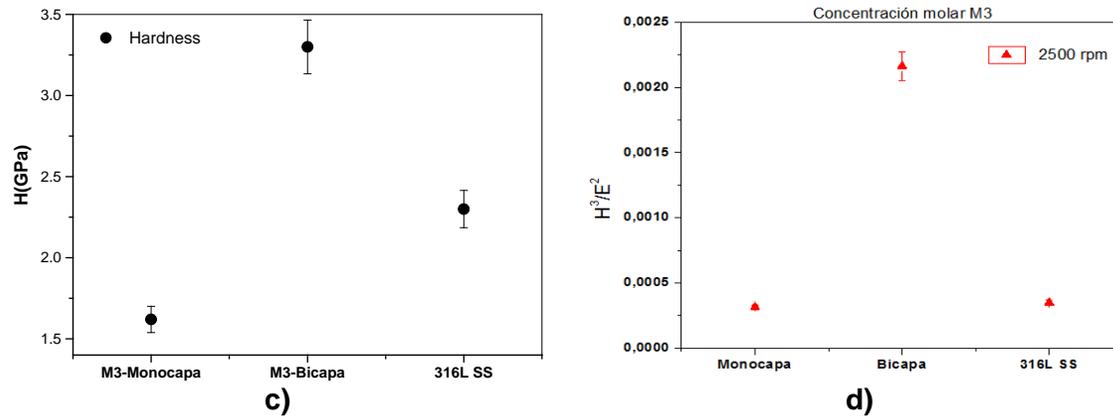
Muestra	E(GPa)	H(Gpa)
Monocapa	57,07 ± 2,85	0,43 ± 0,02
Bicapa	128,90 ± 6,45	2,46 ± 0,13

Sustrato AISI 316L, $E=187 \pm 18$ Gpa y $H=2.3 \pm 0.1$ Gpa [194].

En la figura 0-3 se indica las curvas de nano-indentación a), los valores del módulo de Young b) y c) los valores de dureza, para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos de la concentración M3 a 2500 rpm.

Figura 0-3: a) Curvas de nano-indentación, b) módulo elástico, c) dureza y d) H^3/E^2 de recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M3.





Con respecto al módulo de elasticidad de la figura 0-3 b) y la tabla 0-4, tanto la monocapa como la bicapa se consideran que son menos rígidas que el sustrato 316L, pues se registran valores inferiores en este parámetro en relación con el blanco (sustrato). Respecto de la dureza para las películas se evidencia que la bicapa ofrece mayor dureza, mientras que la monocapa exhibe menor dureza si se compara con la información relacionada para el sustrato.

Tabla 0-3: Valores del módulo de Young y dureza para recubrimientos en monocapa y bicapa obtenidos a 2500 rpm de la concentración molar M3.

Muestra	E(GPa)	H(Gpa)
Monocapa	116,15 ± 5,81	1,62 ± 0,08
Bicapa	128,90 ± 6,45	3,30 ± 0,17

Sustrat 316L, E=187 ± 18 Gpa y H=2,3 ± 0,1Gpa [194]

De la información obtenida en el desarrollo del estudio se evidenció que las películas más rígidas son las Monocapas de la concentración M2 a 1500 rpm y las que ofrecen mayor dureza la monocapa de la concentración M3 a 1500 rpm. Las menos rígidas y a la vez menos duras son las monocapas de la concentración M2 a 2500 rpm. Estos resultados evidencia la influencia de la velocidad de centrifugado en las propiedades mecánicas de las películas estudiadas.

En términos generales, de los resultados de nanoindentación es posible afirmar:

Según algunas investigaciones [195], la nanodureza de los recubrimientos disminuye cuando los esfuerzos cambian de compresión a tensión. También se ha encontrado que que la diferencia en el valor del módulo elástico de los materiales constituyentes de las

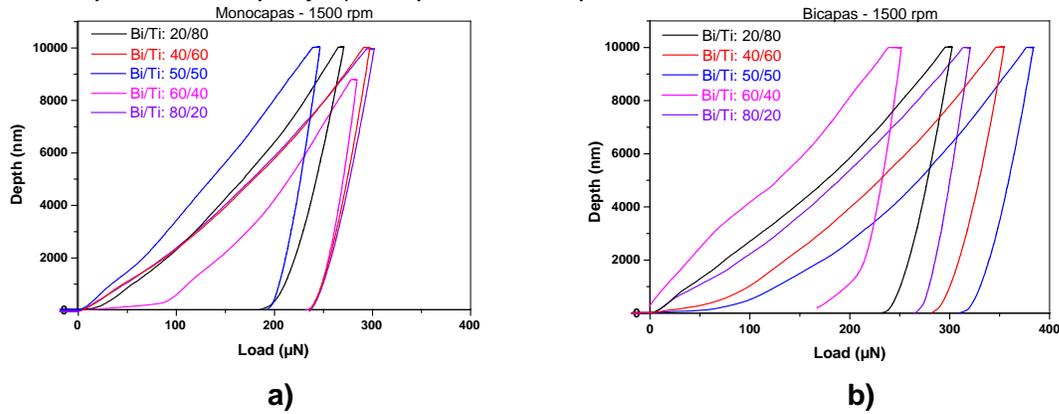
capas causa un descenso en la nanodureza, es decir, las capas cuyo módulo elástico es bajo no son capaces de resistir la generación y crecimiento de grietas y por ende la nanodureza de todo el recubrimiento se ve afectada negativamente [196] Otro factor determinante en la dureza de los recubrimientos lo constituye su microestructura, como se obtuvieron películas con formación de óxidos de bismuto y silicio la difusión de los átomos hace que la interface entre los mismos no esté muy bien definido, por ende la composición muestra un gradiente, estos fenómenos permiten que las dislocaciones se propaguen en la capas permitiendo que dureza disminuya [197], [198] [199], [200].

Sistema BTO

Las curvas típicas de carga-desplazamiento para las películas delgadas del sistema BTO obtenidas para monocapas y bicapas, obtenidas a una velocidad de centrifugado de 1500 rpm se muestran en las figuras 0-4. La respuesta de carga-desplazamiento obtenida por nano-indentación contiene información acerca de la deformación elástica y plástica de los recubrimientos. La información relacionada con las propiedades mecánicas, como la dureza y módulo de Young, se pueden extraer fácilmente a partir de las curvas de carga-desplazamiento. La primera inflexión observada, tanto en la curva de carga como en la de descarga, obedece a la relación no lineal que se manifiesta entre la carga y la deformación.

En las figura 0-4 parte a), la carga corresponde a una deformación elasto-plástica y se caracteriza por las propiedades elasto-plásticas del material. La descarga representa generalmente un comportamiento elástico puro. La curva de descarga no sigue una ley lineal, porque durante la retirada del indentador, la relajación elástica conduce a una variación de la forma de la huella y a la vez de la superficie de contacto. Todas las curvas siguen la misma trayectoria en el segmento inicial de carga hasta alcanzar aproximadamente 5000 μN . Esto indica que, inicialmente, el ensayo es un ensayo de dureza y es idéntico para los recubrimientos en las tres concentraciones. No se observan discontinuidades en el desplazamiento de la punta, esto permite afirmar que durante el ensayo no se creó ninguna nucleación o crecimiento grietas observadas tras la indentación, ni tampoco saltos bruscos que dan indicio de resultados de mala adhesión de las películas al sustrato de acero inoxidable 316L.

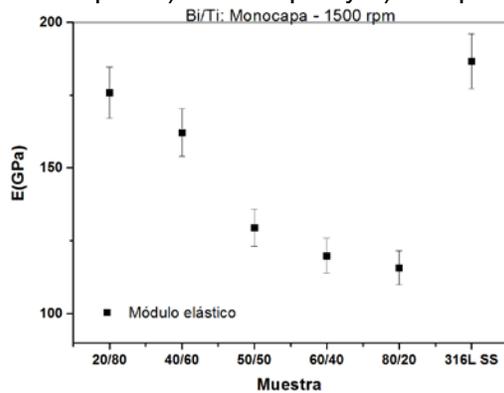
Figura 0-4: Curvas de nano-indentación para recubrimientos del sistema BTO, a) Monocapas a 1500 rpm y b) bicapas a 1500 rpm.



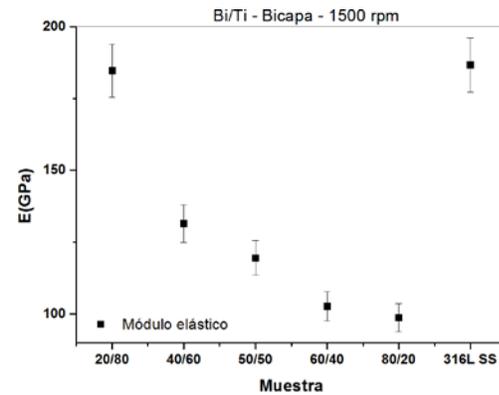
En la figura 0-5 a) y b) se visualizan los valores del módulo de elasticidad y la dureza para los recubrimientos en monocapa y bicapa a velocidades de centrifugado de 1500 rpm y 4000 rpm para las cinco concentraciones molares estudiadas. Con respecto al módulo de elasticidad (figura 0-5 a) y b)) se encontró que las películas con mayor concentración son las más rígidas con valores un poco menores que lo reportado para el sustrato y que el número de capas depositadas sobre el sustrato no influye de forma notoria en el resultado final. Con respecto a los resultados de dureza (figura 0-6 a) y b)) se establece que todos los recubrimientos estudiados mejoran en esta propiedad con respecto al sustrato. Según los resultados obtenidos, se observa una tendencia proporcional entre la concentración de TBT presente en la película y el valor de dureza de la misma.

En la figura 0-5 se indican las gráficas para H3/E2 para los recubrimientos del sistema BTO. La figura a) corresponde a monocapas obtenidas, a diferentes concentraciones de los precursores, a velocidad de centrifugado de 1500 rpm. En cuanto a la b), indica el comportamiento de las películas en bicapa, a diferentes concentraciones y velocidad de centrifugado de 1500 rpm.

Figura 0-5: Gráficas de los módulos de elasticidad para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas

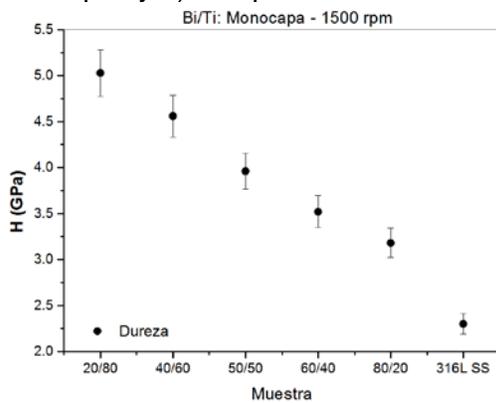


a)

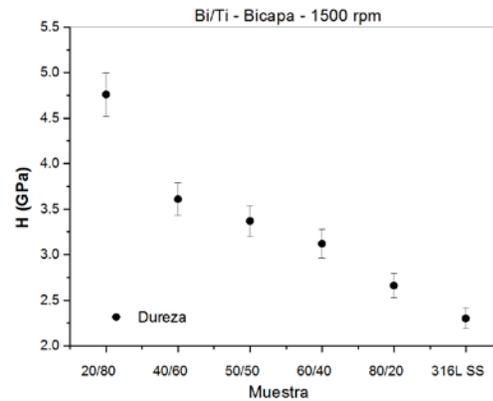


b)

Figura 0-6: Gráficas de dureza para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas

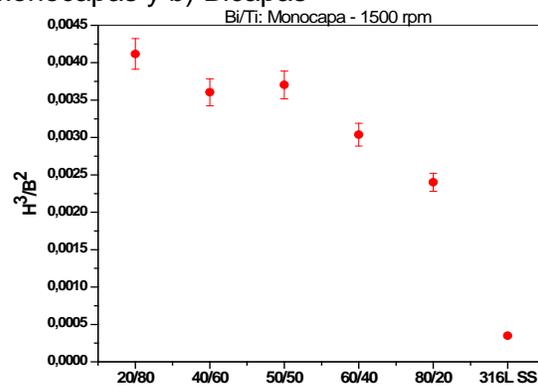


a)

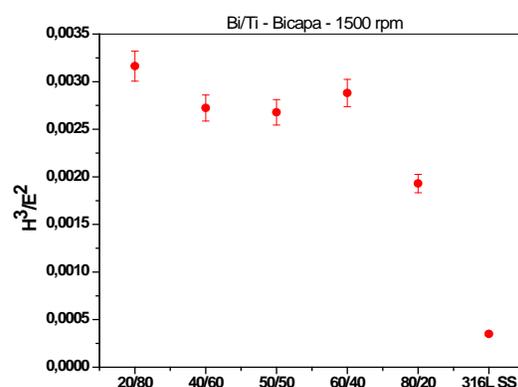


b)

Figura 0-7: Gráficas de H^3/E^2 para recubrimientos del sistema BTO a 1500 rpm. a) Monocapas y b) Bicapas



a)



b)

En términos generales, de los resultados de nanoindentación es posible afirmar: Según algunas investigaciones [195], la nanodureza de los recubrimientos disminuye cuando los esfuerzos cambian de compresión a tensión. También se ha encontrado que que la diferencia en el valor del módulo elástico de los materiales constituyentes de las capas causa un descenso en la nanodureza, es decir, las capas cuyo módulo elástico es bajo no son capaces de resistir la generación y crecimiento de grietas y por ende la nanodureza de todo el recubrimiento se ve afectada negativamente [196] Otro factor determinante en la dureza de los recubrimientos lo constituye su microestructura, como se obtuvieron películas con formación de óxidos de bismuto y silicio la difusión de los átomos hace que la interface entre los mismos no esté muy bien definido, por ende la composición muestra un gradiente, estos fenómenos permiten que las dislocaciones se propaguen en la capas permitiendo que dureza disminuya [197], [198] [199], [200].

B. Anexo: Artículos Publicados

A continuación se relacionan los artículos publicados a la fecha.

1. Effect of forming technique $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ coatings obtained by solgel and supported on 316L stainless Steel

IMRMPT2015

IOP Publishing

Journal of Physics: Conference Series **687** (2016) 012030

doi:10.1088/1742-6596/687/1/012030

Effect of forming technique $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ coatings obtained by sol-gel and supported on 316L stainless steel

J Bautista Ruiz^{1,2}, J Olaya Flórez¹ and W Aperador³

¹Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

²Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, Colombia.

³Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.

E-mail: jorgebautista@ufps.edu.co

Abstract. $\text{Bi}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ type coatings via sol-gel synthesized from bismuth nitrate pentahydrate, and tetraethyl orthosilicate as precursors; glacial acetic acid and 2-ethoxyethanol as solvents, and ethanolamine as complexing. The coatings were supported on AISI 316L stainless steel substrate through dip-coating and spin-coating techniques. The study showed that the spin-coating technique is efficient than dip-coating because it allows more dense and homogeneous films.

<http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/687/1/012030/pdf>

2. SYNTHESIS AND BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF BISMUTH-TITANIUM THIN FILMS OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS



Int. J. Chem. Sci.: 14(3), 2016, 1447-1458

ISSN 0972-768X

www.sadgurupublications.com

SYNTHESIS AND BIOCOMPATIBILITY PROPERTIES OF BISMUTH-TITANIUM THIN FILMS OBTAINED BY SOL-GEL PROCESS

J. BAUTISTA-RUIZ^{a,b}, E. RUIZ^c, J. DUQUE^c, W. APERADOR^{c*} and J. J. OLAYA^d

^aDoctorado En Ingeniería: Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia, BOGOTÁ, COLOMBIA

^bUniversidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta, COLOMBIA

^cSchool of Engineering, Universidad Militar Nueva Granada.

^dUniversidad Nacional de Colombia, BOGOTÁ, COLOMBIA

ABSTRACT

In this article, the biocompatibility Bismuth-titanium coatings is evaluated. The thin films were obtained by the sol-gel method in different concentrations of the precursors, and deposited by spin-coating onto substrates AISI 316 L. The biocompatibility testing as cell adhesion and cytotoxicity as MTT(3-(4,5)-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyl tetrazolium bromide) were performed by fibroblasts cells and the osteoblast cell line for establishing biocompatibility levels in both cell types and therefore, establish the possible applications in the field of medicine.

Key words: Bismuth, Titanium, Sol-gel, Cytotoxicity, Fibroblasts, Osteoblast.

C. Anexo: Artículos en proceso de publicación.

1. En Revista de Ingeniería – Universidad de Antioquia.

Biocompatibility on 316L Stainless Steel Substrates of Bismuth-Silicate films synthesized by sol-gel

Biocompatibilidad en sustratos de acero inoxidable 316L de películas de silicato de bismuto sintetizadas por sol-gel

Jorge Bautista-Ruiz^{1,2*}, Jhon J. Olaya³, Willian A. Aperador⁴

(1) Programa de Doctorado en Ingeniería: Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá – Colombia.

(2) Facultad de Ciencias, Dpto. de Física, Universidad Francisco de Paula Santander, Av. Gran Colombia 12E-96, San José de Cúcuta – Colombia.

(3) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45, Bogotá – Colombia.

(4) Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada, Carera. 11 101-80 Bogotá – Colombia.

*Autor de correspondencia: +57+ 5776655 ext: 296 correo electrónico: jorgeh.bautista@gmail.com, jorgebautista@ufps.edu.co

ABSTRACT

Bismuth silicate, (BSO) thin films have been fabricated by sol-gel process. The stable sol was synthesized by using Bismuth nitrate (III) pentahydrate and Tetraethyl Orthosilicate (TEOS). Nanohardness and elastic modulus of the samples were measured by nanoindentation using a Berkovich diamond tip with a minimum penetration depths of 30 nm. Hardness and elastic modulus values were determined from the load-displacement curves by the Oliver-Pharr method. It found that coatings can improve the hardness of the substrate, the higher the concentration of TEOS higher hardness value. Additionally, the films were characterized by Atomic Force Microscopy AFM, Scanning Electron Microscopy SEM, X-ray diffraction DRX, the thickness was measured and biocompatibility test were developed. This study allowed to establish the potential offered by coatings in applications of biocompatibility.

Keywords: nano-indentation, bismuth silicate films, sol-gel, biocompatibility.

2. En Revista Ingeniería y Universidad, Pontificia Universidad Javeriana

Effect of centrifugal speed on the anticorrosive properties of Bismuth-Silicon coatings obtained by the sol-gel method on substrates 316L¹

Efecto de la velocidad de centrifugado en las propiedades anticorrosivas de recubrimientos bismuto-silicio obtenidos por el método sol-gel sobre sustratos 316L

Jorge Bautista-Ruiz²

William Aperador Chaparro³

Jhon Jairo Olaya Flórez⁴

Abstract

In this investigation, the $\text{Bi}_{24}\text{Si}_{40}\text{O}_{72}$ sillenite was synthesized via sol-gel and applied on 316L stainless steel substrates by spin coating varying speed. In the coatings obtained, the corrosion response was evaluated in a simulated physiological solution by electrochemical impedance spectroscopy and polarization potentiodynamic curves. Morphology and surface topography was studied, the microstructure was also determined, the values of thickness and roughness in the coatings. The results of this study allow to establish a high degree of anticorrosive effectiveness offered by the coatings as a function of the number of layers applied to the substrate and their applicability in biocompatibility.

Keywords: anticorrosive properties, sol-gel, bismuth-silicon, biocompatibility.

3. En *International Journal of Electrochemical Science* journal.

Sol-gel Synthesis of Bismuth-Titanium Coatings for Biocompatibility Applications on 316L Stainless Steel

J. Bautista-Ruiz^{1,2}, W. Aperador³, J. Olaya⁴,

1. Doctoral Program in Engineering Science and Technology of Materials. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá - Colombia

2. Universidad Francisco de Paula Santander, San José de Cúcuta - Colombia

3. Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá – Colombia

4. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá - Colombia

Abstract

Bismuth Titanium, (BTO) thin films have been sintetized by sol-gel process. The stable sol was synthesized by using Bismuth nitrate (III) pentahydrate and Titanium(IV) butoxide. The films were deposited by spin-coating at 4000 rpm. Additionally, the films were characterized topographically by Scanning Electron Microscopy SEM, X-ray diffraction XRD, the thickness was measured and biocompatibility test were developed. It was found that the coatings with high composition of the precursor titanium (IV) butoxide offer the best results as an anticorrosive application. As well, that the growth of cells is homogeneous on the surface of the coatings indicating that the medium offered by the films does not present active cytotoxicity and surpass in a large number the cellular growth level compared to stainless steel. This study allowed to establish the potential offered by coatings in applications of biocompatibility.

Keywords: corrosion, BTO films, sol-gel, biocompatibility

Bibliografía

- [1] D. Uhlmann y et.al., «The future of sol.gel science and technology.,» *J. Sol-gel Sci. Tech*, vol. 8, pp. 1083-1091, 1997.
- [2] M. Fontana, *Corrosion Engineering*, Boston: McGraw-Hill, Inc., 1987.
- [3] L. Fedrizzi y et.al., «The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol–gel zirconia films,» *Electrochimica Acta*, vol. 46, p. 3715–3724, 2001.
- [4] A. Nazeri y et.al., «Synthesis and Properties of Cerium and Titanium Oxide Thin Coatings for Corrosion Protection of 304 Stainless Steel,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 10, nº 3, pp. 317-331, 1997.
- [5] T. Sugama, «Cerium acetate-modified aminopropylsilane triol: A precursor of corrosion-preventing coating for aluminum-finned condensers,» *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 2, nº 8, pp. 649-659, 2005.
- [6] M. Atik y et.al., «Sol-gel thin films for corrosion protection,» *Ceram. Int.*, vol. 21, p. 403–406, 1995.
- [7] H. Cheraghia, M. Shahmiria y Z. Sadeghianb, «Corrosion behavior of TiO₂–NiO nanocomposite thin films on AISI 316L stainless steel prepared by sol–gel method,» *Thin Solid Films*, vol. 522, p. 289–296, 2012.
- [8] D. Sidanea, D. Chicotb, S. Yalaa y et.al., «Study of the mechanical behavior and corrosion resistance of hydroxyapatite sol–gel thin coatings on 316 L stainless steel pre-coated with titania film,» *Thin Solid Films*, vol. 593, p. 71–80, 2015.
- [9] E. Salahinejad, M. Hadianfard, D. Macdonald y et.al., «A new double-layer sol–gel coating to improve the corrosion resistance of a medical-grade stainless steel in a simulated body fluid,» *Materials Letters*, vol. 97, pp. 162-165, 2013.
- [10] K. Nagasaki, «Síntesis y caracterización de recubrimientos sol-gel aplicados en aleaciones ferrosas,» Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.

- [11] C. Zamora, «Evaluación de distintas técnicas de deposición de recubrimientos sol-gel en aleaciones de aluminio,» Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2014.
- [12] C. Brinker y G. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, San Diego: Academic Press, Inc., 1990.
- [13] D. Segal, «Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates,» *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 183, vol. 63, pp. 183- 191, 1984.
- [14] A. J. López, «Comportamiento frente a la corrosión y desgaste de recubrimientos de sílice sol-gel sobre material compuesto Al-SiC,» Universidad Rey Juan Carlos, Móstoles, 2007.
- [15] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, London: Imperial College Press, 2004.
- [16] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*, Londres: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [17] P. C. Hiemenz, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, New York: Marel Dekker, 1977.
- [18] J. Livage y U. Lemerle, «Transition Metal Oxide Gels and Colloids,» *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 103 - 122, 1982.
- [19] P. Flory, *The Physics of Polymer Chemistry*, London: Cornell Univ. Press, 1954.
- [20] G. Andrade, «Conformación de recubrimientos de silicio - circonio y silico-circonio-titanio utilizando la técnica sol-gel,» Universidad del Cauca, Popayán, 2004.
- [21] C. Sanchez y F. Ribot, «Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry,» *New Journal of Chemistry*, vol. 18, pp. 1007 - 1047, 1994.
- [22] A. Mafla, «Conformación de recubrimientos cerámicos de sílice-titanio por el método sol-gel,» Universidad del Cauca, Popayán, 2003.
- [23] R. Aelion y et.al., «Hydrolysis of Ethyl Silicate,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, nº 12, p. 5705–5712, 1950.

- [24] J. Bautista-Ruiz, «Producción y caracterización de capas cerámicas SiO₂-TiO₂-ZrO₂ sintetizadas por el método sol-gel,» Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Tunja, 2006.
- [25] H. G. Floch y et.al., «Sol-gel optical coatings for lasers,» *American Ceramic Society Bulletin*, vol. 74, nº 10, pp. 60-63, 1995.
- [26] J. Bautista-Ruiz y et.al., Conformación de películas delgadas tipo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas, Tunja: Jotamar Ltda, 2008.
- [27] A. Vega y G. Scherer, «Study of structural evolution of silica gel using ¹H and ²⁹Si NMR,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 111, nº 2, pp. 153-166, 1989.
- [28] Brewer Science, «Spin coating theory,» 2015. [En línea]. Available: www.brewerscience.com/spin-coating-theory. [Último acceso: 15 agosto 2015].
- [29] Wikimedia Commons, «SolGel SpinCoating.jpg,» 26 Febrero 2015. [En línea]. Available: https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ASolGel_SpinCoating.jpg. [Último acceso: 25 Agosto 2015].
- [30] S. Gonzáles, «Diseño mecánico de un equipo para medida de la viscosidad en fluidos no newtonianos,» Universidad Politécnica de Cartagena, Cartagena, 2009.
- [31] R. Conley, Espectroscopía Infrarroja, Madrid: Alambra, 1979.
- [32] S. Surinach y et.al., «La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de materiales,» *BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR.*, vol. 31, pp. 1-17, 1992.
- [33] Universidad de los Andes, «Descripción de la Técnica MEB,» Uniandes, 2012. [En línea]. Available: <https://investigaciones.uniandes.edu.co/index.php/en/centro-de-microscopia/microscopio-electronico-de-barrido-meb/descripcion-de-la-tecnica-meb>. [Último acceso: 01 septiembre 2015].
- [34] J. Parra, «EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION A ALTAS TEMPERATURAS Y SU COMPORTAMIENTO COMO BARRERA TERMICA DE BixTiyOz,» Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2014.
- [35] H. a. R. R. “. Uhligm, Corrosion and corrosion control: An introduction to corrosion science and engineering, New York: John Wiley & Sons, 1985.

- [36] M. e. Andrade, «Corrosión y protección metálica,» Consejo Superior de investigaciones científicas (CSIC), Madrid, 1991.
- [37] M. Castro, «Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética EPD a partir de suspensiones Sol-gel,» Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Madrid, 2003.
- [38] S. e. Dexter, «Effect of Sea Water Biofilms on Corrosion Potential and Oxygen Reductions on Stainless steel,» *Corrosion*, vol. 87, p. 7171 – 732, 1988.
- [39] J. e. Mendoza, «Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión,» 2012. [En línea]. Available: <http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>. [Último acceso: 07 Septiembre 2015].
- [40] J. Caballero, «Caracterización de recubrimientos de TiNbCN sometidos a fenómenos de desgaste por micro-abrasión SIMULADO,» Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, 2015.
- [41] M. Gómez, «Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros,» Universitat de Barcelona, Barcelona, 2005.
- [42] A. Adamson, *Physical Chemistry of surface*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990.
- [43] K. Johnson, *Contact Mechanics*, Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [44] W. a. P. G. Oliver, «An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,» *J. Mater. Res.*, vol. 7, nº 6, pp. 1564-1583, 1992.
- [45] C. Pérez, «Caracterización mecánica de recubrimientos sol-gel de zirconia. C. Pérez. Gand,» de *VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*, Gandía, 2002.
- [46] J. Andrés, «Materiales biocompatibles,» blogspot.com.co, 23 mayo 2013. [En línea]. Available: <http://materialesbiocompatibles.blogspot.com.co/>. [Último acceso: 15 septiembre 2015].
- [47] A. e. Garzón, «Estado del arte en biocompatibilidad de recubrimientos,» *Revista Visión Electrónica*, vol. 7, nº 1, pp. 160 - 177, 2013.

-
- [48] R. e. Olivares, «Biocompatibility of niobium Coatings,» *Coatings*, vol. 1, pp. 72-87, 2011.
- [49] C. a. L. Y. Kang, «Carbohydrate polymer grafting on stainless steel surface and its biocompatibility study,» *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, vol. 18, n° 5, pp. 1670-1675, 2012.
- [50] U. Vijayalakshmi y S. Rajeswari, «Synthesis and characterization of sol-gel derived glass-ceramic and its corrosion protection on 316L SS,» *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 43, p. 251-258, 2007.
- [51] P. Galliano y et.al., «Sol-gel coatings on 316L steel for clinical application,» *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, p. 723-727, 1998.
- [52] A. Pepe y et.al., «Preparation and characterization of cerium doped silica sol-gel coatings on glass,» *Journal of sol-gel science and technology*, vol. 39, n° 2, pp. 131-138, 2006.
- [53] C. Ortiz y e. al., «Multi-capas ceramicas SiO₂ -TiO₂ -ZrO₂ sintetizadas por el metodo sol-gel para aplicaciones anticorrosivas,» *Revista Colombiana de Física*, vol. 38, n° 4, pp. 1455-1458, 2006.
- [54] J. Makenzie y et.al., «Physical Properties of Sol-Gel Coatings,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology.*, vol. 19, pp. 23-29, 2000.
- [55] J. Danborenea y et.al., «Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel,» *J. Sol-gel Sc Tech.*, pp. 125-130, 1995.
- [56] D. Wuang, «Sol-gel coatings on metals for corrosion protection,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, pp. 327-338, 2009.
- [57] M. Menning y et.al., «Investigations of Glass-Like Sol-Gel Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel Against Liquid and Gaseous Attack,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, n° 1, pp. 717-722, 1998.
- [58] D. Vasconcelos y et.al., «Corrosion resistance of stainless steel coated with sol-gel silica,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, n° 1, p. 135-139, 2000.
- [59] T. Chou y et.al., «Sol-Gel Derived Hybrid Coatings for Corrosión Protection,» *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 321-327, 2003.

- [60] B. Veeraghavan y et.al., «Development of a Novel Electrochemical Method to Deposit High Corrosion Resistant Silicate Layers on Metal Substrate,» *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 6, pp. B4-B8, 2003.
- [61] S. Ono y et.al., «Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method,» *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 147-153, 2004.
- [62] L. Jianguo y et.al., «Enhancement of the erosion–corrosion resistance of Dacromet with hybrid SiO_2 sol–gel,» *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, pp. 4967-4975, 2006.
- [63] A. Conde y et.al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 37, pp. 79-, 2006.
- [64] M. Simoes y et.al., «Some properties of protective sol-gel glass coatings on sintered stainless steels,» *Journal of Non-Crystalline solids*, vol. 273, pp. 159-163, 2000.
- [65] A. Balamurugan y et.al., «Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment,» *Materials Letters*, vol. 57, p. 4202–4205, 2003.
- [66] J. Ballarre y et.al., «Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coatings on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 203, pp. 3325-3331, 2009.
- [67] S. Tiwari y et.al., «Development and characterization of sol–gel silica–alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 201, p. 7582–75, 2007.
- [68] E. Nouri y et.al., «Investigation of structural evolution and electrochemical behaviour of zirconia thin films on the 316L stainless steel substrate formed via sol–gel process,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 205, pp. 5109-5115, 2011.
- [69] A. Balamurugan y et.al., «Evaluation of TiO_2 coatings obtained using the sol–gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid,» *Materials Letters*, vol. 59, p. 3138 – 3143, 2005.
- [70] J. Masalski y et.al., «Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al_2O_3 coatings deposited by the sol-gel method,» *Thin Solid Films*, vol. 349, pp. 186-190, 1999.

- [71] J. Burbank y M. Woydt, «Friction and wear reductions in slip rolling steel contracts through pre-conditioned chemical tribofims from bismuth compounds,» *Wear*, vol. 360, pp. 29-37, 2016.
- [72] R. Cisler, S. Hsu, A. Phillips, B. Pastore, R. Krinquer, H. Faci y C. Lege, «Process for producing bismuth dithiocarbamates and dithiophosphorates». International Patente CA2389296 A1, 05 10 2001.
- [73] G. Wan y D. Meijer, «Use of organic bismuth compounds in extreme pressure grease lubricant compositions for rolling bearing application with extended service life». Europe Patente EP 0 675 192, 11 09 2002.
- [74] O. Rohr, «Bismuth, a new metallic but non-toxic replacement for lead as EP additive in greases,» de *Annual Meeting of the NLGI*, Hilton Head Island, SC, U.S.A., 1992.
- [75] O. Rohr, «Bismuth – the new ecologically green metal for modern lubricating engineering,» *Ind. Lubr. Tribol.*, vol. 54, nº 4, p. 153–164, 2002.
- [76] R. Hein, «Evaluation of bismuth naphthenate as an EP additive,» *Lubr. Eng.*, vol. 56, nº 11, pp. 45-51, 2000.
- [77] T. Karol y S. Donnelly, «Preparation of bismuth dithiocarbamates». United States Patente 5,631,214, 20 05 1997.
- [78] R. Cisler, S. Hsu, A. Phillips y B. Pastore, «Process for producing bismuth dithiocarbamates and dithiophosphate». International Patente CA2389296 A1, 10 05 2001.
- [79] B. Tlili, A. Barkaoui y M. Walock, «Tribology and wear resistance of the stainless steel, the sol-gel coating impact on the friction and damage,» *Tribology International*, nº doi:10.1016/j.triboin.2016.06.004, p. In press, 2016.
- [80] B. Jönsson y S. Hogmark, «Hardness measurements of thin films,» *Thin Solid Films*, vol. 114, pp. 257-269, 1984.
- [81] M. Richard y M. Fulrath, «Internal Stresses in Model Ceramic Systems,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, nº 9, pp. 423-429, 1959.
- [82] J. Li, Y. Lu, H. Zhang y L. Xin, «Effect of grain size and hardness on fretting wear behaviour of Inconel 600 alloys,» *Tribology International*, vol. 81, pp. 215-222, 2015.

- [83] E. d. Wit, B. Blanpain, L. Froyen y J.-P. Celis, «The tribochemical behaviour of TiN-coatings during fretting wear.,» *Wear*, vol. 217, p. 215, 1998.
- [84] A. López, A. Ureña y J. Rams, «Wear resistant coatings: Silica sol-gel reinforced with carbon nanotubes,» *Thin Solid Films*, vol. 519, nº 22, pp. 7904-7910, 2011.
- [85] H. Rahimi, R. Mozaffarinia y A. Hojj, «Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol-gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083,» *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, nº 7, pp. 603-608, 2013.
- [86] X. He y X. Shi, «Self-repairing coating for corrosion protection of aluminum alloy,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 65, nº 1, pp. 37-43, 2009.
- [87] A. López, A. Ureña y J. Rams, «Wear improvement of sol-gel silica coatings on A380/SiCp aluminium composite substrate by diode laser sintering,» *Materials & Design*, vol. 32, nº 7, p. 3865–3875, 2011.
- [88] M. Zhang, M. Rong, S. Yu, B. Wetzel y K. Frie, «Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites,» *Wear*, vol. 253, p. 1086–1093, 2002.
- [89] M. Rong, M. Zhang, . G. Ji, B. Wetzel y K. Friedrich, «Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites,» *Trib. Inter.*, vol. 36, p. 697–707, 2003.
- [90] J. Rams, A. López, M. López y A. Ureña, «Wear resistance of multilayered sol-gel silica layers on aluminium matrix composites,» *Surf Coat Technol*, vol. 202, p. 1144–1148, 2007.
- [91] M. Keshavarz, D. Vasilevski, R. A. Masut y S. Turenne, «Mechanical properties of bismuth telluride based alloys with embedded MoS₂ nano-particles,» *Materials & Design*, vol. 103, pp. 114-121, 2016.
- [92] K. Phani y S. Niyogi, «Elastic modulus-porosity relationship for Si₃N₄,» *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 6, p. 511–515, 1997.

- [93] H. Yoshimura, A. Molisani, N. Narita, P. Cesar y H. Goldenstein, «Porosity dependence of elastic constants in aluminum nitride ceramics.,» *Mater. Res.*, vol. 10, p. 127–133, 2007.
- [94] W. Callister y D. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*, Hoboken, N.J: Wiley, 2012.
- [95] D. Hull y D. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Boston: Oxford Oxfordshire, 2001.
- [96] W. Smith y J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering*, Boston: McGraw-Hill, 2005.
- [97] M. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R. Masut y S. Turenne, «Effect of suppression of grain growth of hot extruded (Bi_{0.2}Sb_{0.8})₂Te₃ thermoelectric alloys by MoS₂ nanoparticles,» *J. Electron. Mater.*, vol. 43, p. 2239–2246, 2014.
- [98] J. Feldman, «Elastic constants of 2H-MoS₂ and 2H-NbSe₂ extracted from measured dispersion curves and linear compressibilities,» *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 37, p. 1141–1144, 1976.
- [99] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, G. Steele, H. van der Zant, N. Agrait y G. Rubio-Bollinger, «Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets,» *Adv. Mater.*, vol. 24, p. 772, 2012.
- [100] M. Balasubramaniam, «Introduction to composites,» de *Composite Materials and Processing*, CRC Press, 2013, p. 1–30.
- [101] D. Avnir y S. Braun, *Biochemical aspects of sol-gel science and technology: a special issue of the journal o sol-gel science and technology*, New York: Springer-Verlag, 1996.
- [102] A. Nieto, S. Areva, T. Wilson, R. Viitala y M. Vallet-Regí, «Cell viability in a wet silica gel,» *Acta Biomater*, vol. 5, p. 3478–3487, 2009.
- [103] R. Campostrini y G. Carturam, «Immobilisation of plant cells in hybrid sol–gel material,» *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 7, pp. 47-97, 1996.
- [104] E. Pope, «Bioartificial organs I: silica gel encapsulated pancreatic islets for the treatment of diabetes mellitu,» *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 8, pp. 635-639, 1997.

- [105] M. Vallet-Regí, «Revisiting ceramics for medical applications,» *Dalton Trans*, vol. 44, pp. 5211-5220, 2006.
- [106] M. Vallet-Regí, F. Balas y D. Arcos, «Mesoporous materials for drug delivery,» *Angew Chem Int Ed*, vol. 46, pp. 7548-7558, 2007.
- [107] A. Salinas y M. Vallet-Regí, «Evolution of ceramics with medical applications,» *Z Anorg Allg Chem*, vol. 633, p. 1762–1773, 2007.
- [108] M. Vallet-Regí, «Nanostructured mesoporous silica matrices in nanomedicine,» *J Intern Med*, vol. 267, pp. 22-43, 2010.
- [109] M. Vallet-Regí y F. Balas, «Silica materials for medical applications,» *Open Biomed Eng J.*, vol. 2, p. 1–9, 2008.
- [110] M. Vallet-Regí, «Ceramics for medical applications,» *J Chem Soc Dalton Trans*, p. 97–108, 2001.
- [111] M. Vallet-Regí y otro, «Bone repair and regeneration possibilities,» *Materialwiss Werkst*, vol. 37, p. 478–484, 2006.
- [112] L. Hench, «The story of bioglass,» *J Mater Sci Mater Med*, vol. 17, pp. 967-978, 2006.
- [113] D. Arcos y M. Vallet-Regí, «Sol–gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration,» *Acta Biomaterialia*, vol. 6, nº 8, p. 2874–2888, 2010..
- [114] M. Juan-Díaz, M. Martínez-Ibáñez, I. Lara-Sáez, S. da Silva, R. Izquierdo, M. Gurrunchaga, I. Goñi y J. Suay, «Development of hybrid sol–gel coatings for the improvement of metallic biomaterials performance.,» *Progress in Organic Coatings*, vol. 96, p. 42–51, 2016.
- [115] S. Areva, V. Añaritalo, S. Tuusa, M. Jokinen, M. Lind y T. Peltola, «Sol-gel-derived $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ implant coatings for direct tissue attachment. Part II: Evaluation of cell response,» *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 18, nº 8, p. 1633–1642, 2007.
- [116] Y. Zhao, L. Xu, Y. Wang y C. Gao, «Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol–gel one step hydrolysis,» *Catalysis Today*, vol. 93–95, p. 583–588, 2004.
- [117] A. Ochsenbein, F. Chai y S. Winter, «Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol–gel process on titanium substrates,» *Acta Biomaterialia*, vol. 4, nº 5, p. 1506–1517, 2008.

- [118] V. Ääritalo, M. Piispanen y A. Rosling. , «Silicon releasing sol–gel TiO₂–SiO₂30/70 films,» *Thin Solid Films*, vol. 519, nº 22, p. 7845–7849, 2011.
- [119] A. Ochsenbein, F. Chai, S. Winter, M. Traisnel y J. Breme, «Osteoblast responses to different oxide coatings produced by the sol–gel process on titanium substrates,» *Acta Biomaterialia*, vol. 4, nº 5, p. 1506–1517, 2008.
- [120] T. Webster, R. Siegel y R. Bizios, «Osteoblast adhesion on nanophase ceramics,» *Biomaterials*, vol. 20, p. 1231–1237, 1999.
- [121] E. Vogler, «Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces.,» *Adv Colloid Interf*, vol. 74, p. 69–117, 1998.
- [122] C. Haynes y W. Norde, «Globular proteins at solid/liquid interfaces,» *Colloid Surf B*, vol. 2, p. 517–566, 1994.
- [123] E. Den Braber, J. de Ruijter, H. Smits y L. Ginsel, «Effect of parallel surface microgrooves and surface. energy on cell growth,» *J Biomed Mater Res*, vol. 29, pp. 511-518, 1995.
- [124] A. Michiardi, C. Aparicio, B. Ratner, J. Planell y J. Gil, «The influence. of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces,» *Biomaterials*, vol. 28, p. 586–594, 2007.
- [125] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Mueller , R. Thull y J. Breme, «Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion,» *J Biomed Mater Res*, vol. 79A, p. 166–175, 2006.
- [126] Y. Zhang, Y. Zhao, P. Huang, Y. Han y P. Bataillon-Linez, «Surface energy analysis of treated titanium and effects on cell adhesion,» *Rare Metal Mat Eng*, vol. 33, pp. 518-521, 2004.
- [127] Z. Guo, F. Zhou, J. Hao y W. Liu, «Stable biomimetic super-hydrophobic engineering materials,» *J Am Chem Soc.*, vol. 127, p. 15670–15671, 2005.
- [128] R. Narhe y D. Beysens, «Water condensation on a super-hydrophobic spike surface,» *Europhys Lett*, p. 98–104, 2006.
- [129] N. Blanchemain, F. Chai, M. Bacquet y L. Gengembre, «Improvement of biological response of YAG Laser irradiated polyethylene,» *J Mater Chem*, p. 4041–4049, 2007.

- [130] R. Thull, «Metals as biomaterials,» de *Tissue-implant interaction*, Chichester, UK, John Wiley & Sons, 1998, p. 291–315.
- [131] L. Guo, W. Feng, X. Liu, C. Lin, L. Baoe y Y. Qiang, «Sol-gel synthesis of antibacterial hybrid coatings on titanium,» *Materials Letters*, vol. 160, nº 1, p. 448–451, 2015.
- [132] B. Samuneva, P. Djambaski, E. Kashchieva, G. Chernev, L. Kabaivanova, E. Emanuilova y I. Miranda, «Sol-gel synthesis and structure of silica hybrid biomaterials,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, nº 2, p. 733–740, 2008.
- [133] D. Staedler, S. Passemard, T. Magouroux, A. Rogov y C. Manus, «Cellular uptake and biocompatibility of bismuth ferrite harmononic advanced nanoparticles,» *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 11, nº 4, pp. 815-824, 2015.
- [134] J. Han, Y. Huang, X. Wu, C. Wu, W. Wei y B. Peng, «Tunable Synthesis of Bismuth Ferrites with Various Morphologies,» *Adv Mater*, vol. 18, pp. 2145- 2148, 2006.
- [135] E. Montanari, G. Calestani, A. Miquiori y M. Dapiaq, «High-Temperature Polymorphism in Metastable BiMnO_3 ,» *Chem Mater*, vol. 17, pp. 6457-6467, 2005.
- [136] S. Niitaka, M. Azuma, M. Takano y E. Nishibori, «Crystal structure and dielectric and magnetic properties of BiCrO_3 as a ferroelectromagnetic,» *Solid State Ionics*, vol. 172, pp. 557-559, 2004.
- [137] J. Wang, J. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. Ogale y B. Liu, «Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures,» *Science*, vol. 299, nº 5613, p. 1719—1722, 2003.
- [138] K. Mahesh, V. Palkar, K. Srinivas y S. Suryanarayana, «Ferroelectricity in a pure BiFeO_3 ceramic,» *Appl Phys Lett*, vol. 76, pp. 2764-2766, 2000.
- [139] J. Chen, X. Xing, A. Watson, W. Wang, R. Yu y J. Deng, «Rapid Synthesis of Multiferroic BiFeO_3 Single-Crystalline Nanostructure,» *Chem Mater*, pp. 3598-3600, 2007.
- [140] X. Wang, Y. Zhang y Z. Wu, «Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy,» *Materials Letters*, vol. 64, nº 3, p. 486–488., 2010.

- [141] S. Zhang, M. Lu, D. Wu, Y. Chen y N. Ming, «Larger polarization and weak ferromagnetism in quenched BiFeO₃BiFeO₃ ceramics with a distorted rhombohedral crystal structure,» *Appl Phys Lett*, vol. 87, p. 262907, 2005.
- [142] Y. Wang, G. Xu, Z. Ren, X. Wei, W. Weng y P. Du, «Mineralizer-Assisted Hydrothermal Synthesis and Characterization of BiFeO₃ Nanoparticle,» *J Am Ceram Soc*, vol. 90, pp. 2615-2621, 2007.
- [143] X. Wang, L. Li, S. Wang y Q. Guo, «Formation of Uniform Single-Crystalline Bismuth Sulfide Nanowires Under Mixed-Solvent Condition,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, n° 7, pp. 2042-2045, 2006.
- [144] L. Bi, A. Taussig, H. Kim, L. Wang y G. Dionne, «Structural, magnetic, and optical properties of BiFeO₃ and Bi₂FeMnO₆ epitaxial thin films: An experimental and first-principles study,» *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 104106, 2008.
- [145] X. Wang, Y. Zhang y Z. Wu, «Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol–gel strategy,» *Materials Letters*, vol. 64, n° 3, p. 486–488, 2010.
- [146] F. Gao, Y. Yuan , K. F. Wang, X. Y. Chen y F. Chen, «Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO₃BiFeO₃ nanowires,» *Appl. Phys. Lett*, vol. 89, p. 102506, 2006.
- [147] D. Huang, H. Deng, P. Yang y J. Chu, «Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol–gel technique,» *Materials Letters*, vol. 64, n° 20, p. 2233–2235, 2010.
- [148] P. Yang, M. Guo y M. Shi, «Spectroscopic ellipsometry of SrBi₂Ta₂–xNb_xO₉SrBi₂Ta₂–xNb_xO₉ ferroelectric thin films,» *J Appl Phys*, vol. 97, p. 106106, 2005.
- [149] J. Ihlefeld, N. Podraza, Z. Liu y R. Rai, «Optical band gap of BiFeO₃BiFeO₃ grown by molecular-beam epitaxy,» *Appl Phys Let*, vol. 92, p. 142908, 2008.
- [150] D. Huang, H. Deng, P. Yang y J. Chu, «Optical and electrical properties of multiferroic bismuth ferrite thin films fabricated by sol–gel technique,» *Materials Letters*, vol. 6420, p. 2233–2235, 2010.

- [151] S. Falahatgar y F. Ghodsi, «Optical characterization of nanostructured MnO_2ZnO thin films prepared from acetate-based sol-gel precursors,» *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127, nº 3, p. 1059–1065, 2016.
- [152] O. a. e. p. o. m. b. f. t. f. b. s. technique, «D. Huang; et.al.,» *Materials Letters*, vol. 64, p. 2233–2235, 2010.
- [153] N.Timonah y et.al., «Properties of Bi_2O_3 thin films prepared via a modified Pechini route,» *Current Applied Physics*, vol. 10, p. 1372 – 1377, 2010.
- [154] A. Pereira, P. Ferreira, H. Andrade, L. Pinheiro, J. Bamutsha, F. Wanderly y V. Rogérico, «pH optical sensor based on thin films of sol-gel with bromocresol purple,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, pp. 406-410, 2016.
- [155] N. El-Ashgar, A. El-Basioni y I. El-Nahhal, «Sol-gel thin films immobilized with bromocresol purple pH-sensitive indicator in presence of surfactants,» *Int. Sch. Res. Not.*, 2012.
- [156] L. Leontie y et.al., «Structural and optical characteristics of bismuth oxide thin films,» *Surface Science*, vol. 507–510, p. 480–485, 2002.
- [157] N. Deepa y A. Balaji, «Sol-gel based portable optical sensor for simultaneous and minimal invasive measurement of pH and dissolved oxygen,» *Measurement*, vol. 59, p. 337–343, 2015.
- [158] W. Xiaohong y et.al., «Thin bismuth oxide films prepared through the sol-gel method as photocatalyst,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 2, p. 167–171, 2007.
- [159] J. Roper-Vega y et.al., «Photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MNbO_7 (M= Al, In, Ga, Fe) thin films prepared by dip-coating,» *Materials Science and Engineering B*, vol. 174, pp. 196-199, 2010.
- [160] M. Valant y et.al., «Processing and dielectric properties of sillenite compounds $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20-\delta}$ (M = Si, Ge, Ti, Pb, Mn, $\text{B}_{1/2}\text{P}_{1/2}$),» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, p. 2900–2904., 2011.

- [161] A. Veber y et.al., «Synthesis and microstructural characterization of Bi₁₂SiO₂₀ (BSO) thin films produced by the sol–gel process,» *Ceramics International*, vol. 36, p. 245–250, 2010.
- [162] A. Veber y et.al., «The effects of solvents on the formation of sol–gel-derived Bi₁₂SiO₂₀ thin films,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, p. 2475–2480, 2010.
- [163] M. Kartavtseva y et.al., «BiFeO₃ thin films prepared using metalorganic chemical vapor deposition,» *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 6416–6421, 2007.
- [164] W. Feng y et.al., « Characterization and photocatalytic properties of Ba doped Bi₁₂TiO₂₀,» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 202, p. 305–311, 2003.
- [165] F. Gridi-Bennadji y et.al., «Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol–gel processes,» *Ceramics International*, vol. 36, p. 129–134, 2010.
- [166] E. Barbosa y et.al., «Multi-wavelength holography in Bi₁₂TiO₂₀ crystals: Applications in refractometry,» *Optics Communications*, vol. 263, p. 189–196, 2006.
- [167] H. Zhang y et.al., «Preparation and photocatalytic properties of sillenite Bi₁₂TiO₂₀ films,» *Surface & Coatings Technology 202*, vol. 202, p. 4930–4934, 2008.
- [168] A. Li y et.al., «Effect of an in-situ applied field on growth of Bi₄Ti₃O₁₂ films by sol-gel,» *Applied surface science*, vol. 253, pp. 1154-1159, 2006.
- [169] H. Weidong y et.al., «The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol–gel method,» *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 5362–5365, 2007.
- [170] H. e. Gu, «Growth of layered perovskite Bi₄Ti₃O₁₂ thin films by sol-gel process,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 186, pp. 403-408, 1998.
- [171] J. e. Damboronea, «Electrochemical behaviour of SiO₂ sol-gel coatings on stainless steel,» *J. Sol-Gel Techn.*, vol. 4, pp. 239-244, 1995.
- [172] A. e. Nazeri, «Síntesis and propiedades of cerium and titanium oxide coatings for corrosion protection of 304 stainless steel,» *J. Sol-Gel Sci Techn*, vol. 10, p. 317 – 331, 1997.
- [173] P. e. Traskoma, «Effects of sol-gel coatings on the localized corrosion behaviour of 304 stainless steel,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, p. 1307 – 1310, 1997.

- [174] W. a. P. G. Oliver, «An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments,» *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 1564–1583, 1992.
- [175] , , Š. K. R. C. K. D. S. Asja Vebera, «The effects of solvents on the formation of sol-gel-derived $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ thin films,» *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, nº 12, p. 2475–2480, 2010.
- [176] J. L. M. H. F. B. C. Sanchez, «Chemical modification of alkoxide precursors,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, nº 1-3, pp. 65-76, 1988.
- [177] X. e. Zhu, «Synthesis of BSO ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$) scintillation thin film by sol-gel method,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, p. 33–36, 2014.
- [178] OChemOnline, «Infrared spectroscopy absorption table,» 1 Dic. 2011. [En línea]. Available: http://www.ochemonline.com/Infrared_spectroscopy_absorption_table. [Último acceso: 27 Dic 2015].
- [179] S. e. Wang, «Synthesis of well-defined hierarchical porous $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ monoliths via non-alkoxide sol-gel process accompanied by phase separation,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 221, p. 32–39, 2016.
- [180] A. Rajabi-Zamani, A. Behnamghader y A. Kazemzadeh, «Synthesis of nanocrystalline carbonated hydroxyapatite powder via nonalkoxide sol-gel method,» *Mater. Sci. Eng. C.*, vol. 28, pp. 1326-1329, 2008.
- [181] W. Feng, L. Mu-sen, L. Yu-peng y Q. Yong-xin, «A simple sol-gel technique for preparing hydroxyapatite nanopowders,» *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 916-919, 2005.
- [182] D. Sidane, D. Chicot, S. Yala, S. Ziani y H. Khireddine, «Study of the mechanical behaviour and corrosion resistance of hydroxyapatite sol-gel thin coatings on 316L stainless steel pre-coated with titania film,» *Thin Solid Films*, vol. 593, pp. 71-80, 2015.
- [183] M. Hinojosa y M. Reyes, «La rugosidad de las superficies: Topografía.,» *Ingenierías*, vol. 11, pp. 27-33, 2001.

- [184] K. L. Chang, S. C. Chung y S. Lai, «The electrochemical behavior of thermally oxidized CrN coatings deposited on steel by cathodic arc plasma deposition,» *Appl. Surf. Sci.*, vol. 236, nº 6, pp. 406-415, 2004.
- [185] H. Altun y S. Sen, «The Effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behaviour of magnesium alloys,» *Surf. Coat. Technol.*, vol. 197, p. 193, 2005.
- [186] C. Moreno, S. Hernández, J. Santana y et.al., «Characterization of Water Uptake by Organic Coatings Used for the Corrosion Protection of steel as Determined from Capacitance Measurements,» *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 8444-8457, 2012.
- [187] Y. Yoo, D. Le, S. Kim y et.al., «Corrosion Behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN Thin Films Deposited on Tool Steel in the 3.5 wt.% NaCl Solution,» *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 3544–3548, 2008.
- [188] L. Ardila, J. Olaya y J. Arroyo, «Resistencia a la corrosión de recubrimientos de NbC sobre acero AISI 316L depositados por UMB,» *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 22, nº 3, pp. 445-454, 2014.
- [189] J. Alfonso, J. Olaya y M. Ortiz, «STRUCTURAL CHARACTERIZATION, OPTICAL RESPONSE, AND CORROSION,» *LatinAm. Metal. Mat.*, vol. 34, nº 2, pp. 316-323, 2014.
- [190] L. Rodríguez, H. Estupiñán, D. Peña y C. Vásquez, «COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN RINGER´S DE RECUBRIMIENTOS DE HAP OBTENIDOS POR ELECTRODEPOSICIÓN SOBRE ACERO INOXIDABLE 316 LVM ANODIZADO,» *Scientia et Technica*, vol. 13, nº 36, pp. 273-278, 2007.
- [191] J. Parra, Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de BixTiyOz., Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- [192] Z. Xin, M. Lei, W. Jian-gang y Z. Hui-min, «Investigation on ultrathin titanium oxide films synthesized by surface sol–gel method,» *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 127, nº 5, p. 2780–2783, 2016.

- [193] Bohórquez, L. y Rodríguez, D., «Revista de la facultad de odontología,» [En línea]. Available: <http://servicio.bc.uc.edu.ve/odontologia/revista/v4n1/4-1-4.pdf>. [Último acceso: 10 enero 2017].
- [194] J. Ballare, E. Jiménez-Pique, M. Anglada, A. Pellice y et.al., «Mechanical characterization of nano-reinforced silica based sol-gel hybrid coating on AISI 316L stainless steel using nanoindentation techniques,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 203, pp. 3325-3331, 2009.
- [195] J. Romero, J. Esteve y A. Lousa, «Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers,» *Surface & Coatings Technology*, Vols. %1 de %2188-189, p. 338–343, 2004.
- [196] Y. Zhao, G. Lin, J. Xiao, D. Hao, C. Dong y L. Gao, «Ti/TiN multilayer thin films deposited by pulse biased arc ion plating,» *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 2683–2688, 2011.
- [197] R. Bunshah, Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, Nueva York: Noyes Publications, 2001, pp. 34 Bunshah R.F. Handbook of hard coatings: deposition technologies, properties and applications, Noyes Publications, Nueva York 2001 .
- [198] S. Bull y A. Jones, «Multilayer coatings for improved performance,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 78, pp. 173-184, 1996.
- [199] T. Li, H. Li y F. Pan, «Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 137, pp. 225-229, 2001.
- [200] W. Hernández, «Caracterización de la microestructura y resistencia a la corrosión de las multicapas de nitruro de niobio y niobio depositadas con el sistema sputtering magnetron desbalanceado,» Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2011.
- [201] M. García-Guaderrama y et.al., «Síntesis por rutas químicas y estructura cristalina de la fase Aurivillius $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$,» *Revista Mexicana de Física*, vol. 50, pp. 42-45, 2011.
- [202] K. Shimano y et.al., «Bismuth oxide thin film as new electrochromic material,» *Solid State Ionic*, Vols. %1 de %2113-115, p. 415–419, 1998.

- [203] S. Ramesh y et.al., «Effects of bismuth oxide on the sinterability of hydroxyapatite,» *Ceramics International*, vol. 37, p. 599–606, 2011.
- [204] Q. Yang y et.al., «Hydrothermal synthesis of bismuth oxide needles,» *Materials Letters*, vol. 55, p. 46–49, 2002.
- [205] K. Sardar y et.al., «Hydrothermal synthesis map of bismuth titanates,» *Journal of solid state chemistry*, vol. 189, pp. 32-37, 2012.
- [206] H. Zhang y et.al, «Preparation and photocatalytic property of perovskite $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films,» *Materials chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 716-721, 2009.
- [207] J. Hou y et.al., «Bismuth titanate pyrochlore microspheres: Directed synthesis and their visible light photocatalytic activity,» *Journal of solid state Chemistry*, vol. 184, pp. 154-158, 2011.
- [208] A. Hardy y et.al., «Properties and thermal stability of solution processed ultrathin, hydrogen-bismuth titanate ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) films,» *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 511-517, 2012.
- [209] N. Thanabodeekij y e. al., « $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ synthesized directly from bismuth(III) nitrate pentahydrate and titanium glycolate and its activity,» *Powder technology*, vol. 160, pp. 203-208, 2005.
- [210] S. Bagwasi y et.al., «The study of visible light active bismuth modified nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts: Role of bismuth,» *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 139-147, 2013.
- [211] H. Bhandari, S. A. Kumar y S. K. Dhawan, *Conducting Polymer Nanocomposites for Anticorrosive and Antistatic Applications*, F.Ebrahimi, 2012.
- [212] ASM International, *Corrosión: Fundamentals, testing, and Protection Handbokk Volumen 13*, ASM, 2003.
- [213] F. e. Guiberteau, «Effect of grain size on hertzian contact in alumina,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 77, nº 7, pp. 1825-1831, 1994.
- [214] A. e. Pajares, «Hertzian contact damage in magnesia-partially-stabilized zirconia,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, nº 4, pp. 1083-1086, 1995.

- [215] B. Lawn, «Indentation of Ceramics with Spheres: A Century after Hertz,» *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, nº 8, pp. 1977-1994, 1998.
- [216] E. a. Z. A. Hecht, *Optics*, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1974.
- [217] L. Martínez, «Fabricación y caracterización óptica , estructural y eléctrica de películas delgadas transparentes de óxidos de estaño, circonio y zinc,» Instituto Politécnico Nacional, México D.F., 2005.
- [218] J. Hernández, «Teoria i experimentació en espectroscòpia Raman modular amb fibra òptica aplicada a l'anàlisi de pigments,» Universidad Politecnica de Catalunya, Barcelona, 2011.