



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas**

**Claudia Liliana España Peña**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia  
2021



# **Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas**

**Claudia Liliana España Peña**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Doctora en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de los Materiales**

Director (a):

Ph.D. Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector (a):

Ph.D. William Arnulfo Aperador Chaparro

Línea de Investigación:

Crecimiento y Caracterización de Recubrimientos

Grupo de Investigación:

Corrosión, tribología y energía

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2021

*“No temas, porque yo estoy contigo; no desmayes, porque yo soy tu Dios que te esfuerzo; siempre te ayudaré, siempre te sustentaré con la diestra de mi justicia”.*

*Isaías 41:10.*

*A mi hermosa familia, en especial a mi madre que desde el cielo me acompaña y se marchó sin ver finalizada esta etapa de mi vida. Este logro es para ella, a su memoria, y para mi hermosa hija Margarita, mi razón de vivir.*

# Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

---

Claudia Liliana España Peña

Fecha 15/10/2021



# Agradecimientos

A Dios, por regalarme esta oportunidad para superarme cada día más y por darme las fuerzas para no desfallecer en el intento.

A mi familia por apoyarme y darme ánimos para continuar, en especial a mi madre que siempre me apoyó aquí en la tierra y ahora es el ángel que me guía desde el cielo.

A mi esposo Milton por su amor, su apoyo y comprensión para la culminación de esta etapa.

A mi director de tesis el Doctor Jhon Jairo Olaya Florez, por el apoyo, asesoría y conocimientos brindados.

A mi codirector el Doctor William Aperador Chaparro, de quien siempre he recibido apoyo para mi formación profesional.

Al Doctor Abel Recco de la UDESC – Brasil por darme la oportunidad de realizar mi pasantía con su grupo de investigación y compartir sus conocimientos conmigo.

A los integrantes del grupo LAbPlams de la UDESC Joinville por todo el apoyo y buena acogida durante mi época de pasantía.

Al profesor Carlos Mario, por sus asesorías y por haberme compartido sus conocimientos para el desarrollo de esta investigación.

A la Doctora Sandra Rodil por acogerme en su grupo de investigación durante la pasantía en la UNAM – México.

A mis compañeros de la Universidad Nacional, especialmente con quienes compartí muchas experiencias y aprendizajes.

A los laboratoristas de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, quienes siempre estuvieron prestos a brindar un excelente servicio y colaboración para la realización de esta investigación.

A la familia Sandoval Ruiz, quienes me acogieron en su hogar como si fuera un integrante más de su familia.

A mis amigos de siempre y a los que conocí durante este recorrido, gracias por todo.





## Resumen

### **Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas**

En este trabajo de investigación se depositaron recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata en forma de monocapas en atmósfera inerte y reactiva a partir de un blanco de acero inoxidable 316L por medio de la técnica Magnetron Sputtering desbalanceado. Adicionalmente, se depositaron recubrimientos multicapas, alternando capas depositadas en atmósfera inerte y reactiva. Con el fin de evaluar el efecto que tiene la plata en las propiedades mecánicas y la corrosión de los recubrimientos, el blanco de acero inoxidable fue dopado con 1, 2, 3 y 4 insertos de plata. Los recubrimientos depositados fueron caracterizados química, estructural y mecánicamente, así como también su resistencia a la corrosión en solución de Ringer. Los recubrimientos exhibieron una estructura BCC cuando fueron depositados en atmósfera inerte, una estructura FCC en atmósfera reactiva y los recubrimientos multicapas presentaron ambas estructuras BCC y FCC. La composición química de los recubrimientos fue similar a la presentada por el blanco de acero 316L. El contenido de plata presentó una variación más significativa cuando el blanco fue dopado con 3 y 4 insertos de plata. El máximo valor se presentó en los recubrimientos de acero inoxidable dopados con 4 insertos de plata (13.1%at de Ag). La dureza de los recubrimientos se incrementó con el aumento del contenido de plata hasta alcanzar valores de 13GPa, mientras que la adherencia disminuyó. De igual forma, la resistencia al desgaste de los recubrimientos monocapas disminuyó con el incremento del contenido de plata. En cuanto a los recubrimientos multicapas, la resistencia al desgaste aumentó con el contenido de plata. La mejor respuesta frente a la corrosión se dio en los recubrimientos depositados sin plata, tanto para los recubrimientos monocapas como multicapas. El mejor comportamiento fue obtenido por esta última configuración. De

X Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas

---

acuerdo con lo anterior, los recubrimientos multicapas sin plata son una buena alternativa para ser empleados como materiales para aplicaciones biomédicas.

**Palabras clave: Sputtering, monocapas, multicapas, acero inoxidable, plata, desgaste, corrosión.**

## Abstract

### **Corrosion and wear resistance of thin films of stainless steels with and without silver for biomedical applications**

In this research work, stainless steel coatings with and without silver were deposited in the form of monolayers in an inert and reactive atmosphere from a 316L stainless steel target using the unbalanced Magnetron Sputtering technique. Additionally, multilayer coatings were deposited, alternating layers deposited in an inert and reactive atmosphere. In order to evaluate the effect that silver has on the mechanical and corrosion properties of the coatings the stainless steel target was doped with 1, 2, 3 and 4 silver inserts. The deposited coatings were characterized chemically, structurally, and mechanically, as well as their resistance to corrosion was evaluated by Ringer solution. The coatings exhibited a BCC structure when they were deposited in an inert atmosphere, an FCC structure when they were deposited in a reactive atmosphere, and the multilayer coatings exhibited both BCC and FCC structures. The chemical composition of the coatings was similar to 316L steel target. The silver content in the coatings presented a more significant variation when the target was doped with 3 and 4 silver inserts, where the maximum value was presented by the stainless steel coatings doped with 4 silver inserts (13.1% at Ag). The hardness of the coatings increased with the increase of the silver content reaching values up to 13 GPa, while the adhesion decreased, as well as the wear resistance of the monolayer coatings decreased with the increase of the silver content. On the other hand, the wear resistance on the multilayer coatings increased with addition of silver content. The best response to corrosion was presented by the coatings deposited without silver, for both monolayer and multilayer coatings, the behavior presented by this last configuration was the best compared to the other coatings configurations. According to the previous information, silver-free multilayer coatings are a good alternative to be used as materials for biomedical applications.

**Keywords: Sputtering, monolayer, multilayer, stainless steel, silver, wear, corrosion.**

# Contenido

Introducción.....	1
Objetivos .....	6
Objetivo general.....	6
Objetivos específicos.....	6
Capítulo 1. Marco teórico y antecedentes .....	7
1.1. Aceros inoxidables.....	7
1.1.1. Aceros inoxidables austeníticos .....	8
1.1.2. Acero inoxidable AISI 316L.....	8
1.2. Plata.....	10
1.3. Películas delgadas.....	13
1.4. Pulverización Catódica ( <i>sputtering</i> ) .....	14
1.5. Modelos de depósito de recubrimientos .....	20
1.6. Antecedentes o estado del arte .....	24
Capítulo 2. Desarrollo experimental .....	44
2.1. Preparación de los sustratos .....	45
2.2. Selección de los parámetros de depósito .....	45
2.3. Depósito de los recubrimientos.....	46
2.4. Caracterización de los recubrimientos .....	51
2.4.1. Composición química .....	51
2.4.2. Caracterización estructural y morfológica .....	53
2.4.3. Caracterización mecánica .....	57
2.4.4. Propiedades tribológicas .....	60
2.4.5. Propiedades electroquímicas .....	64
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	72
3.1. Composición química.....	72
3.1.1. Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) .....	72

---

3.1.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS .....	75
3.2. Caracterización estructural y morfológica .....	82
3.2.1. Difracción de rayos X .....	82
3.2.2. Microscopia electrónica de barrido - SEM.....	90
3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión – TEM .....	92
3.3. Caracterización mecánica.....	96
3.3.1. Nanoindentación .....	96
3.3.2. Adherencia .....	100
3.4. Propiedades tribológicas.....	105
3.4.1. Resistencia al desgaste .....	105
3.5. Propiedades electroquímicas.....	114
3.5.1. Polarización potenciodinámica .....	114
3.5.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) .....	125
3.5.3. Mecanismos de corrosión .....	137
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones.....	143
Conclusiones .....	143
Recomendaciones .....	144
Anexos .....	146
Referencias .....	148

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Ejemplos de aplicaciones de la plata en distintos productos a lo largo de la historia humana. Tomado y modificado de [30] .....	11
<b>Figura 2.</b> Métodos típicos de deposición de películas delgadas. Tomado y adaptado de [35] .....	14
<b>Figura 3.</b> Proceso físico de pulverización catódica o sputtering. Tomado y adaptado de [35]. .....	15
<b>Figura 4.</b> Sistemas de deposición por sputtering. Tomado y adaptado de [35]. ..	16
<b>Figura 5.</b> Magnetron sputtering balanceado y desbalanceado. Tomado y adaptado de [35]. .....	19
<b>Figura 6.</b> Zonas estructurales en condensados. Tomado y adaptado de [40]. ....	22
<b>Figura 7.</b> Esquema de las diferentes zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida ( $T/T_m$ ). Tomado de [37]. .....	23
<b>Figura 8.</b> Modelo TMD de zonas para la microestructura de las capas en función de la temperatura reducida ( $T/T_m$ ) con diferentes presiones de sputtering. Tomado y modificado de [37][40]. .....	24
<b>Figura 9.</b> Densidad de maclas en multicapas de Cu/330SS [60]. .....	31
<b>Figura 10.</b> Metodología experimental empleada. ....	44
<b>Figura 11.</b> Equipo magnetron sputtering empleado para obtener los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. ....	47
<b>Figura 12.</b> Esquema del equipo magnetron sputtering empleado para el depósito de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. Tomado y modificado de [78]. .....	47
<b>Figura 13.</b> Esquema del blanco de acero inoxidable 316L dopado con insertos de plata (0, 1, 2, 3 y 4 insertos). Elaborado por autor. ....	48
<b>Figura 14.</b> Esquema de la configuración del sistema multicapa de acero inoxidable depositado. Elaborado por autor. ....	50
<b>Figura 15.</b> Curvas típicas de carga y descarga en la indentación. Tomado de [37]. .....	58
<b>Figura 16.</b> Esquema de una prueba de rayado. Tomado y adaptado de [85]. ....	59
<b>Figura 17.</b> Esquema de los mecanismos típicos de fricción. Tomado de [37]. ....	61
<b>Figura 18.</b> Esquema de una prueba de Pin on disc. Elaborado por autor. ....	63
<b>Figura 19.</b> Curva de polarización potenciodinámica. Tomado de [90]. .....	67

<b>Figura 20.</b> Circuito eléctrico equivalente empleado para modelar la impedancia en recubrimientos. Tomado y modificado de [83].	69
<b>Figura 21.</b> Celda electroquímica empleada para la evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. Elaborado por autor.	71
<b>Figura 22.</b> Espectro Survey XPS para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte.	76
<b>Figura 23.</b> Espectro Survey XPS para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva.	77
<b>Figura 24.</b> Comparación cromo con 4 insertos Ag.	79
<b>Figura 25.</b> Espectro XPS de alta resolución del Cr2p para el recubrimiento Ar4Ag.	79
<b>Figura 26.</b> Espectro XPS de alta resolución del Cr2p para el recubrimiento ArN4Ag.	80
<b>Figura 27.</b> Comparación nitrógeno con 4 insertos de plata.	81
<b>Figura 28.</b> Espectro XPS de alta resolución del N1s para el recubrimiento Ar4Ag.	81
<b>Figura 29.</b> Espectro XPS de alta resolución del N1s para el recubrimiento ArN4Ag.	82
<b>Figura 30.</b> Difractograma de rayos X para el sustrato de acero inoxidable 316L.	83
<b>Figura 31.</b> Difractograma de rayos X para el blanco de acero inoxidable 316L.	83
<b>Figura 32.</b> Difractogramas de rayos X para los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera inerte.	85
<b>Figura 33.</b> Difractogramas de rayos X para los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera reactiva (N <sub>2</sub> ).	87
<b>Figura 34.</b> Difractogramas de rayos X de los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata.	89
<b>Figura 35.</b> Imágenes SEM de la sección transversal de recubrimientos depositados en atmósfera inerte (Ar): (a) Ar0Ag, (b) Ar1Ag, (c) Ar3Ag y (d) Ar4Ag.	90
<b>Figura 36.</b> Imágenes SEM de la sección transversal de recubrimientos depositados en atmósfera inerte (Ar): a) ArN0Ag, b) ArN1Ag, c) ArN3Ag y d) ArN4Ag.	91
<b>Figura 37.</b> Imágenes de SEM de la sección transversal del recubrimiento multicapa M4Ag. (a) 25000X; (b) 5000X.	92
<b>Figura 38.</b> Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para el recubrimiento monocapa Ar4Ag.	93
<b>Figura 39.</b> Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (Zona 2) para el recubrimiento monocapa Ar4Ag.	93
<b>Figura 40.</b> Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para el recubrimiento multicapa M3.	94

<b>Figura 41.</b> Imágenes de HRTEM del recubrimiento monocapa Ar4Ag con presencia de nanotwins. a) Zona 1; b) Zona 2.....	96
<b>Figura 42.</b> Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmosfera inerte. ....	101
<b>Figura 43.</b> Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en atmosfera inerte, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado.....	101
<b>Figura 44.</b> Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmosfera reactiva.....	102
<b>Figura 45.</b> Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en atmosfera reactiva, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado. .	103
<b>Figura 46.</b> Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en forma de multicapas. ....	104
<b>Figura 47.</b> Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en forma de multicapas, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado. ....	104
<b>Figura 48.</b> Coeficiente de fricción de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte vs sustrato 316L.....	106
<b>Figura 49.</b> Coeficiente de fricción de recubrimientos depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L. ....	106
<b>Figura 50.</b> Coeficiente de fricción de los recubrimientos multicapas vs sustrato 316L. ....	107
<b>Figura 51.</b> Tasa de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera inerte vs sustrato 316L.....	109
<b>Figura 52.</b> Tasa de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera reactiva vs sustrato 316L.....	109
<b>Figura 53.</b> Tasa de desgaste de recubrimientos multicapas vs sustrato 316L ..	111
<b>Figura 54.</b> Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera inerte: a) Muestra Ar0Ag; b) Muestra Ar4Ag. ....	112
<b>Figura 55.</b> Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera reactiva: a) Muestra ArN0Ag; b) Muestra ArN4Ag....	112
<b>Figura 56.</b> Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos multicapas: a) M0; b) M2; c) M3; d) M4.....	113
<b>Figura 57.</b> Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera inerte vs sustrato 316L. ....	115
<b>Figura 58.</b> Micrografías de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera inerte vs sustrato 316L ensayados a polarización potenciodinámica. a) Sustrato 316L; b) Ar0Ag; c) Ar4Ag. ....	117
<b>Figura 59.</b> Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L.....	118



<b>Figura 60.</b> Micrografías de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera reactiva ensayados a polarización potenciodinámica. a) ArN0Ag; b) ArN4Ag. ....	119
<b>Figura 61.</b> Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable multicapas con y sin plata vs sustrato 316L. ....	121
<b>Figura 62.</b> Micrografías de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados como multicapas ensayadas a polarización potenciodinámica. a) M0; b) M4. ....	122
<b>Figura 63.</b> Comparación de las curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable sin plata depositados en atmosfera inerte, en atmosfera reactiva y en forma de multicapas vs sustrato 316L. ....	125
<b>Figura 64.</b> Diagrama de Nyquist para el sustrato de acero inoxidable 316L sin recubrir. ....	126
<b>Figura 65.</b> Diagramas de Nyquist para recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte (0 y 4 insertos de plata). ....	126
<b>Figura 66.</b> Diagramas de Nyquist para recubrimientos monocapas depositados en atmósfera reactiva (0 y 4 insertos de plata). ....	127
<b>Figura 67.</b> Diagramas de Nyquist para recubrimientos multicapas (0 y 4 insertos de plata). ....	128
<b>Figura 68.</b> Diagramas de ángulo de fase para el sustrato 316L. ....	129
<b>Figura 69.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte con 0 insertos de plata. ....	130
<b>Figura 70.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte con 4 insertos de plata. ....	130
<b>Figura 71.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva con 0 insertos de plata. ....	131
<b>Figura 72.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva con 4 insertos de plata. ....	131
<b>Figura 73.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos multicapas de acero inoxidable con 0 insertos de plata. ....	132
<b>Figura 74.</b> Diagramas de Bode para recubrimientos multicapas de acero inoxidable con 4 insertos de plata. ....	133
<b>Figura 75.</b> Circuito equivalente empleado para el sustrato de acero inoxidable 316L. Elaborado por autor. ....	134
<b>Figura 76.</b> Circuito equivalente empleado para los recubrimientos monocapas y multicapas de acero inoxidable con y sin plata. Elaborado por autor. ....	135
<b>Figura 77.</b> Esquema del proceso de corrosión por picado en un acero inoxidable. Elaborado por autor. ....	141
<b>Figura 78.</b> Representación esquemática del proceso de corrosión en recubrimientos: a) monocapas; b) multicapas. Elaborado por autor. ....	142

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Rendimiento de <i>sputtering</i> de los elementos químicos usados en el presente trabajo. ....	18
<b>Tabla 2.</b> Estructura de las películas de acero inoxidable 316L en sustratos de 316L. [31] .....	27
<b>Tabla 3.</b> Parámetros empleados para el depósito de los recubrimientos.....	46
<b>Tabla 4.</b> Designación de los recubrimientos monocapa y multicapa depositados. ....	50
<b>Tabla 5.</b> Composición química del sustrato de acero inoxidable 316L determinado por medio de EDS. ....	72
<b>Tabla 6.</b> Composición química del blanco de acero inoxidable 316L.....	72
<b>Tabla 7.</b> Composición de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. ....	74
<b>Tabla 8.</b> Composición química de los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata. ....	75
<b>Tabla 9.</b> Composición química de los recubrimientos monocapa determinada por medio de XPS. ....	78
<b>Tabla 10.</b> Tamaño de cristalito, porcentaje de deformación y parámetro de red de los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata.....	87
<b>Tabla 11.</b> Tamaño de cristalito, porcentaje de deformación y parámetro de red para los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata. ....	89
<b>Tabla 12.</b> Dureza, modulo elástico, relación H/E y $H^3/E^2$ de los recubrimientos depositados.....	100
<b>Tabla 13.</b> Valores de carga crítica Cc1 presentada en recubrimientos de acero inoxidable. ....	105
<b>Tabla 14.</b> Composición química de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva. ....	112
<b>Tabla 15.</b> Composición química de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva. ....	114

---

<b>Tabla 16.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos depositados en atmosfera inerte vs sustrato 316L. ....	116
<b>Tabla 17.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L. ....	119
<b>Tabla 18.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos multicapas vs sustrato 316L .....	122
<b>Tabla 19.</b> Parámetros obtenidos por medio de EIS para recubrimientos monocapa y multicapa de acero inoxidable con y sin plata vs sustrato 316L. ....	137

# Lista de Símbolos y abreviaturas

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término
$a$	Parámetro de red
$Cdl$	Capacitancia de doble capa
$d$	Distancia interplanar
$E$	Módulo de elasticidad
$E_{corr}$	Potencial de corrosión
$F$	Carga
$H$	Dureza
$I_{corr}$	Densidad de corriente de corrosión
$R_s$	Resistencia de la solución
$R_p$	Resistencia a la polarización
$S$	Fase formada en recubrimientos de acero inoxidable
$T_m$	Temperatura de fusión
$W$	Impedancia de Warburg
$Z$	Impedancia

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término
$\alpha$	Fase ferrítica
$\sigma$	Ángulo de incidencia
$\gamma$	Fase austenítica
$\mu$	Coefficiente de fricción
$\sigma$	Fase tetragonal
$\lambda$	Longitud de onda

## Abreviaturas

### Abreviatura Término

---

<i>PVD</i>	Deposición física de vapor
<i>FCC</i>	Estructura cúbica centrada en las caras
<i>BCC</i>	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
<i>CVD</i>	Deposición química de vapor
<i>Ar</i>	Argón
<i>Cr</i>	Cromo
<i>CrN</i>	Nitruro de cromo
<i>Cu</i>	Cobre
<i>Fe</i>	Hierro
<i>Ni</i>	Níquel
<i>Mo</i>	Molibdeno
<i>N<sub>2</sub></i>	Nitrógeno
<i>Ag</i>	Plata
<i>NPs</i>	Nanopartículas
<i>AgNPs</i>	Nanopartículas de plata
<i>RF</i>	Radiofrecuencia
<i>DC</i>	Corriente directa
<i>EIS</i>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<i>sccm</i>	Centímetros cúbicos por minuto



# Introducción

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades superiores a los materiales convencionales es uno de los objetivos en los que se enfoca la investigación científica, con el fin de incrementar la vida útil de estos materiales en distintas aplicaciones. Dentro de los intereses recientes, se encuentra el desarrollo de materiales con microestructuras más pequeñas o finas, en escalas cercanas a los nanómetros, ya que los materiales con estas estructuras nanométricas o materiales nanocristalinos presentan mejor resistencia a la corrosión y a la oxidación que los materiales convencionales, entre otras propiedades.

La modificación superficial es una alternativa para el mejoramiento de propiedades de materiales convencionales y puede darse mediante el empleo de recubrimientos obtenidos a través de diversas técnicas. Entre las técnicas más empleadas con el fin de modificar la superficie, se encuentran los métodos de deposición física de vapor (PVD), que permiten la obtención de recubrimientos con altas durezas, alta resistencia al desgaste y a la corrosión, recubrimientos decorativos, así como recubrimientos con excelentes propiedades eléctricas, ópticas, entre otras. Dentro de los métodos PVD, se encuentra la técnica de Magnetron *Sputtering*, la cual es una de las más importantes y empleadas en la obtención de películas delgadas en condiciones de vacío. Mediante esta técnica, se han realizado múltiples investigaciones que han obtenido un amplio rango de recubrimientos cerámicos y metálicos, los cuales han permitido mejorar considerablemente las propiedades de los sustratos sobre los cuales han sido depositados. Dentro de estas propiedades, se encuentran la resistencia al desgaste, a la corrosión y a las altas temperaturas,

etc. La técnica de Magnetron Sputtering se basa principalmente en el bombardeo de un blanco o "*target*" por medio de iones energéticos generados en un plasma situado en frente del blanco. El proceso de bombardeo ocasiona la remoción de átomos del blanco, los cuales se condensan en el sustrato en forma de película delgada.

Por otra parte, los aceros inoxidables austeníticos han sido ampliamente empleados en diversas aplicaciones, entre las cuales se encuentran las biomédicas. Particularmente, el acero austenítico 316L ha sido uno de los más usados por su alta resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas [1][2][3]. Sin embargo, al estar en contacto con el ambiente fisiológico del cuerpo humano, este material tiende a liberar iones de níquel, los cuales causan efectos citotóxicos, que dan como resultado un mal comportamiento frente a dicha aplicación [4][5][6][7]. Entre las alternativas para mejorar el comportamiento de este material en aplicaciones biomédicas, se encuentra la modificación superficial mediante el depósito de distintos tipos de recubrimientos que permitan incrementar la estabilidad química, las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión, y de esta manera aumentar su vida útil [8].

Los aceros inoxidables también han sido evaluados en forma de recubrimientos o películas delgadas depositados por medio de Magnetron *Sputtering* en diferentes investigaciones, en las cuales en su gran mayoría han evidenciado que la estructura cristalina de los recubrimientos difiere de la estructura del blanco, pasando de una estructura FCC a una estructura BCC cuando los recubrimientos son depositados en atmósfera inerte compuesta por argón, mientras que el empleo de nitrógeno en la atmósfera de depósito permite obtener recubrimientos con estructura FCC [9][10][11]. Esta estructura corresponde principalmente a austenita expandida o también denominada fase S, en la cual el nitrógeno empleado en la atmósfera de depósito de los recubrimientos es incorporado en la red austenítica, incrementando a su vez el parámetro de red de estos recubrimientos en comparación con los recubrimientos depositados en atmósfera compuesta por



argón, dando como resultado un incremento en la dureza y adherencia[11][12][13][14][15]. Es importante tener en cuenta que el contenido de nitrógeno empleado en el depósito de los recubrimientos deber ser aproximadamente superior a 10%at para que se dé la formación de la estructura FCC. Otro factor a tener en cuenta en la estabilización de la estructura FCC es la temperatura del sustrato [16]. En la mayoría de las investigaciones se ha reportado la evaluación microestructural principalmente, mientras que la evaluación de la resistencia a la corrosión y al desgaste no ha sido ampliamente estudiada. Algunos autores han encontrado que la resistencia al desgaste puede incrementarse hasta ciertos contenidos de nitrógeno (25%at. aproximadamente), mientras que para más altos valores el recubrimiento se fragiliza y se reducen las propiedades tribológicas [15][17]. En cuanto a la resistencia a la corrosión, se ha identificado que este tipo de recubrimientos presentan mejores propiedades que el sustrato de acero inoxidable sin recubrir, manifestada en potenciales de corrosión más positivos, altos potenciales de picaduras y mayor rango de pasivación [17].

Así mismo, se ha identificado que la plata es un material muy atractivo para emplearse en aplicaciones biomédicas debido a sus propiedades antibacterianas principalmente. El empleo de plata como parte de distintos tipos de recubrimientos depositados por medio de magnetron *sputtering* ha sido ampliamente evaluado, dando como resultado recubrimientos aptos para ser empleados en condiciones donde se requieran materiales con buena resistencia al desgaste, resistencia mecánica y características antibacteriales [18][19]. Es importante resaltar que es posible obtener una buena combinación de propiedades cuando la plata es depositada en forma de nanopartículas y en cierto contenido de este elemento [20]. En recubrimientos tipo nitruros de cromo, titanio, zirconio dopados con plata se ha evidenciado una disminución en la dureza al aumentar el contenido de ésta, así como también una disminución en el coeficiente de fricción, indicando una posible actuación de la plata como lubricante solido en condiciones de desgaste[21]. En cuanto a recubrimientos de Ti-CN se ha encontrado un incremento en dureza y resistencia al desgaste al incorporar menos de 6%at. de plata[22], mientras que

para el caso de Zr-CN la dureza disminuye a medida que se incrementa la plata, pero se mejora la resistencia al desgaste [23]. Por otra parte, cuando se incorpora contenidos de plata superiores al 13%at. en recubrimientos DLC se disminuye tanto dureza como resistencia al desgaste[19]. Comportamiento similar se presenta en recubrimientos de TiSiN-Ag cuando se incorporan más del 8,7%at. de plata [24]. Las propiedades electroquímicas también se han visto influenciadas con el empleo de plata, por ejemplo, en recubrimientos multicapas de Ta/TaN-TaN-Ag/TaN se evidenció mayor actividad electroquímica al incorporar plata[25].

Considerando las características atractivas que posee el acero inoxidable AISI 316L que permiten su aplicación como uno de los biomateriales más empleados en la biomedicina, se considera relevante la evaluación de este tipo de materiales en forma de recubrimientos en estas aplicaciones. Teniendo en cuenta que la mayoría de las investigaciones relacionadas con recubrimientos de acero inoxidable se han basado en la caracterización microestructural principalmente, se ha identificado un vacío investigativo en cuanto a la evaluación de propiedades tales como la resistencia al desgaste y a la corrosión de estos recubrimientos dopados con plata para ser empleados en aplicaciones biomédicas. Por tal razón, en la presente investigación, se planteó la obtención de recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero inoxidable AISI 316L dopado con diferentes contenidos de plata, con el fin de evaluar su posible empleo en aplicaciones biomédicas, estudiando la influencia de la incorporación de plata en la microestructura, composición química, las propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas de estos recubrimientos. Estos recubrimientos fueron depositados por medio de la técnica magnetrón *sputtering* desbalanceado. Se depositaron recubrimientos en forma de monocapas y multicapas en atmósfera inerte y reactiva (N<sub>2</sub>). Luego, los recubrimientos fueron caracterizados por medio de técnicas como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de rayos X dispersados (EDS), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Con el fin de evaluar las propiedades mecánicas como la dureza, módulo de elasticidad y adherencia, se

emplearon las técnicas de nanoindentación y adherencia (*scratch test*), mientras que las propiedades tribológicas se evaluaron por medio de ensayos de desgaste *Pin on disc*. Las propiedades electroquímicas fueron evaluadas mediante las técnicas polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Se espera que los resultados obtenidos en la presente investigación contribuyan a ampliar los conocimientos en el área de los recubrimientos para aplicaciones biomédicas.

El presente documento comprende la siguiente estructura:

- **Capítulo 1. Marco teórico y antecedentes**, el cual presenta los conceptos relacionados con las temáticas abordadas en la presente investigación, así como distintas investigaciones relacionadas.
- **Capítulo 2. Desarrollo experimental**, donde se presentan los detalles de la obtención de los recubrimientos y las técnicas de caracterización empleadas.
- **Capítulo 3. Resultados y discusión**, que da a conocer los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los recubrimientos y su respectivo análisis.
- **Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones**, con los principales hallazgos, sus implicaciones y posibilidades de trabajo futuro.

## Objetivos

### Objetivo general

Determinar la influencia de la microestructura y composición química de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata sobre sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a fenómenos de corrosión y desgaste.

### Objetivos específicos

- Establecer la influencia del contenido de plata sobre la microestructura y composición química de películas delgadas de aceros inoxidables usando el sistema *sputtering* con magnetrón desbalanceado.
- Determinar la influencia de la microestructura y composición química en las propiedades mecánicas de las películas de acero inoxidable depositadas.
- Correlacionar el efecto de la microestructura y composición química sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste en las películas de acero inoxidable depositadas.

# Capítulo 1. Marco teórico y antecedentes

## 1.1. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro que contienen como mínimo 12% de cromo. El contenido de este último elemento tiene como propósito evitar la oxidación en ambientes no contaminados, por lo cual estos aceros son denominados inoxidables. La característica de inoxidables se da por la formación de una película superficial adherente y protectora de óxido de cromo, generada en presencia de oxígeno. Este tipo de aceros contienen también elementos como níquel, manganeso, molibdeno, silicio, cobre, titanio, niobio, aluminio, azufre y selenio, los cuales mejoran características particulares.

Por otra parte, elementos como el carbono, se encuentran en cantidades que van desde 0,03% hasta 1,0% o más. Los aceros inoxidables son empleados en diversas aplicaciones, dentro de las que se encuentran las aplicaciones estructurales principalmente en las industrias química y energética. El uso de estos materiales en las industrias mencionadas aparece en una amplia variedad de aplicaciones, entre las que se incluyen intercambiadores de calor, recipientes de reactores nucleares, componentes para el procesamiento químico de la industria de la pulpa y papel, elementos de hornos y calderas, entre otros. La clasificación de los aceros inoxidables se ha dado principalmente por la microestructura que presentan, como martensíticos, ferríticos, austeníticos o dúplex (austenítico más ferrítico)[26].

### **1.1.1. Aceros inoxidables austeníticos**

Los aceros inoxidables austeníticos hacen parte de los aceros inoxidables más comunes. Se caracterizan principalmente por su estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y por ser no magnéticos, lo que les permite ser fáciles de identificar. Este tipo de aceros contienen entre un 16% y 25% de cromo, elemento que les confiere su buena resistencia a la corrosión [27]. El uso de los aceros inoxidables austeníticos para aplicaciones ortopédicas es generalizado, debido a su combinación de buenas propiedades mecánicas y fácil fabricación a bajo costo. Sin embargo, estos materiales son propensos a la corrosión localizada al estar en contacto con el cuerpo humano, por causa de los fluidos corporales, lo cual genera que los implantes de acero inoxidable deban ser retirados a menudo por presentar signos de corrosión por picado y corrosión por agrietamiento. El efecto combinado de la corrosión y la fatiga pueden conducir a la falla del implante. Por otra parte, está la influencia indeseable de los productos de corrosión que rodean los tejidos en las proximidades del dispositivo de implante. Esta interacción puede causar reacciones alérgicas o infecciosas que, a su vez, pueden conducir al aflojamiento del dispositivo biomédico [28]. Entre varios materiales metálicos utilizados para los dispositivos biomédicos, el acero inoxidable 316L es uno de los más comunes.

### **1.1.2. Acero inoxidable AISI 316L**

El acero AISI 316L corresponde a un tipo de acero inoxidable austenítico no magnético, el cual está compuesto por Fe, Ni, Cr y Mo, con una estructura austenítica cúbica centrada en la cara (FCC)[8]. El gran contenido de níquel en el 316L cumple la función de estabilización de la austenita, mientras que el cromo y el molibdeno mejoran la resistencia mecánica y a la corrosión [5].

Es el biomaterial más utilizado para la fabricación de implantes metálicos temporales en cirugía ortopédica (placas óseas, prótesis de cadera, articulaciones artificiales, etc.) debido a su aceptable biocompatibilidad [39], excelentes propiedades mecánicas combinadas con su resistencia a la corrosión,

disponibilidad a bajo costo y facilidad de fabricación. El acero inoxidable 316L no puede ser endurecido por tratamientos térmicos, pero su dureza y resistencia pueden ser incrementadas sustancialmente por medio de trabajo en frío sin una reducción de la ductilidad. [1]

La resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L se debe a la presencia de una película delgada de óxido en su superficie, conocida como película pasiva. Sin embargo, su pobre resistencia a la corrosión localizada o picadura ha limitado su aplicación. Adicionalmente, esta capa protectora de óxido permite una liberación significativa de iones de Ni, Mo y Cr en condiciones in vivo, que puede causar alergias, respuesta inflamatoria e inmunoreacciones locales debido a sus efectos tóxicos [1][2][3]. Durante la exposición continua del acero 316L en el entorno fisiológico, el óxido protector de la superficie inherente no es estable. En consecuencia, puede causar corrosión por agrietamiento y por picado, lo cual a su vez produce fallas del 316L debido al ataque localizado. Estos tipos de corrosión dan como resultado la remoción prematura de los implantes [7]. Por otra parte, la resistencia mecánica del acero 316L en algunas aplicaciones biomédicas no es suficiente, como en el caso de las placas óseas y los implantes de cadera, por lo que se pueden presentar fracturas durante su uso a causa de la fatiga y la corrosión [5].

La modificación superficial de este tipo de materiales se plantea como solución para mejorar el rendimiento de la superficie. Como resultado, se puede obtener un mejoramiento de las propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión, estabilidad química y mejor biocompatibilidad, lo cual permite un mejor comportamiento en la aplicación como biomaterial y prolonga su vida útil. Por otra parte, un mejoramiento de la resistencia al desgaste y un menor coeficiente de fricción, son esenciales para la aplicación de estos materiales en campos como la metalurgia (piezas para herramientas, maquinaria) y en aplicaciones de medicina (prótesis, reemplazos de articulaciones).

## 1.2. Plata

El empleo de materiales en el área biomédica debe cumplir una serie de condiciones que los hagan aptos para esta aplicación. Entre estas condiciones, se encuentran ciertas propiedades mecánicas, así como también un fuerte potencial para evitar infecciones bacterianas en el lugar de su uso. En el caso de implantes, el riesgo de adquirir infecciones bacterianas puede darse en la primera implantación, así como durante la cirugía de revisión, las cuales pueden dar como el peor resultado la pérdida del implante. Las infecciones pueden ser ocasionadas por microorganismos que pueden hacer parte del proceso de cirugía, así como también por bacterias existentes en el organismo o sangre del paciente. Con el fin de evitar este tipo de complicaciones, se tienen en cuenta opciones preventivas con el fin de mejorar el sistema de higiene de los lugares de cirugía, sin embargo, una vez se adquiere la infección por bacterias, su tratamiento se torna difícil, debido a que las bacterias pueden ser resistentes al empleo de antibióticos y agentes antimicrobianos [29].

Como se mencionó anteriormente en el caso de la liberación de iones del acero inoxidable, una solución con el fin de combatir el riesgo de infecciones durante el empleo de biomateriales en el cuerpo humano es la modificación superficial. Mediante el uso de recubrimientos funcionales, se busca obtener como resultado un material con buenas propiedades mecánicas, y una superficie biocompatible con propiedades bactericidas, que permita promover el crecimiento celular y repeler o matar los microorganismos presentes en el medio. Dentro de los materiales empleados para tal fin, se encuentran metales como la plata, el cobre o el zinc que proporcionan una eficiencia antimicrobiana, así como buena compatibilidad. El estudio de la plata como dopante en recubrimientos funcionales ha atraído el interés de varios investigadores.

La plata es considerada un metal noble, cuyo símbolo es Ag. Este metal precioso ha sido empleado en monedas, objetos decorativos, joyería, objetos medicinales y de cocina, así como en agujas, vasijas, platos, cubiertos, etc.[30] La plata (Ag) ha



sido usada desde la antigüedad y actualmente se ha convertido en un material muy empleado en aplicaciones como dispositivos médicos, instrumentación quirúrgica, etc., debido a su buena conductividad, estabilidad química, su actividad catalítica, características anti-infecciosas, actividad antibacteriana, entre otras. En la Figura 1 se presentan las distintas aplicaciones que se han dado a la plata a través del tiempo.



**Figura 1.** Ejemplos de aplicaciones de la plata en distintos productos a lo largo de la historia humana. Tomado y modificado de [30]

La nanotecnología es un área que ha sido investigada ampliamente en los últimos años y que ha crecido exponencialmente, gracias a investigadores de diversos campos. La síntesis de nanopartículas (NPs), con menos de 100nm de diámetro y su funcionalización, es una herramienta muy importante para el desarrollo de esta área. Dentro de las propiedades más destacadas de las nanopartículas se encuentran las magnéticas, catalíticas, ópticas y electrónicas, las cuales dependen de la forma, medio de síntesis y tamaño [31].

Las nanopartículas de Ag (AgNPs) se han convertido en una de las categorías de productos de mayor crecimiento en la industria de la nanotecnología, debido a su conocida actividad antimicrobiana, que es la principal motivación para el desarrollo de productos con este tipo de nanopartículas. Estos materiales se emplean en aplicaciones médicas como instrumentación quirúrgica, apósitos para heridas, prótesis óseas y dispositivos anticonceptivos, los cuales son recubiertos o integrados con AgNPs con el fin de evitar el crecimiento bacteriano [32][33]. En algunas investigaciones, se manifiesta que la acción bactericida de la plata se atribuye a la interacción de los iones de plata con los grupos sulfidrilos de proteínas en la pared celular bacteriana y en el citoplasma, creando agujeros en la membrana por los que el contenido citoplasmático fluye fuera de la célula afectando numerosos aspectos del metabolismo celular bacteriano. La actividad antimicrobiana de la plata depende de la concentración presente de iones de este elemento [34]. Otros autores manifiestan que las propiedades antibacterianas de los AgNPs pueden atribuirse a la acción nanomecánica de corta distancia que implica su interacción directa con la membrana celular bacteriana. Se presume que la plata en forma de nanopartículas genera una mayor actividad antimicrobiana que la plata en *bulk*, debido a que presenta una mayor relación superficie/masa. Esto permite alcanzar las bacterias más cercanas y obtener como resultado concentraciones locales más altas de  $\text{Ag}^+$  y por lo tanto efectos bactericidas mayores [20].

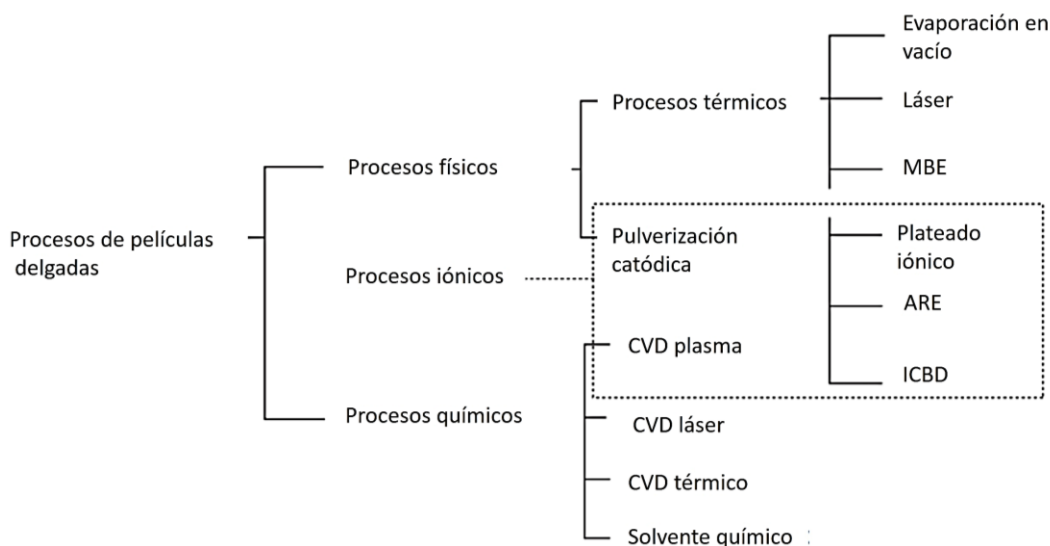
Las investigaciones en el área biomédica, específicamente en la ortopedia, están enfocadas en la lucha contra las infecciones de los implantes, mediante el desarrollo de materiales bio-innovadores dotados de propiedades anti-infecciosas. Además, se aplican tecnologías innovadoras para darle un acabado a las superficies de biomateriales con películas o capas repelentes a las bacterias o incluso bactericidas gracias al empleo de nanopartículas de plata (AgNPs) como agentes antimicrobianos [20].

Por otra parte, se ha encontrado que la incorporación de metales blandos como la plata y el cobre en recubrimientos nanocompuestos es de gran interés en campos como la tribología, debido a que se presentan menores coeficientes de fricción y mejores propiedades mecánicas, con bajas cantidades de estos metales blandos [24].

### 1.3. Películas delgadas

Los recubrimientos en forma de películas delgadas, obtenidos por técnicas como las de deposición física de vapor (PVD) ofrecen una alternativa de protección y buena adherencia a sustratos metálicos. Las películas delgadas son capas de átomos de materiales depositados sobre un sustrato, con espesores que van desde algunos cuantos nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros. Se pueden clasificar según el espesor como ultra-delgadas, si este es inferior a  $10^{-9}$ m; delgadas, si está entre  $10^{-9}$  y  $10^{-6}$ m; o gruesas, si es superior a  $10^{-6}$ m. Inicialmente se emplearon en aplicaciones como dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, etc. Sin embargo, con el transcurso del tiempo se han empleado en muchas otras aplicaciones. En los últimos años, se ha trabajado en el desarrollo de películas delgadas de materiales compuestos de dos o más elementos. Así mismo, se han planteado alternativas de depósito de recubrimientos en forma de multicapas, en los cuales se presenta una combinación de propiedades de diferentes materiales en una sola capa protectora. La introducción de un cierto número de interfases paralelas a la superficie del sustrato puede actuar para la desviación de grietas o proporcionar barreras al movimiento de las dislocaciones, aumentando la tenacidad y la dureza de los recubrimientos.

Los métodos típicos para depósito de películas delgadas se presentan en la Figura 2. Los procesos de PVD (*Physical Vapor Deposition*) se dividen en dos: evaporación térmica y pulverización catódica (*sputtering*) [35].



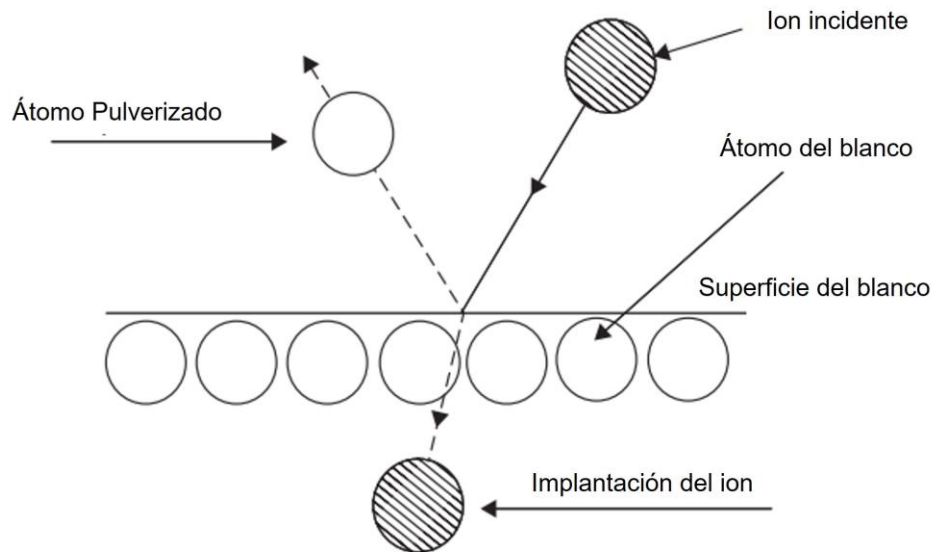
**Figura 2.** Métodos típicos de deposición de películas delgadas. Tomado y adaptado de [35]

Los procesos PVD emplean medios físicos para obtener directamente las especies de un material denominado blanco o *target*, evaporarlas y depositarlas sobre el sustrato, es decir, no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas.

#### 1.4. Pulverización Catódica (*sputtering*)

La pulverización catódica o *sputtering* es una de las técnicas PVD más empleadas de debido a la baja temperatura de depósito que un material requiere para crecer, dando lugar a la obtención de películas delgadas de buena calidad. Este es un proceso en el cual una superficie de un material denominado blanco es bombardeada con partículas energéticas, por ejemplo, iones acelerados, que generan la expulsión de átomos de dicho blanco. Los átomos eyectados pasan a ser condensados en la superficie del sustrato, formando una película delgada o recubrimiento (Figura 3). El argón, que se caracteriza por ser un gas neutro y pesado, es empleado generalmente para realizar el bombardeo de la superficie del blanco. Mediante esta técnica, es posible emplear materiales tanto de alto punto

de fusión como de bajo punto de fusión, a través del uso de fuentes RF o DC, con el propósito de realizar la pulverización de ambos materiales y depositar tanto metales como aislantes.

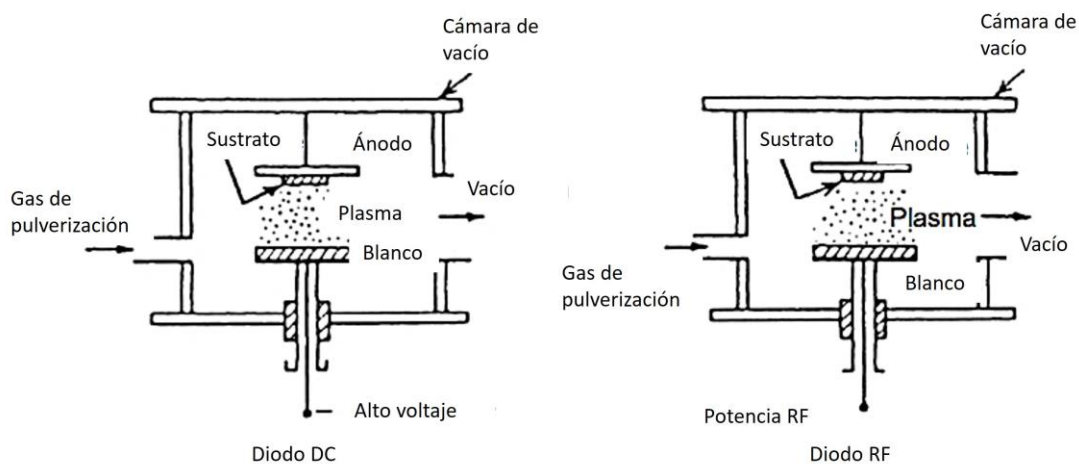


**Figura 3.** Proceso físico de pulverización catódica o *sputtering*. Tomado y adaptado de [35].

La técnica de *sputtering* se fundamenta en la descarga eléctrica entre dos electrodos, ánodo y cátodo, los cuales se encuentran dentro de una cámara de vacío para evitar la contaminación en los depósitos. Dicha descarga se da en un ambiente de baja presión controlada por el suministro de un gas de trabajo. Normalmente, se trabaja en alto vacío ( $10^{-6}$  mbar). Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de trabajo. Los iones formados en un plasma son acelerados hacia la superficie del material que se desea depositar, conocido como blanco, mediante un campo eléctrico. El alto voltaje que se genera entre el cátodo y el ánodo hace que los iones del gas empleado impacten el blanco con suficiente energía como para desprender átomos de la superficie del cátodo, a través de un proceso de transferencia de momento, lo que da lugar a una vaporización física de los átomos de dicho blanco, los cuales son retrodispersados debido a las colisiones entre los átomos superficiales y las

partículas energéticas. Una vez los átomos adquieren suficiente energía, abandonan la superficie, llegan al sustrato y se adhieren a él. Con el fin de contrarrestar el efecto del calor generado por la energía proporcionada por los iones incidentes, se hace necesario emplear un circuito de refrigeración para disipar el calor y así evitar el sobrecalentamiento del cátodo.

Existen varios sistemas de *sputtering*, entre los que se encuentran: diodo DC, diodo RF, diodo de magnetrón y bombardeo iónico por haz de iones. En la Figura 4, se presentan los esquemas de los sistemas diodo DC y diodo RF.



**Figura 4.** Sistemas de deposición por *sputtering*. Tomado y adaptado de [35].

La forma más convencional de *sputtering* es la de diodo DC, el cual está compuesto por dos electrodos planos: uno es el cátodo y el otro es el ánodo. En la superficie del cátodo se encuentran los materiales a ser depositados. Los electrones son expulsados del cátodo y acelerados lejos de este. En el ánodo se ubican los sustratos a ser recubiertos y la cámara se llena con un gas de *sputtering*, generalmente argón. El voltaje DC aplicado entre los electrodos permite que la descarga sea mantenida. Los iones de argón que se generan durante la descarga son acelerados hacia el blanco ubicado en el cátodo, dando lugar a un bombardeo

de dicho blanco que resulta en el depósito de recubrimientos sobre los sustratos a partir del material del blanco. En este sistema de *sputtering*, el blanco es metálico para mantener la descarga entre los electrodos metálicos. En algunos casos el blanco no es de un material metálico sino aislante, y la descarga no puede ser mantenida entre los dos electrodos debido a una acumulación de carga de iones positivos en la superficie del material aislante, lo que ocasionan que los iones sean repelidos y se detenga la pulverización. Para estos casos, se hace necesario invertir la polaridad del blanco mediante el empleo de una fuente RF, con el fin de atraer un número suficiente de electrones de la descarga que neutralicen esta carga positiva acumulada. Esta técnica se conoce como diodo RF. [35]

La tasa de depósito de las películas delgadas es uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta para la selección de una técnica de depósito. La tasa de depósito es un parámetro que depende del rendimiento o ***sputtering yield*** del material a pulverizar y de la concentración del plasma en cercanías al blanco. El rendimiento se define como el número de átomos del blanco que son pulverizados (eyectados del blanco) por cada ion de gas que incide con una energía cinética determinada. El rendimiento de sputtering puede ser determinado por medio de la siguiente ecuación:

$$S = K \left( \frac{m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} \right) \left( \frac{E_i}{E_{enl}} \right) f \left( \frac{m_b}{m_i} \right) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde K es una constante,  $m_i$  y  $m_b$  corresponden a las masas atómicas de las partículas incidentes y de las partículas del blanco, respectivamente;  $E_i$  corresponde a la energía cinética de la partícula incidente, y  $E_{enl}$  corresponde a la energía de enlace de los átomos presentes en la superficie del *target* o blanco. De esta manera, el rendimiento de *sputtering* está relacionado con la composición del blanco, así como con la masa y energía de las partículas que bombardean el blanco. En la Tabla 1 se presentan los rendimientos de sputtering de los elementos relacionados con la presente investigación, que corresponden a los elementos más

importantes del acero inoxidable 316L y el material dopante, es decir, la plata. Cabe anotar que el rendimiento de *sputtering* en este caso corresponde al número de átomos del blanco pulverizados por cada ion de argón que incide con una energía cinética de 600 eV.

**Tabla 1.** Rendimiento de *sputtering* de los elementos químicos usados en el presente trabajo.

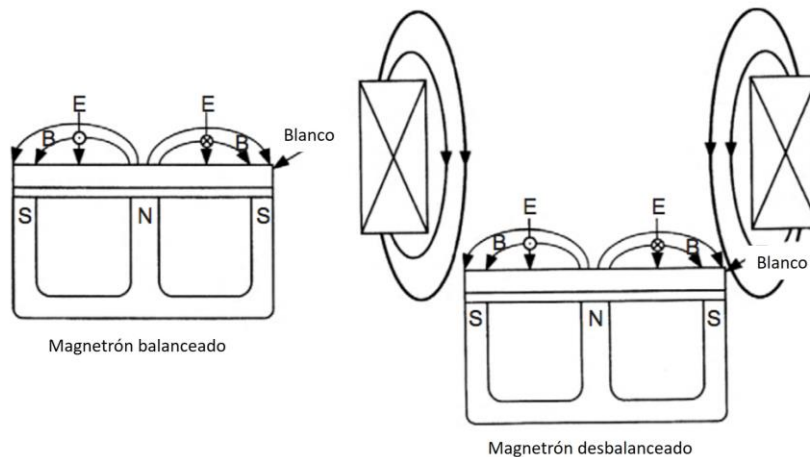
<b>Elemento químico</b>	<b>Rendimiento de sputtering</b>
<b>Ag</b>	3,4
<b>Fe</b>	1,3
<b>Cr</b>	1,3
<b>Ni</b>	1,5
<b>Mn</b>	1,3

Con el propósito de incrementar la tasa de depósito, es necesario que la ionización del gas de trabajo sea mayor, mediante el empleo de campos magnéticos intensos con una configuración perpendicular al campo eléctrico con el cual se genera la descarga. En la técnica de magnetrón *sputtering* el empleo de un campo magnético incrementa la densidad del plasma, lo cual da como resultado un aumento en la densidad de corriente en el cátodo o blanco, que a su vez incrementa su velocidad de pulverización. Dado que la presión de trabajo es baja, las partículas pulverizadas atraviesan más fácilmente la descarga, sin colisionar. Por otra parte, los electrones secundarios que se generan en el bombardeo, se mantienen cercanos a la superficie del blanco y recorren trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del blanco, permitiendo una mayor ionización del gas de trabajo, lo que resulta en un incremento en la tasa de depósito [36].

El empleo del sistema magnetrón *sputtering* convencional presenta como desventaja la no uniformidad del plasma cerca al blanco. Los electrones escapan de la trampa magnética primaria cerca de la superficie del blanco y van hacia el ánodo, dando como resultado que el patrón de depósito dependa de la forma como esté ubicado el sustrato con respecto al blanco. De esta manera, el plasma se confina en las cercanías del cátodo, mientras que en las regiones cerca al sustrato



no se genera activación de los gases en el plasma. La solución planteada por parte de las investigaciones consiste en la configuración de un sistema de magnetrón *sputtering* desbalanceado (Figura 5), en el cual un flujo magnético adicional se superpone al magnetrón balanceado. Esto permite que algunos electrones energéticos que escapan sean atrapados por las líneas de campo magnético y generen colisiones ionizantes que producen un plasma secundario en regiones cercanas al sustrato, incrementando así la densidad del plasma y, en consecuencia, la tasa de depósito [35][37]. La técnica de magnetrón *sputtering* desbalanceado permite obtener recubrimientos de superficies duras y es útil para modificar la microestructura de los recubrimientos, incrementar su densidad y disminuir su rugosidad.



**Figura 5.** Magnetrón *sputtering* balanceado y desbalanceado. Tomado y adaptado de [35].

Las propiedades básicas de las películas delgadas, tales como su composición química, estructura cristalina, morfología, adherencia al sustrato y espesor, son controladas por las condiciones de depósito y del método empleado, por ejemplo, la temperatura del sustrato, el empleo de voltaje bias, la potencia, la tasa de depósito, entre otros. Además, también influyen los mecanismos de difusión que estén presentes en el crecimiento, etc. El control adecuado de las condiciones de depósito permite que las películas delgadas presenten propiedades únicas que no se pueden encontrar en materiales en *bulk*.

En el empleo de las técnicas de magnetrón *sputtering*, se deben tener en cuenta diversas condiciones de depósito con el fin de optimizar las propiedades de recubrimiento para determinadas aplicaciones. De acuerdo con lo anterior, se hace indispensable la comprensión de los efectos de los parámetros del proceso de depósito en la microestructura y propiedades del recubrimiento[38].

Por medio de esta técnica el material es pulverizado (*sputtering*) en presencia de un gas reactivo, el cual interacciona y hace parte del recubrimiento a formar. Este gas también puede interactuar con la superficie del blanco, sin embargo, esta probabilidad es baja.

## **1.5. Modelos de depósito de recubrimientos**

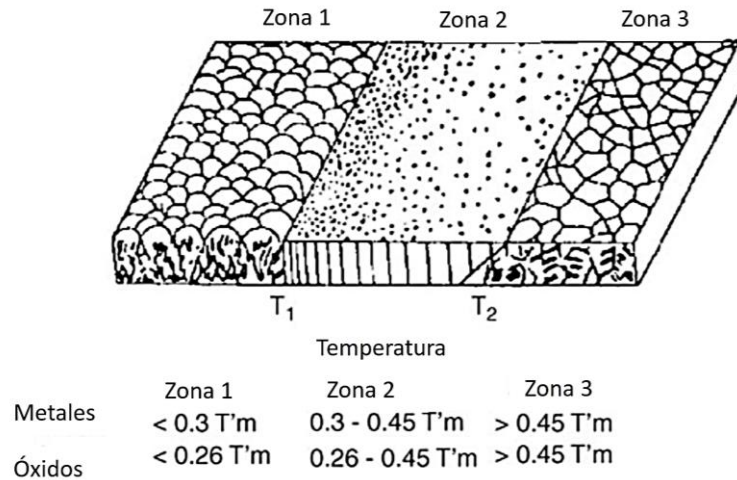
Al inicio del proceso de depósito en fase vapor, los átomos del blanco se depositan sobre la superficie de los sustratos, así como también en partes de la cámara de vacío. Esto ocurre debido a la atracción que ejercen los momentos dipolares de los átomos superficiales del sustrato, así como en algunos casos debido a las fuerzas eléctricas generadas por la polarización negativa del sustrato. Los átomos migran por difusión a través de la superficie del sustrato y al encontrarse con otros átomos que también han migrado, forman núcleos o grupos de varios átomos y posteriores centros de cristalización, los cuales crecen y se expanden en toda la superficie, generando así el recubrimiento. La rapidez de la expansión está dada por la presencia de granos con defectos e inestables orientaciones cristalográficas, generalmente perpendiculares a la superficie. El flujo de átomos crece hacia arriba en forma de pirámides o columnas, y al mismo tiempo se expande lateralmente, lo cual retarda el crecimiento de granos más pequeños. Cuando la densidad del flujo de átomos es más baja, se hace más lento el crecimiento del recubrimiento y de naturaleza laminar.

Desde la década de 1960, se ha manifestado un interés por determinar el efecto de los parámetros de depósito de recubrimientos obtenidos por técnicas de PVD en las propiedades y estructura de los mismos. En consecuencia, se determinó que la temperatura de fusión del material depositado  $T_m$  era un parámetro básico, que la temperatura del sustrato  $T$  era el parámetro principal, y que la relación  $T/T_m$  era el valor más importante a ser considerado.

El primer modelo de crecimiento de recubrimientos obtenidos por evaporación de electrones en vacío fue propuesto por W.A. Movchan y A.W. Demchishin en 1968. Este modelo presentaba tres zonas estructurales, las cuales dependían de la relación  $T/T_m$  (Figura 6).

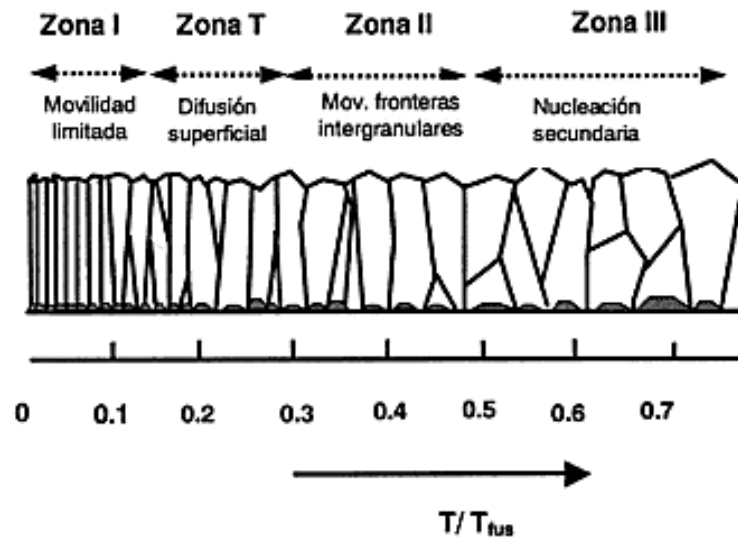
Una relación  $T/T_m < 0.3$  para metales y  $T/T_m < 0.22$  a  $0.26$  para óxidos da como resultado una estructura tipo I (zona 1) en la cual prevalecen cristalitos finos, que terminan en superficies esferoidales, con una estructura de baja densidad y poros de unos cuantos angstroms entre los cristalitos, debido a que la movilidad superficial de los adátomos se ve reducida a bajas temperaturas. Esta estructura se caracteriza por una alta densidad de dislocaciones y tiene un alto grado de esfuerzos residuales. Al aumentar la temperatura, se presenta una estructura columnar de los cristalitos con poros entre ellos. Cuando la relación está entre  $0.3 < T/T_m < 0.45$  a  $0.5$  para metales y óxidos se produce una estructura tipo II (zona 2), en la cual hay una mayor difusión superficial y los granos columnares son más grandes. Cuando la relación de  $T/T_m > 0.5$ , se presenta una estructura de tipo III (zona 3), la cual se caracteriza por ser más densa, con granos equiaxiales gruesos [39].

En cuanto al empleo de las técnicas convencionales de evaporación, se determinó que el cambio en la temperatura del sustrato es la única forma de controlar las propiedades del recubrimiento.



**Figura 6.** Zonas estructurales en condensados. Tomado y adaptado de [40].

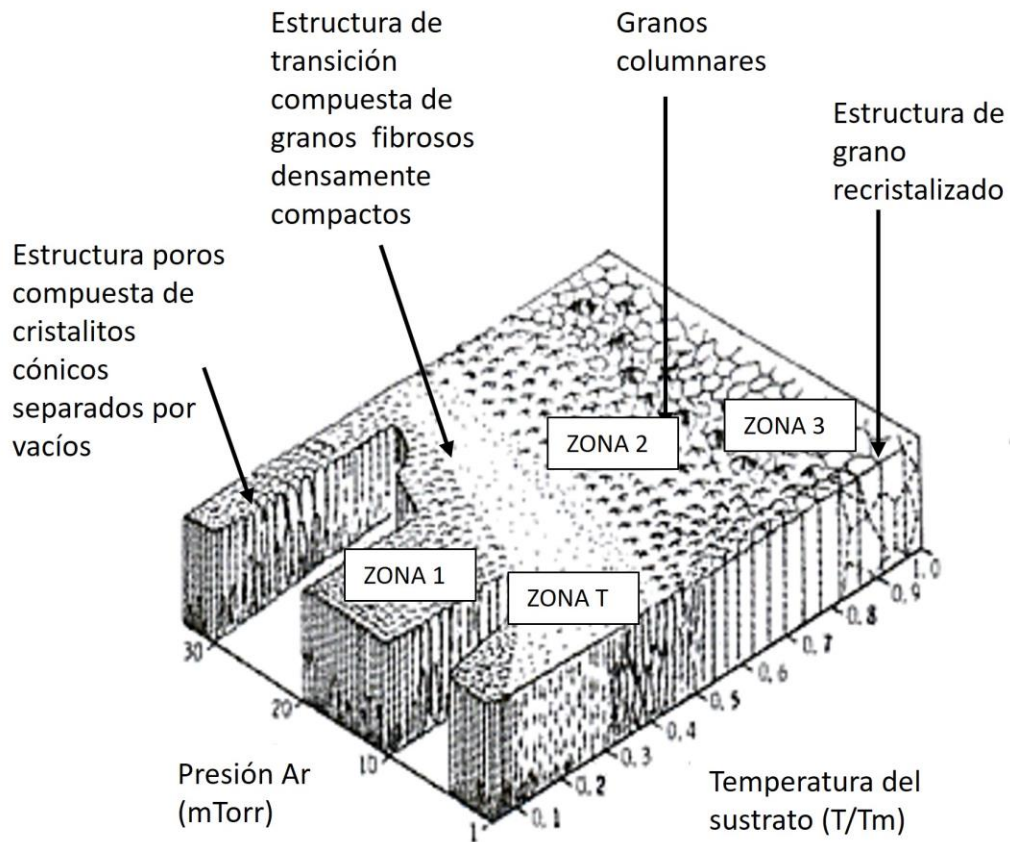
En 1974, Thornton presentó una modificación del modelo propuesto por Movchan-Demchishin, en el cual se incluye un nuevo parámetro, la presión de Ar, con el fin de mostrar la relación entre parámetros de depósito como la presión de Ar, la temperatura del sustrato y la microestructura del recubrimiento depositado. Este modelo se ha empleado frecuentemente con el fin de mostrar cómo los procesos de depósito afectan el crecimiento de los recubrimientos. La modificación de Thornton indica que las temperaturas de transición pueden presentar una variación de los valores anteriores, ya que las temperaturas son más altas a medida que se incrementa la presión del gas en el proceso (Figura 7).



**Figura 7.** Esquema de las diferentes zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida ( $T/T_m$ ). Tomado de [37].

A una presión constante, se obtiene como resultado una estructura tipo I, a partir de una débil difusión de átomos en la superficie, en la cual los granos tienen características de fibras. Un incremento en la temperatura del sustrato aumenta la difusión superficial y genera la formación de una estructura tipo IV (Zona T – Thornton), la cual se caracteriza por cristalitas finos y densos, que cambian a granos columnares con un aumento de la temperatura. Este tipo de estructura presenta las propiedades físicas y químicas más deseables: alta resistencia y dureza, y baja ductilidad. La zona T no es prominente en depósitos de metales puros, sin embargo, se vuelve más pronunciada en el caso de aleaciones complejas o compuestos y en recubrimientos depositados a altas presiones [41][42].

Cuando la relación de  $T/T_m > 0.5$ , el modelo de Thornton es similar al modelo propuesto por Movchan y Demchishin. Un incremento en la presión del gas, a cualquier rango de temperaturas genera un cambio en la posibilidad de que se presenten los tipos de estructuras I a IV, en dirección de valores más altos de  $T/T_m$  (Figura 8) [39].



**Figura 8.** Modelo TMD de zonas para la microestructura de las capas en función de la temperatura reducida ( $T/T_m$ ) con diferentes presiones de *sputtering*. Tomado y modificado de [37][40].

## 1.6. Antecedentes o estado del arte

El acero inoxidable austenítico 316L se ha empleado ampliamente en aplicaciones médicas como material para implantes, instrumentos quirúrgicos y mobiliario hospitalario, entre otros [43], debido a que posee propiedades como biocompatibilidad, buena resistencia y estabilidad mecánica. Sin embargo, una desventaja de este tipo de materiales son las deficientes propiedades tribológicas y, en algunos casos, la pobre resistencia a la corrosión, que son propiedades indispensables en aplicaciones ortopédicas. Diversas investigaciones han demostrado que el empleo de biomateriales metálicos en aplicaciones ortopédicas puede generar efectos tóxicos, así como la disolución en fluidos fisiológicos por

efectos de la corrosión[44][45], la cual se presenta en los metales al estar en contacto con soluciones acuosas mediante mecanismos electroquímicos que son característicos de cada metal [46]. La resistencia a la corrosión del metal implantado se puede ver afectada por el contacto con serum, proteínas y células [47][48], así como también por factores superficiales del implante, como la porosidad, por efecto de la distribución de cargas en el implante, composición y espesor de la capa pasiva del metal.

La pasivación se define como la formación de una capa de óxido compacta que protege al metal de la corrosión. Sin embargo, la pasividad del metal puede verse limitada por el proceso de corrosión en el cuerpo humano. Los iones metálicos son disueltos en zonas donde la capa de óxido no se ha formado completamente, por medio de la generación de un complejo metal-cloruro, que posteriormente es disuelto en el fluido fisiológico y da lugar a zonas anódicas muy pequeñas rodeadas de zonas catódicas extensas, lo cual resulta en un proceso de corrosión localizada (*pitting*) [49]. Por otra parte, el uso de materiales metálicos en aplicaciones ortopédicas está limitado, debido a que en dichas aplicaciones existe un contacto físico entre superficies sólidas, que puede ocasionar la generación de partículas de desgaste excesivas, las cuales a su vez pueden acumularse en el cuerpo y producir efectos secundarios adversos como inflamación y posterior fallo del implante. Por consiguiente, es posible que sea necesaria la amputación o una posible mortalidad considerable [50]. Otro inconveniente que se presenta en superficies metálicas de elementos empleados en aplicaciones biomédicas es las infecciones bacterianas [51][52], que ponen en riesgo la salud de los pacientes y el equipo médico que emplea este tipo de elementos [53]. Esto se convierte en un riesgo de contaminación con superficies de contacto, que es un desafío importante debido al alto riesgo de infecciones adquiridas por la atención médica. Es bien sabido que la plata en forma de nanopartículas posee un gran potencial como agente antimicrobiano [54].

A raíz de las desventajas expuestas anteriormente con respecto al empleo del acero inoxidable 316L como biomaterial, nace la motivación de realizar la modificación superficial de este material con el fin de mejorar la dureza, reducir la tasa de desgaste y mejorar la resistencia a la corrosión, propiedades necesarias para emplear este material en aplicaciones biomédicas. Una alternativa para modificación de la superficie del acero inoxidable es el depósito de recubrimientos empleando técnicas de magnetron *sputtering*, que confieran propiedades al acero inoxidable, como mejor resistencia a la corrosión, al desgaste, mejora en las propiedades bactericidas, entre otras. Por medio de magnetron *sputtering* se han depositado gran variedad de recubrimientos entre los que se encuentran los nitruros, carburos, óxidos entre otros.

En esta investigación, nos enfocaremos en realizar un análisis acerca de recubrimientos de acero inoxidable, depositados por medio de magnetron *sputtering*, teniendo en cuenta los autores más antiguos a los más recientes, así como también en distintos recubrimientos dopados con plata.

En cuanto a recubrimientos obtenidos por medio de *sputtering*, Bourjot et al. (1990) depositaron recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero 310, empleando nitrógeno (hasta 40%at.) en la atmósfera de depósito y una temperatura de 300°C por medio de magnetron *sputtering*. Estos recubrimientos presentaron buena dureza y adherencia, y una estructura FCC metaestable supersaturada de nitrógeno en la red de austenita. También los autores encontraron esfuerzos internos compresivos [9]. Un resultado similar fue obtenido por otros investigadores, quienes evaluaron recubrimientos de acero inoxidable 310, depositados por medio de magnetron *sputtering*. Además, sugieren que estos recubrimientos pueden presentar un buen comportamiento frente a la corrosión [55]. Años más tarde, Darbeida et al. (1993) depositaron recubrimientos de acero 316L por medio de magnetron *sputtering* reactivo en presencia de nitrógeno, los cuales fueron evaluados mediante indentación Vickers, pruebas de rayado (*scratch test*) y pruebas de desgaste *Pin on disc*. Los resultados tanto de indentación



Vickers como de la prueba de rayado, evidenciaron que los recubrimientos presentaron mecanismo de falla frágil, a causa del agrietamiento, y no se encontraron fallas adhesivas. De igual manera, en las pruebas de desgaste se encontraron mecanismos de agrietamiento frágil, con alta deformación plástica. A partir de una optimización de los parámetros de proceso, se encontró que se logran densidades mínimas de defectos de crecimiento a nivel de dopaje de 12%at. de nitrógeno [10]. Por su parte, Godbole, et al. (1993) [56] depositaron películas delgadas de acero inoxidable 316L mediante la técnica de *sputtering*, evaluando distintas condiciones de pulido, limpieza y recocido de los sustratos de 316L. En la Tabla 2 se presentan las estructuras que se obtuvieron de acuerdo con las condiciones a las que fueron sometidos los sustratos de 316L. Las capas de óxido que se generan en la superficie de los aceros inoxidables cuando están recién pulidos y expuestos al aire se caracterizan principalmente por su tenacidad. Por medio de un tratamiento térmico de recocido y un proceso de limpieza con ácido clorhídrico (HCl) de la capa de óxido de la superficie de los sustratos, se obtuvo una adaptación perfecta de las películas al sustrato y un crecimiento epitaxial, debido a que los átomos que salen del blanco encontraron sitios para ocupar proporcionados por la superficie del sustrato libre de óxido. Este proceso dio como resultado una estructura FCC en los recubrimientos obtenidos.

**Tabla 2.** Estructura de las películas de acero inoxidable 316L en sustratos de 316L. [31]

<b>Condición del sustrato</b>	<b>Estructura de fases presente en la película depositada</b>
<b>Pulido mecánico*</b>	BCC + Hexagonal
<b>Pulido mecánico y limpieza con HCl</b>	BCC
<b>Recocido*</b>	BCC
<b>Recocido y limpieza con HCl</b>	FCC + trazas de BCC

\*La superficie está cubierta por una capa delgada de óxido nativo.

Por otra parte, algunos investigadores han encontrado que en muchos casos la estructura cristalina de las películas depositadas difiere de la del material del blanco. En 1996, Schneider et al. depositaron recubrimientos de acero inoxidable

con contenidos de nitrógeno hasta un 14.1%at, empleando magnetron *sputtering* desbalanceado a partir de acero inoxidable 316. Se encontró que la concentración de nitrógeno en los recubrimientos depende linealmente de la presión parcial de nitrógeno empleada. Cuando los recubrimientos son depositados en atmósfera de solo argón, estos presentan fase ferrítica BCC. Al incluir nitrógeno en la descarga, la fase BCC desaparece y solo está presente la fase FCC, debido a que el nitrógeno es un estabilizador de la austenita. Adicionalmente, se evidenció que con una concentración de nitrógeno de  $\approx 14,1\%$ at. se obtuvo un incremento del 10% en los valores de parámetro de red, con respecto a los recubrimientos depositados en atmósfera de argón. Esto indica que el nitrógeno se incorporó en la red de austenita, lo cual se vio reflejado en el incremento de la dureza de 3,9 GPa a 9,9 Gpa. Por medio de XPS, se encontró la formación de nitruro de cromo cuando las concentraciones de nitrógeno fueron superiores al 14% [11].

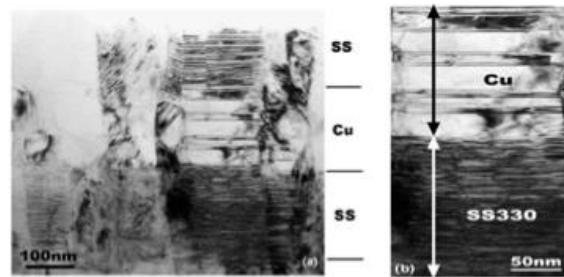
Otros factores para tener en cuenta en la modificación de la estructura de las películas de acero inoxidable son la composición química del blanco y la temperatura del sustrato. Se conoce que el níquel es estabilizador de la fase FCC, para lo cual porcentajes del 8% en peso son suficientes. Sin embargo, una pérdida ligera de níquel durante el proceso de deposición por magnetron *sputtering*, podría generar un cambio de fase en el acero inoxidable a temperatura ambiente. En este sentido, Zhang et al. (2004) [57] evaluaron la influencia del contenido de níquel y la temperatura del sustrato durante el proceso de deposición por medio de magnetron *sputtering* de películas delgadas de aceros inoxidables 304 (8%wt Ni) y 330 (36%wt Ni), en la estabilidad de la fase FCC. Las películas de 304 fueron sometidas a un proceso de recocido por una hora a una temperatura de 800°C, en condiciones de vacío ( $10^{-7}$  Torr), seguido de un enfriamiento lento en el horno (2°C/min). Como resultado, se obtuvo que la composición química de las películas de acero inoxidable 304 sin recocido fue similar a la del blanco y una sola fase BCC. En el caso de las películas 304 recocidas, se encontró una mezcla de fases BCC y FCC. Las películas de acero inoxidable 330 depositadas a temperatura ambiente evidenciaron una estructura FCC y granos columnares. Los resultados anteriores

permiten concluir que la formación de una sola fase FCC en aceros con bajo contenido de níquel como el 304 requiere una alta temperatura de sustrato, mientras que con altos contenidos de níquel como el acero 330 se obtienen estructuras FCC a temperatura ambiente.

Otro ejemplo del cambio de fase en películas delgadas de aceros inoxidable es la investigación reportada por Liu et al. (2005) [38]. Estos autores depositaron recubrimientos de aceros inoxidable 310 por medio de la técnica magnetrón *sputtering* desbalanceado, variando parámetros como el voltaje bias y la presión de argón. Los recubrimientos obtenidos presentaron una fase BCC, lo cual puede ser atribuido a que las barreras cinéticas y de difusión para la transformación de austenita a ferrita en los aceros inoxidable es reducida en el caso de recubrimientos por *sputtering*, a pesar de que el contenido de níquel en el acero 310 es alto (20%). Los parámetros de red varían con el voltaje bias y la presión de argón: decrecen con el incremento de la presión de argón e incrementan con el aumento del voltaje bias negativo, mientras que la dureza decrece con el aumento de la presión de argón. Con un incremento del voltaje bias negativo, la energía de bombardeo iónico incrementa, produciendo así altos esfuerzos en la capa depositada que dan como resultado una alta distorsión de la red y un aumento del parámetro de red. Con el aumento en la presión de argón, las trayectorias libres de los átomos pulverizados decrecen y las colisiones de iones metálicos con átomos de argón son más frecuentes, por lo que disminuye la energía de los átomos que llegan a la superficie recubierta. Por lo tanto, los esfuerzos en la capa depositada son relativamente bajos y la distorsión cristalina es pequeña, lo que resulta en parámetros de red relativamente bajos y menores valores de dureza.

Es importante mencionar, que a través de procesos de deposición con técnicas como magnetrón *sputtering*, se pueden obtener recubrimientos con defectos planares como los límites de macla. Estos también se pueden obtener por medio procesos de deformación y de recocido, entre los que el maclaje por deformación en metales puros es uno de los más estudiados. Los límites de macla con

espaciamientos de unos pocos nanómetros actúan como una barrera significativa para la transmisión de las dislocaciones. La deposición física de vapor de metales FCC con una baja energía de falla de apilamiento (aceros inoxidables, Cu, etc.) permite obtener estructuras con nanomaclas, tal que el espesor promedio de macla es menor de 10 nm y los límites de macla son alineados preferencialmente normal a la dirección de crecimiento. Este tipo de estructuras exhiben una alta estabilidad térmica y una alta dureza [58]. Ejemplo de esto, es la investigación realizada por Zhang et al. quienes obtuvieron películas delgadas de acero inoxidable 330 con estructura cristalina FCC sobre distintos sustratos (Si, GaAs, zafiro, vidrio). Las películas se caracterizaron por tener un crecimiento columnar, con tamaño de grano de aproximadamente 30 nm, y alta densidad de maclas dentro de los granos columnares, con un espaciamiento promedio entre maclas de aproximadamente 4 nm. La dureza de las películas fue de  $6,5 \pm 0,36$  GPa, mientras que la del sustrato es de 200 MPa. Un menor espaciamiento entre maclas da como resultado un incremento significativo en la dureza. La transmisión de las dislocaciones individuales por deslizamiento a través de los bordes de macla, en contraposición a la formación de apilamiento de dislocaciones, es el mecanismo probable para el mejoramiento de las propiedades de estructuras a escala fina [59]. Adicionalmente, Zhang et al. depositaron un sistema multicapas metálicas de Cu/ Acero inoxidable 330 por medio de la técnica magnetrón *sputtering*, en la que los recubrimientos de acero 330 se caracterizaron por poseer una estructura FCC, columnar, en la cual se observaron límites de macla, aproximadamente paralelos a las interfaces de las capas de Cu/330. En el caso de las capas de Cu, también se observaron maclas, sin embargo, se observó mayor densidad de estas en el caso del acero inoxidable 330 y menor espaciamiento entre ellas que en el caso del cobre. En la Figura 9 se observa que la densidad de maclaje para el acero inoxidable 330 es alta, mientras que para el cobre es mucho más baja. Además, muchos granos de Cu (más del 50%) no presentan maclas.



**Figura 9.** Densidad de maclas en multicapas de Cu/330SS [60].

También se observaron fallas de apilamiento para las dos capas de Cu y acero 330. La diferencia entre la densidad de maclas o el espaciamiento entre ellas puede estar relacionado con la mayor temperatura de fusión del acero inoxidable, comparada con el cobre. A temperatura ambiente se puede presentar una recuperación de las maclas nacientes o fallas de crecimiento en la capa de cobre, a través de la nucleación de la dislocación parcial para eliminar la falla. En el caso del acero inoxidable 330, este proceso es menos probable debido a la más baja energía de falla de apilamiento. La dureza de la película del acero 330 es mayor que la presentada por la película de cobre [60].

Otros investigadores que también han depositado recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero 316L por medio de magnetrón *sputtering* R.F. evidenciaron cambios en la estructura cristalina de los recubrimientos como resultado del empleo de nitrógeno en la atmosfera de depósito. Este es el caso de Kappaganthu y Sun, quienes mostraron cómo el incremento de nitrógeno en la composición de los recubrimientos genera cambios de una estructura ferrítica (BCC) a una de austenita expandida (FCC), la cual está super saturada de nitrógeno, hasta llegar a una fase tipo nitruro denominada MN, con simetría cúbica ideal y red más agrandada, y una estructura FCC con un parámetro de red de aproximadamente 0,433 nm. Hasta con un 5% de nitrógeno en la mezcla con argón, la estructura de los recubrimientos es BCC, pero con valores de 10% de nitrógeno se produce un cambio a estructura FCC y con valores superiores se genera una expansión de la red con un parámetro de red de 0.366 nm, superior en un 2% al presentado por la austenita libre de nitrógeno (0,359nm). De esta manera, a medida

que se incrementa el contenido de nitrógeno, se incrementa también la expansión en la red. Con un 50% de nitrógeno, se presenta la fase MN [61].

En otras investigaciones, estos autores evaluaron el efecto de otras condiciones de deposición y encontraron que la formación de la fase S cristalina requiere suficiente energía de adátomos, la cual puede darse con el aumento de la densidad de potencia o la temperatura del sustrato. Así, para que se formen películas de fase S monocristalina se debe trabajar a una temperatura moderada, porque si se trabaja a bajas temperaturas se obtiene una fase amorfa y a altas temperatura se forma CrN. Otro factor para tener en cuenta es que el aumento en la densidad de potencia y en la temperatura del sustrato disminuyen el contenido de nitrógeno en las películas de una sola fase S. Finalmente, se deduce que la cristalinidad de la película depende tanto de la temperatura del sustrato como de la densidad de potencia de *sputtering*. El fenómeno de formación de una película BCC a partir de un blanco FCC puede ser explicado por la alta velocidad de enfriamiento de los adátomos pulverizados y naturaleza altamente no equilibrada de los procesos de depósito involucrados [12][13]. Resultados similares relacionados con la formación de la fase S en recubrimientos de acero inoxidable depositados en presencia de nitrógeno fueron obtenidos por otros investigadores una década más adelante [62].

La obtención de películas delgadas de aceros inoxidables también puede dar como resultado la presencia de fases metaestables en dichas películas, como las obtenidas en recubrimientos de acero inoxidable 304 por medio de magnetron *sputtering*, donde se evidenció la presencia de una fase  $\sigma$  (tetragonal) en una matriz  $\alpha$ -Fe (BCC) [63]. Este tipo de fases se forman durante el proceso de deposición desde la fase vapor bajo solidificación rápida [64].

Dahm et al. (2010) evaluaron la estructura química por medio de XPS y la resistencia a la corrosión en HCl como función del contenido de nitrógeno de recubrimientos de acero inoxidable con contenidos de nitrógeno de hasta 40%at.

depositados a partir de un blanco de acero inoxidable 316 sobre sustratos de cobre y de acero 316L. Los primeros sustratos fueron empleados para evitar que haya confusión entre las señales del sustrato y el recubrimiento en el análisis químico realizado. Se evidenció un aumento en la dureza con el incremento del contenido de nitrógeno, así como también una mayor fragilidad de los recubrimientos identificada en los ensayos de rayado. En cuanto a la estructura, se identificó que los recubrimientos sin empleo de nitrógeno o con bajo contenido de nitrógeno presentaron una estructura BCC, con valores medios de nitrógeno presentaron una estructura mixta BCC y FCC, y con mayores valores de nitrógeno se identificó la fase S totalmente austenítica (FCC), con orientación preferencial (200). Por medio de XPS se identificó que todas las especies, con excepción del cromo y el nitrógeno, correspondían a las reportadas para películas pasivas de aceros inoxidables sin adición de nitrógeno. En el caso del nitrógeno, se encontró en una forma de alta energía de enlace ( $N1s \approx 400 \text{ eV}$ ) en la superficie de la película pasiva y en un estado similar al nitruro ( $N1s = 397.2 \text{ eV}$ ) dentro de los recubrimientos. En cuanto al cromo, se observó un pico adicional ( $Cr2p = 574.7$  a  $574.8 \text{ eV}$ ) con una energía que se encuentra entre la del cromo metálico y los nitruros de cromo. Con respecto a la resistencia a la corrosión en HCl, se evidenció que fue superior en todos los recubrimientos con respecto al sustrato. La densidad de corriente de corrosión pasiva disminuyó con el incremento del contenido de nitrógeno hasta un 8%at., y el potencial de ruptura no se vio influenciado con el aumento del contenido de nitrógeno debido a la disolución transpasiva más que por la corrosión localizada [14].

En el 2011, Baranowska y Fryska depositaron recubrimientos por medio de magnetrón *sputtering* desbalanceado, empleando 3 blancos hechos de acero inoxidable AISI 316 al igual que los sustratos. Se emplearon los siguientes parámetros constantes: temperatura de  $200^\circ\text{C}$ , relación N: Ar de 3:10 y tiempo de *sputtering* de 30 min. Adicionalmente, se trabajó con dos presiones totales diferentes, 0,53 y 1,07 Pa, y dos densidades de potencia de plasma diferentes, 10 y  $20 \text{ W/cm}^2$ . Por medio de DRX, se encontró que todos los recubrimientos

presentaron la fase S, que se caracteriza por presentar muy alta dureza y buena resistencia a la corrosión. Las diferencias encontradas en esta investigación fueron principalmente la posición y textura de los picos, que dependieron de los parámetros de deposición. Así mismo, el espesor de los recubrimientos dependió de los parámetros de depósito. La tasa de depósito se incrementó con un mayor número de blancos, densidad de potencia y presión total. La dureza de este tipo de recubrimientos se vio afectada directamente por el tipo de orientación cristalográfica presentada, la cual estuvo directamente influenciada por los parámetros de depósito empleados [65].

Años más tarde, Baranowska et al. (2013), evaluaron el efecto de la temperatura (25°C–400°C) y de diferentes contenidos de nitrógeno en el plasma, en la formación de los recubrimientos de fase S. Estos autores evidenciaron que la concentración de nitrógeno de los recubrimientos y la tasa de depósito se vieron influenciadas principalmente por el contenido de nitrógeno en el plasma, mientras que la contribución de la temperatura no fue significativa. La tasa de depósito disminuye con el incremento de nitrógeno en el plasma, mientras que el contenido de nitrógeno en el recubrimiento aumenta. Sin embargo, cuando se emplearon altas temperaturas de depósito y alto contenido de nitrógeno en el plasma, se presentó difusión de nitrógeno en el sustrato de acero inoxidable austenítico y se observó la formación de una capa de fase S, lo cual mejoraría la adherencia de los recubrimientos al sustrato [66].

Así mismo, se ha evaluado el efecto de la presión de nitrógeno total y la presión parcial sobre las características de recubrimientos de acero inoxidable, depositados a temperatura constante (200°C). Se encontró que tanto la presión total como la presión de nitrógeno tienen influencia sobre la composición y microestructura del recubrimiento. Los recubrimientos depositados en un ambiente con alto contenido de nitrógeno están compuestos de la fase S y la fase adicional de alto contenido de nitrógeno, que influye significativamente en las propiedades mecánicas de los recubrimientos y en la resistencia a la corrosión. Adicionalmente,



se encontró que la presión parcial de argón puede contribuir a los cambios en las propiedades mecánicas de los recubrimientos[67].

A partir de un blanco de acero AISI 304, Alresheedi y Krzanowski (2017) evaluaron recubrimientos de acero inoxidable depositados variando la temperatura del sustrato (150 a 600°C), el contenido de nitrógeno en atmósferas con diferentes relaciones Ar/N<sub>2</sub> (4 , 1.5 y 1), así como también distintos voltajes bias (-100V a -140V). Estos autores identificaron que la estructura de los recubrimientos depende de la temperatura del sustrato. Por debajo de 450°C se obtiene una fase S, ya mencionada anteriormente en otras investigaciones, con una morfología de cristalitas angulares, mientras que por encima de esta temperatura se presenta una mezcla de CrN, hierro BCC y níquel con morfología similar a un polvo. En cuanto a la fase S, se encontró un comportamiento particular, es decir, un desplazamiento de la reflexión (200) en los patrones de DRX. A partir de los análisis de composición, se identificó que el contenido de nitrógeno en los recubrimientos disminuye con el aumento de la temperatura del sustrato, cuando las concentraciones de N<sub>2</sub> son altas. Esto puede deberse a que los tiempos de residencia de los adátomos sobre la superficie de un sustrato obedecen a una relación de Arrhenius y disminuyen a medida que aumenta la temperatura. En consecuencia, se sugiere que la reacción química del nitrógeno con los átomos del sustrato es débil y la incorporación del nitrógeno en la película se ve favorecida por tiempos de residencia más largos a temperaturas más bajas [16].

Otra investigación enfocada en analizar el efecto de la temperatura y la concentración de nitrógeno en la atmósfera de depósito fue realizada por Fryska y Baranowska (2017), quienes evaluaron la posible formación de una subcapa de difusión en el sustrato de acero inoxidable austenítico. Los recubrimientos depositados a partir de un blanco de acero inoxidable 304 por medio de magnetron *sputtering* presentaron una estructura de fase S. Estos autores identificaron que con contenidos de nitrógeno de volumen de entre 33 y 50% se presentó la formación de una subcapa de difusión de la fase S, cuando las temperaturas de

sustrato estaban en el rango de 300 a 350°C o mayores. Esta subcapa se identificó por medio de imágenes SEM y de los patrones de DRX, a partir de picos adicionales entre los picos asociados a la fase S y los picos austeníticos. Se sugiere que la presencia de esta subcapa mejorará la adherencia de los recubrimientos al sustrato [68].

En cuanto a la evaluación de la resistencia al desgaste de recubrimientos de acero inoxidable, se han realizado distintas investigaciones. Este es el caso de Gutier et al. (1999), quienes depositaron recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero AISI 310, dopado con nitrógeno, por medio de magnetrón *sputtering*. Por medio de indentación Vickers y de pruebas de rayado, se determinó que los recubrimientos se caracterizaron por presentar ductilidad relacionada con la estructura FCC austenítica. En cuando a las pruebas de desgaste, se evidenció una alta fricción, aunque el desgaste fue moderado [69]. Mas adelante, Dahm y Dearnley evaluaron la resistencia al desgaste de recubrimientos de acero inoxidable dopados con nitrógeno en distintos contenidos. Así como fue reportado por otros investigadores ya mencionados, en esta investigación encontraron una variación en la estructura cristalina de los recubrimientos que depende del contenido de nitrógeno, pasando de BCC para bajos contenidos de nitrógeno a una fase FCC metaestable super saturada de nitrógeno y la formación de la fase S. La dureza puede alcanzar valores de hasta 20GPa en recubrimientos con altos contenidos de nitrógeno y la resistencia al desgaste de la fase S puede verse disminuida hasta en dos órdenes de magnitud, en comparación con el material forjado, a través de un mecanismo de desgaste oxidativo. En contraste, para recubrimientos de bajo nitrógeno con estructura BCC, el desgaste fue de hasta un orden de magnitud menor que el acero en *bulk*, pero mostró el mismo mecanismo de desgaste adhesivo-abrasivo de este último [70].

En algunas de sus aplicaciones, los aceros inoxidables austeníticos como el 316L son expuestos a una combinación sinérgica de procesos mecánicos como el desgaste y procesos químicos como la corrosión, conocidos como corrosión-

desgaste. Se ha identificado que su resistencia a la degradación de la superficie es baja cuando está frente a procesos de contactos deslizantes con otros materiales en entornos corrosivos, que causan pérdida de material en la superficie. A raíz de lo anterior, es importante realizar tratamientos superficiales con el fin de mitigar el efecto de la corrosión-desgaste. En este sentido, el depósito de recubrimientos por técnicas de plasma es una alternativa, así como la posterior evaluación de dichos recubrimientos frente a estos efectos. Fenómenos de corrosión desgaste se han evaluado en recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero AISI 316L, dopados con distintos contenidos de nitrógeno. Ejemplos de lo anterior son las investigaciones realizadas por Dearnley y Dearnley y Aldrich-Smith, quienes evaluaron la dureza y la resistencia a la corrosión-desgaste de los recubrimientos mencionados. Estos autores encontraron que la dureza puede alcanzar valores de hasta 20GPa en recubrimientos con contenidos de nitrógeno entre 28-32%at. En cuanto a los fenómenos de corrosión desgaste, se presentaron tres tipos de mecanismos que afectan los recubrimientos de fase S. En primer lugar, se produjo la remoción de la capa pasiva de la película durante el deslizamiento y su posterior regeneración. En segundo lugar, se generó la corrosión galvánica del sustrato con la posterior eliminación del recubrimiento. En tercer lugar, se presentó un ataque galvánico del material de la contracara, generando así una superficie áspera que al contacto con el recubrimiento genera daño abrasivo[71][72].

Sun y Kappaganthu (2004) evaluaron la resistencia al desgaste en seco de recubrimientos de acero inoxidable dopados con nitrógeno, depositados sobre un acero suave (0.08C–0.4Mn–0.2Si–balance Fe %at.) a partir de un blanco de AISI 316L. En cuanto a la caracterización microestructural, se evidenciaron resultados similares a los ya reportados por otros autores mencionados anteriormente, donde por medio del *sputtering* de un blanco de acero inoxidable austenítico se obtiene como resultado la formación de un recubrimiento ferrítico con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), debido a la naturaleza de desequilibrio del proceso de deposición por *sputtering*. Así mismo, se ha identificado que el dopaje con nitrógeno genera la estabilización y expansión de la red austenítica, lo cual conlleva

a un aumento de la dureza del recubrimiento sin formación de fases de compuestos de nitruro nocivos debido a la baja temperatura empleada (300°C). El grado de expansión de la red aumenta con el aumento del dopaje con nitrógeno.

Con una cantidad apropiada de dopaje con nitrógeno se exhibe una alta resistencia al desgaste; sin embargo, si el dopaje con nitrógeno es excesivo (mayor al 50%), se disminuye el rendimiento tribológico debido a la fragilización del recubrimiento [15].

De igual manera, Baranowska et al. (2009) realizaron investigaciones acerca de los efectos de la corrosión y el desgaste de manera separada en recubrimientos de fase S, depositados por medio de magnetrón *sputtering*. Estos recubrimientos se caracterizaron por mejorar significativamente el comportamiento tribológico, así como el comportamiento frente a la corrosión, e incluso exhibieron propiedades comparables a las presentadas por recubrimientos de nitruro de titanio. En cuanto al comportamiento tribológico, se observaron mecanismos de desgaste abrasivos. En el comportamiento electroquímico, se evidenciaron potenciales de corrosión más positivos que los obtenidos para el acero inoxidable austenítico sin recubrir y comparables con los presentados para el nitruro de titanio, además de altos potenciales de picaduras comparables con los de los nitruros de titanio y mucho más altos que los del acero inoxidable austenítico sin recubrir. También se evidenció que el rango de pasivación en estos recubrimientos era muy grande y se caracterizó por una densidad de corriente mucho menor que la presentada por el acero inoxidable sin recubrir[17].

En cuanto a recubrimientos de acero inoxidable con el fin de emplearlos en aplicaciones donde se requiera una respuesta antibacterial, los investigadores Formosa et al. (2017) obtuvieron recubrimientos basados en fase S dura, dopados con Ag/Cu en estructuras monocapa y multicapa. Se utilizó magnetrón *sputtering* para depositar los recubrimientos, ya que esta técnica tiene la ventaja de que permite depositar varios tipos de materiales conjuntamente. El empleo de cobre y plata se fundamentó en la naturaleza antibacterial de estos elementos para ser

usados en aplicaciones biomédicas. El depósito se realizó a partir de un blanco de acero inoxidable 316L sobre sustratos del mismo material. Adicionalmente, se emplearon blancos de cromo con el fin de depositar una capa entre la fase S dopada y el sustrato. Para el dopaje de los recubrimientos de acero inoxidable se emplearon blancos de cobre y plata. Los recubrimientos monocapas fueron depositados dopando el blanco con cada uno de los elementos antibacterianos, con tiempos de depósito que permitieran obtener espesores de 2 micras. Los recubrimientos multicapas fueron depositados variando el espesor a obtener (2,5nm, 10 nm, 35 nm). Las capas dopadas con cobre se depositaron en ausencia de nitrógeno, debido a la afinidad entre estos dos elementos, mientras que las capas dopadas con plata se depositaron en presencia de nitrógeno. Se encontró que el comportamiento antibacterial fue mejor para los recubrimientos dopados con cobre y que el contenido de nitrógeno de los recubrimientos aumenta a medida que incrementa el contenido de plata. Esto indica una ultra-saturación de nitrógeno dentro del recubrimiento de fase S, posiblemente debido a que la presencia de los átomos de plata más grandes dentro de la red permitió nuevos sitios intersticiales para más átomos de nitrógeno que la fase S básica solamente [73].

El empleo de plata como elemento dopante de diferentes recubrimientos ha sido ampliamente estudiado por varios investigadores. Kelly et al. (2010) depositaron recubrimientos de distintos nitruros con diferentes contenidos de plata y cobre (CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag y TiN/Cu) de 0 hasta ~26% at., por medio de magnetrón *sputtering* y evaluaron las características morfológicas, las propiedades tribológicas y antimicrobianas. Los autores encontraron que mayores contenidos tanto de plata como de cobre presentan una mayor densificación de la estructura al compararla con los nitruros de metales de transición sin cobre y plata. En cuanto a las propiedades mecánicas se pudo establecer que el incremento en el contenido tanto de cobre como de plata tiende a disminuir la dureza de los recubrimientos depositados. Con respecto a las propiedades tribológicas, se identificó una disminución en el coeficiente de fricción con la incorporación de plata y cobre en los recubrimientos de nitruros de transición. Esta disminución es mayor cuando se

incorporan mayores contenidos de plata y de cobre, lo que indica que este tipo de elementos pueden actuar como lubricantes sólidos en condiciones de desgaste. Así mismo, se identificó actividad antimicrobiana en los recubrimientos ZrN/Ag y CrN/Ag frente a los microorganismos *Pseudomonas aeruginosa* [21].

Por otra parte, Sánchez-López et al. (2012) han evaluado el efecto del contenido de plata (0 a 26.7% at.) en recubrimientos de carbonitruro de titanio (TiCN), donde, al igual que en la anterior investigación, con la incorporación de plata se evidenció una densificación de la estructura que inicialmente es columnar. Esto se atribuye a la segregación de las fases inmiscibles Ag y a-C (N) que conducen a sitios de re-nucleación que alteran la morfología columnar. En cuanto a la dureza y a la resistencia al desgaste, se encontró que los valores óptimos de estas propiedades (18 Gpa y valores en el rango de  $10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/Nm, respectivamente) en este tipo de recubrimientos se obtienen con porcentajes de plata inferiores al 6%at. presentando además un adecuado equilibrio con las propiedades antimicrobianas. Porcentajes superiores de plata tienden a disminuir estas propiedades [74].

El comportamiento tribológico y mecánico también ha sido evaluado en recubrimientos de DLC dopados con distintos contenidos de plata (1.3%at. a 13.1%at.). Estos recubrimientos fueron depositados por Manninen et al. (2013) por medio de magnetrón *sputtering*, dopando un blanco de grafito con distintos números de *pellets* de plata (1 a 11 unidades), en su zona de mayor erosión. La adherencia de estos recubrimientos no se ve influenciada por la cantidad de plata incorporada, sin embargo, el comportamiento de esta propiedad es mejor en los recubrimientos de DLC con plata, con respecto a los recubrimientos de DLC sin plata, lo cual puede atribuirse a que la presencia de una fase dúctil (Ag) en la matriz de carbono podría actuar como puente dúctil capaz de absorber la energía durante el proceso de deformación. En cuanto a la dureza, no se evidenció un cambio significativo de los recubrimientos de DLC con bajos contenidos de plata con respecto a los recubrimientos de DLC únicamente. Sin embargo, sí se encontró una disminución cuando los contenidos de plata estaban alrededor de 13%at. como

consecuencia de los cambios estructurales presentados en los recubrimientos con estos porcentajes de plata, mientras que con bajos contenidos no se identificaron cambios estructurales. Las propiedades tribológicas evaluadas a dos presiones de ensayo diferentes (690MPa y 1180MPa) mostraron un aumento de la tasa de desgaste con el aumento en el contenido de plata en los recubrimientos. Este comportamiento es más pronunciado cuando se emplean presiones más altas con respecto a los recubrimientos de DLC sin plata y se atribuye a la presencia de agregados de plata en la superficie desgastada que forman una capa de este mismo elemento en la contraparte, lo cual incrementa el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste con respecto a los recubrimientos de DLC sin plata [19].

La influencia de la plata en propiedades como la dureza también ha sido evaluada en recubrimientos de Zr-CN, donde se encontró que a medida que se incrementa el contenido de plata la dureza disminuye, como resultado de la incorporación de una fase blanda y dúctil. De igual forma, este mismo comportamiento se presenta en el módulo elástico de los recubrimientos. Sin embargo, este tipo de recubrimientos presenta un buen comportamiento frente al desgaste [23]. La disminución de la dureza y el módulo elástico con el incremento del contenido de plata también ha sido evidenciada por otros investigadores, quienes depositaron recubrimientos de carbono amorfo (a-C) dopado con distintos contenidos de plata. Sin embargo, estos recubrimientos presentan un buen comportamiento frente al desgaste y a la corrosión, donde el recubrimiento con contenido de plata de 4.46%at. presentó las mejores propiedades tribológicas[75].

Bai et al. (2015) evaluaron la respuesta antibacteriana de recubrimientos nanoestructurados de titanio dopados con plata (1,2 a 21,6%at.) y encontraron un buen comportamiento antibacteriano de larga duración (hasta 75 días de inmersión) frente a *Staphylococcus aureus*. Adicionalmente, realizaron la comparación de la citocompatibilidad de los recubrimientos dopados con plata con respecto a los recubrimientos de titanio sin plata. Los recubrimientos con plata mostraron un mejor comportamiento, buena adhesión de los osteoblastos, proliferación, síntesis de

proteínas totales intracelulares y actividad de la fosfatasa alcalina (ALP). Así mismo cuando se incorporan contenidos de plata adecuados, se alcanza una propagación celular y se genera secreción de colágeno, debido a que los recubrimientos presentan características morfológicas nanoestructuradas lo que convierte a estos materiales en una opción de aplicación en implantes de tejidos duros. Al igual que en investigaciones ya mencionadas, se evidenció que los recubrimientos pasan de una estructura columnar a una no columnar cuando se incrementan los contenidos de plata incorporados [76]. Se encontró también que la plata interrumpe el crecimiento columnar cuando es segregada en los bordes de grano y columnas, debido a la formación de grandes aglomerados que obstruyen la continuidad de la columna.

Por otra parte, Dang et al. (2017) depositaron recubrimientos de nanocompuestos de TiSiN-Ag con diferentes contenidos de plata sobre sustratos de Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V y evaluaron la influencia del contenido de Ag en la estructura y las propiedades tribológicas dichos recubrimientos. En cuanto a la microestructura, se encontró que los recubrimientos presentaron una mezcla de compuestos nanocristalitos y amorfos de TiN y plata metálica embebida en una matriz amorfa de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Con bajos contenidos de plata (1,4%at.) se alcanzaron valores de dureza de 36GPa, y una baja resistencia al desgaste. Al incrementar el contenido de plata (5,3 a 8,7%at.), cambia el comportamiento y los valores de dureza disminuyen (17,4GPa), mientras que la resistencia al desgaste se ve incrementada, lo cual se evidencia en la reducción del coeficiente de fricción. La disminución de la dureza se atribuye a la formación de una película a causa de la segregación de plata en la superficie del recubrimiento. Con un incremento adicional de plata (17,0%at.) en los recubrimientos, se presentó una disminución tanto de su dureza como de sus propiedades tribológicas. Cuando el contenido de plata fue de 21%at., se obtuvieron bajos valores de coeficientes de fricción, así como también baja dureza. De esta manera, se estableció que el porcentaje de plata adecuado a incorporar en recubrimientos cuaternarios TiSiN-Ag para encontrar un equilibrio entre la dureza y la resistencia al desgaste se encuentran en 7,9%at. [24].

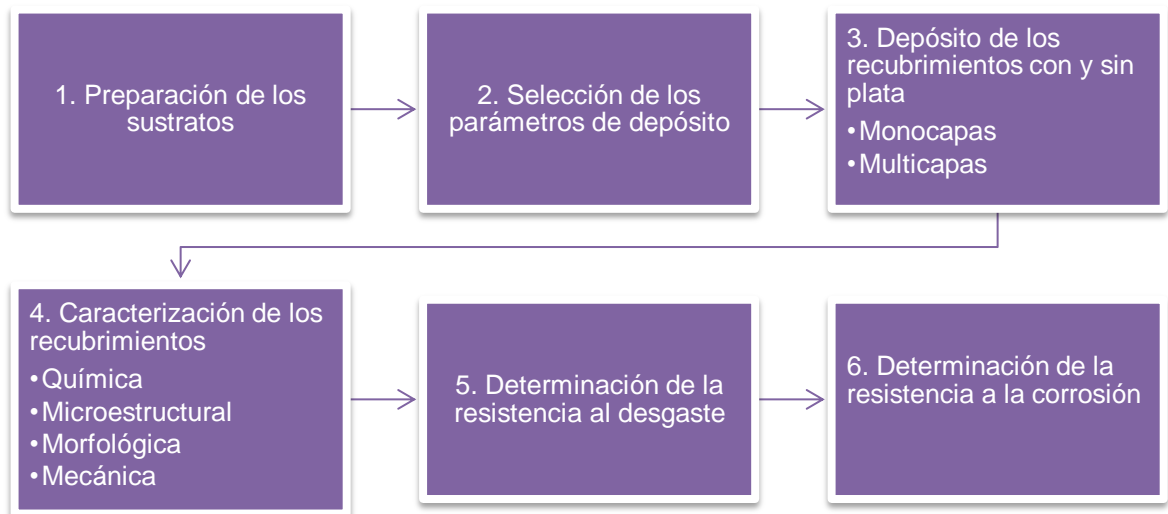


Así mismo, Ren et al. (2017) evaluaron la influencia de la incorporación de plata en la dureza, la tenacidad y propiedades tribológicas de recubrimientos de NbN, depositados por medio magnetrón *co-sputtering* reactivo y encontraron que con una incorporación de plata del 1,5% at. se alcanzaron valores de dureza de 28,0GPa en el sistema ternario Nb-Ag.-N. Además, se mejoró la tenacidad del material y hubo un aumento significativo en la resistencia al desgaste. El aumento de la dureza se atribuyó a la disminución del tamaño de grano con la incorporación de plata. La incorporación de más átomos de plata puede mejorar la acción lubricante del recubrimiento y reducir el coeficiente de fricción, sin embargo, la resistencia al desgaste disminuye por oxidación [77].

Otros investigadores han evaluado las propiedades electroquímicas de recubrimientos multicapas dopados con plata. Echavarria et al. (2018) depositaron recubrimientos multicapas Ta/TaN/TaN-Ag/TaN y encontraron que los recubrimientos compuestos dopados con plata presentaron una actividad electroquímica mayor que el acero 316L y la matriz TaN, debido al proceso continuo de disolución de partículas de plata y sulfuro de plata [25].

## Capítulo 2. Desarrollo experimental

Este capítulo presenta la metodología empleada para el desarrollo experimental de la presente investigación, la cual consistió en la obtención de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata en forma de monocapas depositadas en atmósfera inerte y atmósfera reactiva, así como también recubrimientos multicapas, la respectiva caracterización y las técnicas empleadas para tal fin. La metodología empleada para el depósito de los recubrimientos y su respectiva caracterización se presenta en el diagrama de la Figura 10.



**Figura 10.** Metodología experimental empleada.

## 2.1. Preparación de los sustratos

El depósito de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata fue realizado en dos tipos de sustrato: silicio y acero inoxidable 316L. Los sustratos de silicio fueron limpiados con acetona durante cinco minutos en ultrasonido. Posteriormente, fueron limpiados con etanol y agua y secados con aire. Estos sustratos se emplearon para determinar el espesor y la caracterización morfológica (SEM) y microestructural (TEM) de los recubrimientos. Por otra parte, se emplearon sustratos de acero inoxidable 316L de 20 mm x 20 mm y 3 mm de espesor, los cuales fueron pulidos con lijas de carburo de silicio de granulometría 180, 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 2000. Seguidamente, con el empleo de un paño y suspensión de alúmina de tamaño de partícula de 1 micra, se les dio acabado brillo espejo con el fin de obtener una baja rugosidad superficial. Antes del depósito de los recubrimientos, los sustratos de acero inoxidable fueron sumergidos en acetona en ultrasonido durante 5 minutos, luego fueron sumergidos en etanol en ultrasonido durante 5 minutos más y finalmente fueron secados con aire. Los recubrimientos depositados en estos sustratos fueron empleados para la caracterización por medio de XPS, DRX, nanoindentación, *scratch test*, desgaste y corrosión.

## 2.2. Selección de los parámetros de depósito

Teniendo en cuenta investigaciones previas, se seleccionaron algunos de los parámetros de depósito de los recubrimientos presentados en la Tabla 3.

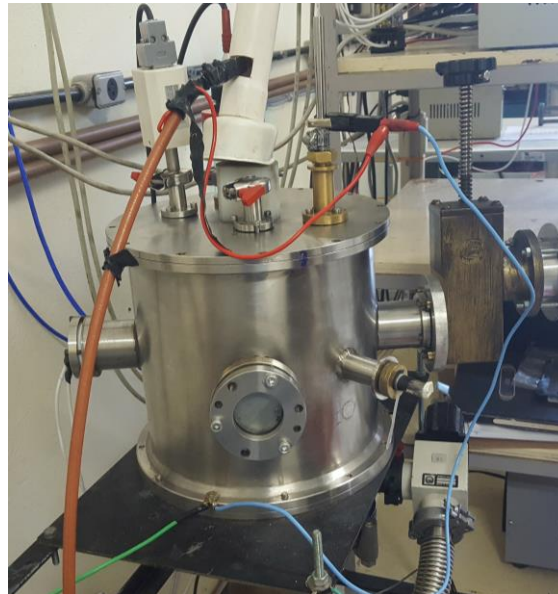
**Tabla 3.** Parámetros empleados para el depósito de los recubrimientos.

<b>PARÁMETROS DE DEPÓSITO</b>	
<b>Densidad de potencia (W/cm<sup>2</sup>)</b>	7
<b>Flujo de gas Ar (sccm)</b>	1,2
<b>Flujo de gas N<sub>2</sub> (sccm)</b>	0,8
<b>Temp. Sustrato (°C)</b>	300
<b>P<sub>base</sub> (Pa)</b>	2 x 10 <sup>-3</sup>
<b>P<sub>trabajo</sub> (Pa)</b>	0,2
<b>Tiempo de depósito Monocapas Argón (min)</b>	24
<b>Tiempo de depósito Monocapas N<sub>2</sub> (min)</b>	32
<b>Tiempo de depósito multicapas Argón + N<sub>2</sub> (min)</b>	28

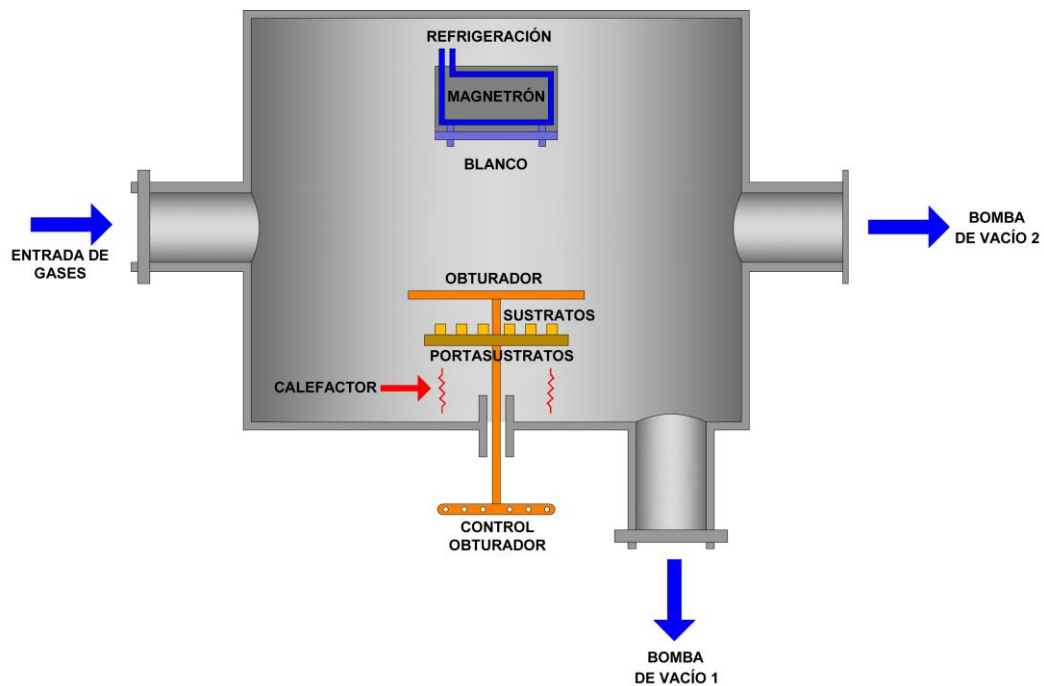
### 2.3. Depósito de los recubrimientos

El depósito de los recubrimientos fue realizado por medio de la técnica de magnetrón *sputtering* desbalanceado, empleando un equipo existente en el Laboratorio de Plasmas, Filmes y Superficies de la UDESC – Brasil (Figura 11). El equipo consta de una cámara de forma cilíndrica de acero inoxidable, con un diámetro de 280 mm y altura de 240 mm, que cuenta con una tapa superior removible para el ingreso de los sustratos a recubrir y sobre la cual se encuentran tanto el magnetrón como el blanco a emplear. Con el fin de lograr el vacío al interior de la cámara se emplearon dos bombas, una mecánica y una turbomolecular. El calentamiento de los sustratos se realizó empleando un conjunto de lámparas halógenas con una potencia de 250W cada una. Para controlar la temperatura, se empleó un microcontrolador conectado a un termopar tipo K. El equipo de *sputtering* empleó una fuente de corriente continua y contó además con un sistema de refrigeración (con agua) con el fin de proteger el magnetrón de un posible sobrecalentamiento. En la Figura 12 se presenta un esquema del equipo de *sputtering* empleado. Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de un blanco de acero inoxidable 316L, cuya composición química fue similar a la de los sustratos. El blanco consistió en un disco de 10 cm de diámetro y 0,64 cm de espesor, el cual fue sujetado al cátodo del magnetrón y conectado eléctricamente a este. Por su

parte, el ánodo del equipo correspondió a los sustratos o portasustratos. Los sustratos fueron ubicados a 60 mm del blanco.

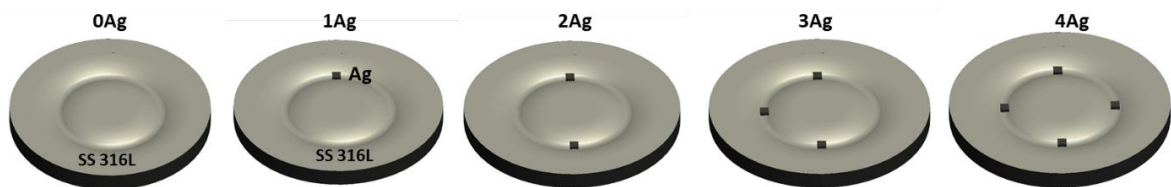


**Figura 11.** Equipo magnetron *sputtering* empleado para obtener los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata.



**Figura 12.** Esquema del equipo magnetron *sputtering* empleado para el depósito de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. Tomado y modificado de [78].

Se depositaron recubrimientos monocapas de acero inoxidable en atmósfera inerte (Ar) y atmósfera reactiva (Ar+N<sub>2</sub>), y en forma de multicapas, alternando entre una capa depositada en atmósfera inerte y una capa depositada en atmósfera reactiva. Posteriormente, se depositaron recubrimientos dopando el blanco con distinto número de segmentos cuadrados de plata de 4x4mm (1, 2, 3, y 4 insertos), los cuales fueron ubicados en la zona de mayor erosión del blanco, como se observa en la Figura 13. La selección de la cantidad de máxima de insertos se realizó con base en experimentaciones previas, que indicaron que un mayor número de insertos da como resultado recubrimientos más frágiles y menos adherentes. Adicionalmente, es importante resaltar que el tamaño y número de insertos dependieron también de que la potencia a aplicar al blanco de acero inoxidable correspondiera a la misma que se aplicaría a los insertos de plata ubicados en el blanco. Por esto, se debía tomar en consideración que este último elemento presenta un mayor rendimiento de *sputtering* que los elementos presentes en el blanco, como se presentó en la Tabla 1, y por lo tanto se desprendería una mayor cantidad de átomos de plata a una misma potencia. Se depositaron recubrimientos tanto monocapa (atmósfera inerte y atmósfera reactiva) como multicapa sin plata (0Ag) y con los 4 contenidos de plata (1Ag, 2Ag, 3Ag y 4Ag).



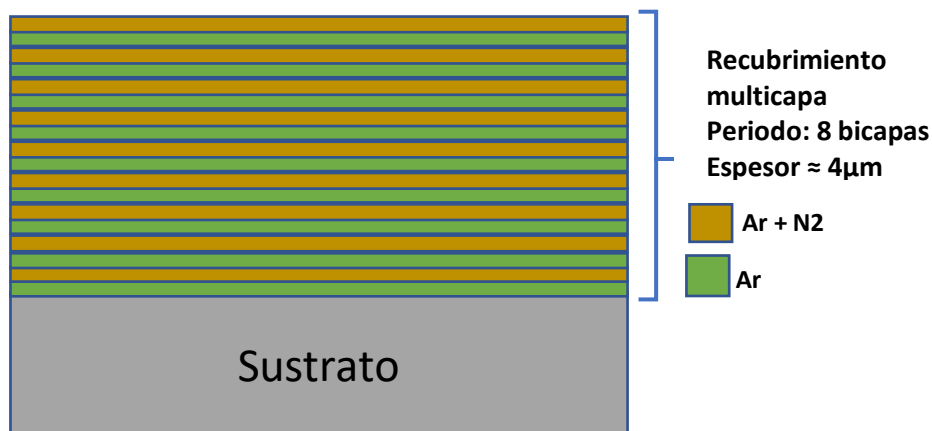
**Figura 13.** Esquema del blanco de acero inoxidable 316L dopado con insertos de plata (0, 1, 2, 3 y 4 insertos). Elaborado por autor.

Una vez los sustratos fueron ingresados a la cámara, se procedió a evacuar el sistema realizando vacío por medio de la bomba mecánica y posteriormente con una bomba turbomolecular hasta alcanzar una presión de  $2 \times 10^{-3}$  Pa con el fin de reducir el efecto de la contaminación en el proceso de depósito de los recubrimientos. Luego, los sustratos fueron calentados a una temperatura de

300°C. Para el depósito de los recubrimientos en atmósfera inerte, se introdujo argón a la cámara con un flujo de 1,2 sccm, hasta alcanzar una presión de trabajo de 0,2 Pa. Se realizó la limpieza del blanco, con el propósito de eliminar las impurezas presentes en este, por medio de un proceso de *pre-sputtering* empleando una potencia de 570W durante 5 minutos con un obturador (*shutter*) operado manualmente para proteger la superficie de los sustratos. Una vez finalizada la limpieza, el obturador fue retirado y se realizó el depósito de los recubrimientos durante 24 minutos.

Para el depósito de los recubrimientos en atmósfera reactiva, una vez realizado el vacío de la cámara de *sputtering* y calentados los sustratos, se emplearon los gases argón (Ar) y nitrógeno (N<sub>2</sub>), los cuales fueron ingresados a la cámara a un flujo de 1,2 sccm y 0,8 sccm, respectivamente. La presión de trabajo alcanzada fue entre 0,2 – 0,3 Pa. El procedimiento de limpieza del blanco fue igual al mencionado para el caso de la atmósfera inerte, y el tiempo de depósito en este caso fue de 32 minutos.

En el caso de los recubrimientos multicapa, estos fueron depositados como se mencionó anteriormente, alternando una capa depositada en atmósfera inerte y posteriormente una capa depositada en atmósfera reactiva, para lo cual se debió permitir o impedir el ingreso de nitrógeno a la cámara durante un tiempo determinado. El depósito de las capas en atmósfera inerte tuvo una duración de 1,5 minutos cada una, mientras que para las capas en atmósfera reactiva el tiempo fue de 2 minutos, para un tiempo total de 28 minutos. Se depositaron en total 8 bicapas para un espesor total aproximado de 4 micras. En la Figura 14 se presenta un esquema de la configuración del sistema multicapa depositado. Todos los recubrimientos fueron depositados empleando una densidad de potencia de 7W/cm<sup>2</sup>.



**Figura 14.** Esquema de la configuración del sistema multicapa de acero inoxidable depositado. Elaborado por autor.

Los recubrimientos fueron designados como se muestra en la Tabla 4, de acuerdo la atmósfera, la configuración (monocapa o multicapas) y el contenido de plata empleados.

**Tabla 4.** Designación de los recubrimientos monocapa y multicapa depositados.

# segmentos de plata	Monocapa (Ar)	Monocapa (Ar+N <sub>2</sub> )	Multicapa
0	Ar0Ag	ArN0Ag	M0
1	Ar1Ag	ArN1Ag	M1
2	Ar2Ag	ArN2Ag	M2
3	Ar3Ag	ArN3Ag	M3
4	Ar4Ag	ArN4Ag	M4

Una vez se depositaron los recubrimientos se evaluó el espesor de los recubrimientos por medio de un perfilómetro Bruker DektakXT (Billerica, MA, USA). Para tal fin, se procedió a ubicar sobre un sustrato de silicio un segmento más pequeño de este mismo material con el fin de generar un escalón que posteriormente fue medido, para de esta manera obtener el espesor del recubrimiento.



## **2.4. Caracterización de los recubrimientos**

El proceso de caracterización de los recubrimientos fue realizado con el fin de obtener información de su composición química, morfología, microestructura, dureza, adherencia y sus propiedades frente al efecto del desgaste y la corrosión.

### **2.4.1. Composición química**

#### **2.4.1.1. Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)**

Por medio de la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) es posible determinar la composición química elemental de distintos materiales, empleando emisión de rayos X característicos, que son producidos cuando un haz de electrones interactúa con un material. Luego de la interacción presentada, los electrones enlazados al átomo son expulsados de sus órbitas, lo que provoca un estado excitado del átomo. El electrón expulsado deja un hueco en el nivel de donde sale, el cual es llenado por otro electrón ligado, mediante la emisión de un fotón. Este fotón cuenta con una energía correspondiente a la diferencia de energía entre niveles electrónicos. Este proceso se conoce como fluorescencia y la diferencia es característica del átomo que la emite. La energía de estos fotones se encuentra en el rango de los rayos X con valores definidos para cada elemento de la tabla periódica, la cual al ser analizada permite conocer el número atómico del átomo de procedencia y así determinar la composición elemental de un material. Es importante indicar que la emisión de rayos X no es favorable para elementos de bajo número atómico, mientras que sí lo es para elementos con números atómicos altos donde el rendimiento es cercano a la unidad en la capa K [37][79].

Por medio de esta técnica se determinó la composición química de los recubrimientos. Para este fin se empleó un equipo Shimadzu EDX-720 Tokio-Japón, el cual hace parte del Laboratorio de Plasmas, Filmes y Superficies de la

Universidad del Estado de Santa Catarina. Este equipo permite la detección de elementos desde el Na(Z=11) hasta el U(Z=90). Los espectros EDS fueron tomados en diferentes zonas de los recubrimientos con áreas de escaneo de aproximadamente 10X10 mm<sup>2</sup>.

#### **2.4.1.2. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)**

La técnica de espectrometría de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) es empleada principalmente para realizar análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos químicos (a excepción del hidrógeno) presentes en la superficie de un material. A través de XPS es posible realizar un análisis de hasta 10nm de profundidad. El principio físico de la técnica está basado en el efecto fotoeléctrico y su funcionamiento consiste en incidir un fotón de rayos X sobre la superficie del material a analizar, generando la excitación de los electrones más internos de los átomos de la superficie, que causa a su vez una emisión de fotoelectrones, para así detectar la energía de ligadura de los átomos que conforman el material en estudio. Existe una relación entre la energía cinética ( $E_k$ ) del fotoelectrón emitido, la energía de ligadura ( $E_b$ ) del orbital atómico en el cual se origina el electrón y la energía del fotón ( $h\nu$ ) que incide sobre la superficie, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_k = h\nu - E_b \quad \text{Ecuación 2}$$

La energía de ligadura depende del tipo de átomo y de si dicho átomo se encuentra unido a otro átomo igual o diferente. Los fotoelectrones emitidos, que escapan sin pérdida de energía a causa de una colisión elástica, contribuyen a los picos característicos que se presentan en el espectro de XPS. Por su parte, los electrones que presentan pérdidas de energía, los cuales se someten a choques inelásticos, contribuyen a la presencia de ruido en el espectro. Los espectros que se obtienen a partir de XPS presentan picos asociados a elementos que se encuentran aproximadamente a 4 nm de la superficie del material. La energía de

ligadura de los elementos presentes está relacionada con la máxima altura que presentan los picos en el espectro y el porcentaje de cada elemento se asocia con las áreas de cada pico [80][79][81].

Por medio de la técnica XPS, se determinó la composición química de los recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva empleando un equipo PHI VersaProbe II, que cuenta con una fuente de rayos monocromática de Al 1486.6 eV a 25.4W y con un diámetro del haz emitido de 100 $\mu$ m, en modo de analizador FAT. Los resultados se analizaron con el software Multipack. Después de un bombardeo iónico (proceso de limpieza), las muestras se evaluaron durante 5 minutos con una densidad de potencia de 2 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. El análisis de los espectros se realizó corrigiendo el efecto de la carga eléctrica y empleando como referencia el pico de carbono en la posición 284.8eV [82].

## **2.4.2. Caracterización estructural y morfológica**

### **2.4.2.1. Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X (DRX) se produce como consecuencia del bombardeo de un material con electrones de alta energía y velocidad. Cuando dichos electrones penetran el material, se desaceleran y emiten una radiación en un intervalo de longitudes de onda. Esta radiación da origen a patrones y picos característicos, generados a partir de la interacción de los electrones de alta energía con los electrones de las capas internas de los átomos. En consecuencia, un electrón es expulsado y en su lugar desciende un electrón de otra capa a ocupar esa vacante. El exceso de energía es liberado como un fotón de alta energía que corresponde a la región de los rayos X, debido a que la energía entre las capas es muy alta.

A partir de la técnica de rayos X se puede obtener información para determinar la estructura de los materiales cristalinos, lo cual resulta útil en el estudio de

compuestos en áreas como la química, la mineralogía, los materiales en general, etc. Con la información de la estructura y el orden atómico, es posible determinar la geometría y las dimensiones de la celda unidad, y el sistema cristalino al cual pertenece. Por medio de la ley de Bragg se describe la difracción de los rayos X por los cristales, considerando que los rayos X se reflejan de forma especular en cada plano de átomos y que dichos rayos reflejados por cada plano deben interferir de forma constructiva [80]. Por su parte, los ángulos de las posibles difracciones están determinados por el tamaño y la forma de la celda unitaria del material [83].

El análisis estructural de los recubrimientos fue realizado por medio de la técnica de difracción de rayos X, empleando un difractómetro X'pert PRO PANalytical, en el modo de haz rasante con una radiación monocromática Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,542\text{\AA}$ ), una intensidad de corriente de 40mA y una diferencia de potencial de 45 kV. El rango de barrido fue de 35° a 85° en el modo 2 $\theta$  con un tamaño de paso de 0,02° en modo continuo y un ángulo de incidencia de 1°. El tamaño de cristalito fue determinado empleando la ecuación de Scherrer presentada en la Ecuación 3.

$$\text{Tamaño de cristalito} = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Ecuación 3}$$

donde  $k$  es una constante relacionada con el factor de forma (0,94),  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X empleada,  $B$  es el ancho o amplitud del pico a la mitad de la altura media (FWHM), y  $\theta$  es el ángulo de Bragg. En la determinación del tamaño del cristalito se eliminó el efecto del instrumento.

Para determinar el parámetro de red, se empleó la ecuación que combina la ecuación de la ley de Bragg con la distancia interplanar (Ecuación 4).

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

### 2.4.2.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido o SEM (*Scanning electron microscopy*) es una técnica de caracterización muy empleada para la obtención de imágenes de gran ampliación de la superficie de un material. Por medio de SEM es posible obtener ampliaciones entre 10X y 300.000X, con resoluciones de hasta algunos nm. Un haz de electrones generado a partir de un filamento incandescente es acelerado a través de una rejilla que se encuentra polarizada positivamente. Las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre los electrones hacen que el haz se separe en su viaje a través del vacío en el cual se encuentra el equipo. Mediante el empleo de unas placas, se genera un campo eléctrico que focaliza el haz y lo condensa. Con la utilización de unas bobinas electromagnéticas, se defleca el haz hacia un punto en su camino a la muestra, y se realiza así un barrido sobre la zona a evaluar. La interacción del haz de electrones en un punto de la muestra genera la producción de electrones secundarios, electrones elásticos, rayos X y cátodo-luminiscencia, los cuales dan lugar a la formación de la imagen. La excitación de procesos inelásticos con los átomos del material en estudio genera una pérdida de energía del haz electrónico, que a su vez involucra procesos como la producción de electrones secundarios, excitación de fonones y plasmones, emisión de electrones Auger, producción de rayos X y producción de radiación electromagnética en los rangos infrarrojo, visible y ultravioleta debido a transiciones electrónicas. La producción de electrones secundarios tiene un alto rendimiento: por cada electrón incidente se obtienen varios electrones secundarios, cuya energía es inferior a 100eV. Los electrones secundarios son comúnmente empleados para la formación de imagen. Las imágenes obtenidas por medio de SEM se forman por barrido, donde un haz de electrones incide sobre un punto de la muestra y produce un número determinado de electrones secundarios. El número de electrones secundarios producidos en el proceso depende del tipo de material (número atómico) y de su forma [37].

Por medio de esta técnica fue evaluada la morfología de los recubrimientos, empleando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM modelo 7600F con un

potencial de aceleración de 15KV perteneciente al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la UNAM - México. A partir de recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio, se realizó un corte para evaluar la sección transversal de estos recubrimientos y así verificar el tipo de crecimiento presentado y la estructura formada.

#### **2.4.2.3. Microscopía electrónica de transmisión**

El funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión TEM (Por sus siglas en inglés) es similar al de un SEM, sin embargo, la señal que emplea para formar la imagen proviene de los electrones transmitidos a través de la muestra. Los electrones transmitidos son muy pocos, si se tiene en cuenta que el proceso de absorción electrónica por un medio es altamente eficiente. De ahí que la energía del haz electrónico empleado sea muy alta (80 – 400KeV), con el fin de tener una intensidad suficiente para formar una imagen. De igual manera, el espesor de la muestra debe ser reducido al máximo (100-200 Å). Por medio de esta configuración se pueden obtener dos tipos de imágenes: una de la estructura de la muestra evaluada y otra del patrón de difracción que se produce por los electrones que atraviesan un medio ordenado. Las imágenes que se obtienen de difracción corresponden a un conjunto de puntos con simetría cristalina. Por medio de métodos de transformada de Fourier se puede realizar la inversión de estas imágenes, dando lugar a la observación de planos atómicos internos de un material o película delgada con alta resolución. Esta también es una herramienta para estudiar defectos al interior de materiales a escala atómica. Con el fin de obtener imágenes de TEM de buena calidad es muy importante la preparación de las muestras, para lo cual existen métodos basados principalmente en el adelgazamiento homogéneo del material [37].

Por medio de esta técnica se obtuvieron imágenes de sección transversal de muestras de recubrimientos de acero inoxidable con plata (Ar4Ag y M3), empleando un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) JEOL JEM-ARM200F en modo HRTEM con un voltaje de aceleración de 300kV. Para la

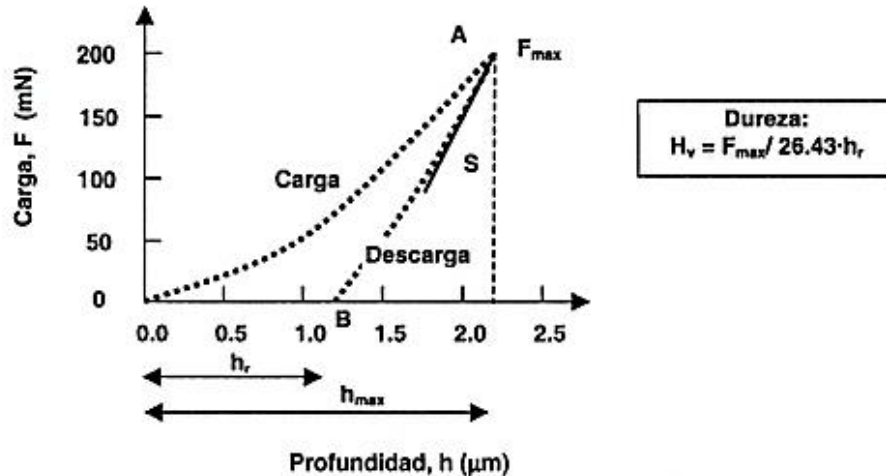
realización de esta caracterización, se emplearon muestras depositadas sobre sustratos de silicio, las cuales fueron fracturadas con el fin de desprender el recubrimiento del sustrato. Posteriormente las muestras fueron preparadas con el fin de reducir el espesor por medio de la técnica de electropulido empleando una solución de ácido perclórico al 20% - 80% etanol, con un voltaje de 20V y una corriente de 10mA, en el cual el ánodo correspondió a la muestra de recubrimiento y como cátodo se empleó acero inoxidable. Se obtuvieron imágenes de TEM de alta resolución (HR-TEM) las cuales fueron analizadas por medio del software Gatan GSM3.

### **2.4.3. Caracterización mecánica**

#### **2.4.3.1. Dureza – nanoindentación**

La dureza de un material es definida como la resistencia a la deformación plástica o deformación permanente de su superficie cuando está sometida a una carga normal definida, la cual es aplicada por medio de un elemento conocido como indentador. La dureza es un parámetro que está influenciado por el tamaño de grano, defectos estructurales, microestructura, etc. En el caso de los recubrimientos, la dureza es uno de los parámetros más importantes a determinar. El equipo empleado para la medición de dureza en películas delgadas se conoce como nanoindentador, con el cual se pueden realizar mediciones con valores de carga muy pequeños en el rango de los mN. Con este equipo se realizan mediciones continuas de la profundidad de la huella o desplazamiento del indentador y de la carga aplicada, con el fin de obtener curvas de carga y descarga, las cuales son analizadas con el fin de determinar el valor de la dureza. Por medio de la nanoindentación, se pueden obtener otros parámetros del material a analizar, entre los que se encuentran el módulo elástico. La Figura 15 presenta un ejemplo de una curva de carga-descarga obtenida a partir de una prueba de nanoindentación, en la cual se observa que se alcanza un valor de carga máxima ( $F_{max}$ ) a un valor de profundidad máxima ( $h_{max}$ ) en el proceso de carga, mientras

que en el proceso de descarga el recorrido de la curva no se realiza por el mismo camino, debido a los efectos de la deformación plástica del material a un valor de profundidad  $h_r$ .



**Figura 15.** Curvas típicas de carga y descarga en la indentación. Tomado de [37].

Con el fin de determinar la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos se empleó la técnica de nanoindentación, por medio de un equipo nanoindentador CTER Nano-Micro, el cual usa una punta tipo Berkovich con una carga máxima de 10 mN. Las mediciones fueron realizadas con una penetración que no excediera el 10% del espesor de los recubrimientos, con el objetivo de eliminar la contribución del sustrato en las mediciones. Se realizaron un total de 16 indentaciones por cada muestra con el fin de eliminar la dispersión de los datos obtenidos. A partir de las curvas de carga y descarga se determinaron los valores de nanodureza y módulo elástico de cada uno de los recubrimientos, con ayuda del software de análisis que tiene el equipo.

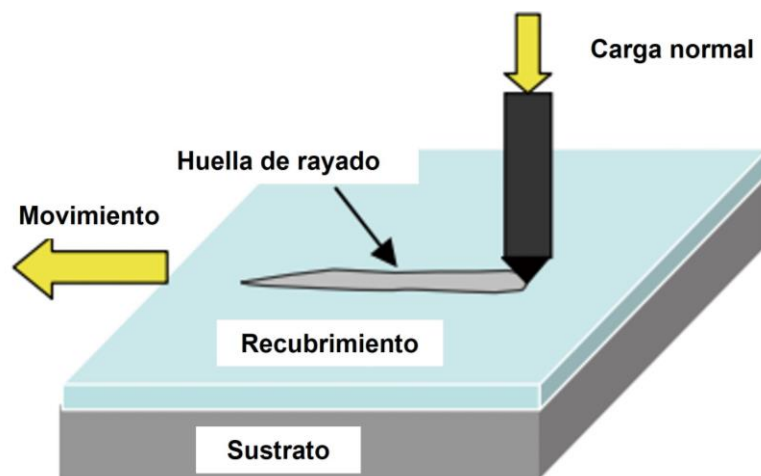
#### 2.4.3.2. Adhesión

En el campo de los recubrimientos, la adhesión se considera junto con la dureza como uno de los parámetros más importantes, debido a que, si la adhesión del



recubrimiento al sustrato es deficiente, la funcionalidad del recubrimiento falla. La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales define la adhesión como “la condición en la cual dos superficies se mantienen juntas ya sea por fuerzas de valencia o por anclaje mecánico o por ambos” (ASTM Definition D 907-70)[84]. Una falla por adhesión se conoce como la separación de los materiales en la interfase o cerca de ella, que puede estar determinada por las propiedades de material del sustrato o del recubrimiento, o de la interfase entre ellos.

Existen varias técnicas empleadas para determinar si un recubrimiento presenta o no buena adhesión. Entre las más comunes y antiguas, se encuentra la técnica de rayado o *scratch test*, la cual se basa en la generación de una deformación en la superficie de la muestra, en la que posteriormente se analiza el modo de falla y se determina la carga crítica a la cual se produce. La técnica de rayado es empleada con el fin de determinar si una falla es adhesiva o cohesiva. Inicialmente, en la falla cohesiva se presenta una degradación acompañada por grietas en el borde y fragmentado local del recubrimiento, que finalmente conlleva una pérdida total de la adhesión del recubrimiento al sustrato [42]. En la Figura 16, se presenta un esquema general de una prueba de rayado.



**Figura 16.** Esquema de una prueba de rayado. Tomado y adaptado de [85].

En la técnica de rayado, un indentador Rockwell C de diamante o de un metal duro se traslada a través de recubrimiento depositado sobre un sustrato a una velocidad determinada y una carga normal constante o progresiva. En la interfase entre el

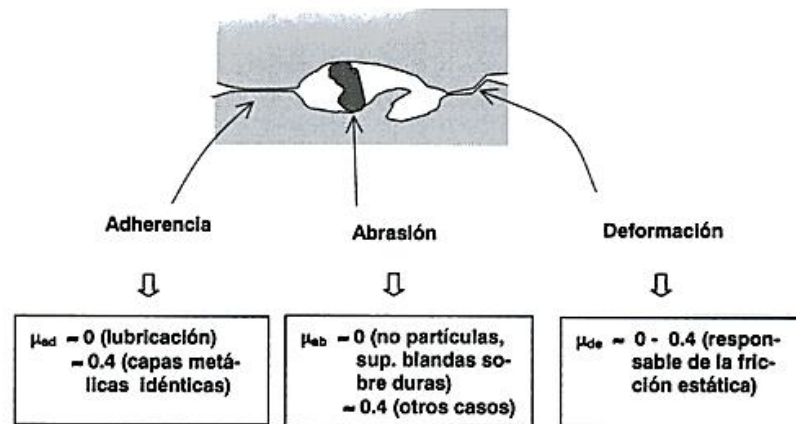
recubrimiento y el sustrato se generan tensiones, y cuando se alcanza una carga crítica se produce la delaminación del recubrimiento. Este valor de carga crítica corresponde a una medida de la adhesión del recubrimiento [86]. Por medio de microscopia se puede determinar la distancia y la carga a la cual ocurre la delaminación. La determinación de la carga crítica puede presentar dificultad, debido a que la prueba de rayado puede estar influenciada por la velocidad de la carga, la forma del indentador, humedad relativa, propiedades del sistema recubrimiento-sustrato y velocidad de rayado [87][85].

Por medio de la técnica de *scratch test*, se evaluó la adherencia de los recubrimientos al sustrato empleando un equipo CSM Instruments modelo Revetest Xpress equipado con un indentador Rockwell C, punta de diamante, de 0.2 mm de radio. Las mediciones fueron realizadas a una carga progresiva de 1 a 60N. Las huellas generadas durante el ensayo de rayado fueron evaluadas por medio de microscopía óptica con un microscopio Leco 500/2000X, con el fin de determinar los posibles tipos de falla y las cargas críticas a las cuales ocurrieron.

#### **2.4.4. Propiedades tribológicas**

La tribología es definida como la ciencia y la tecnología que estudian la interacción de las superficies en movimiento relativo, teniendo en cuenta el estudio de aspectos como la fricción, la lubricación y el desgaste. El objetivo principal del investigador en tribología es la disminución de la fricción y el desgaste, con el fin de reducir energía, incrementar los movimientos y la productividad, y disminuir el mantenimiento de las partes. La fricción se define como la resistencia que encuentra un cuerpo cuando se mueve tangencialmente sobre otro con el cual está en contacto. La fricción es medida generalmente calculando el coeficiente de fricción ( $\mu$ ), el cual es una constante de proporcionalidad entre la fuerza de fricción (fuerza tangencial que se opone al deslizamiento entre dos superficies) y la fuerza normal aplicada entre los cuerpos en contacto. El valor del coeficiente de fricción

depende de la naturaleza de las superficies en contacto, de la geometría de las superficies, de las propiedades, el empleo o no de lubricante, y la naturaleza de este. El coeficiente de fricción está relacionado con la pérdida gradual de energía cinética, teniendo en cuenta que parte de esta energía se disipa como calor y otra parte interviene en los procesos de deformación, que dan lugar a los mecanismos de desgaste. En la Figura 17, se presentan los principales mecanismos que pueden ocurrir cuando se experimentan fenómenos de fricción.



**Figura 17.** Esquema de los mecanismos típicos de fricción. Tomado de [37].

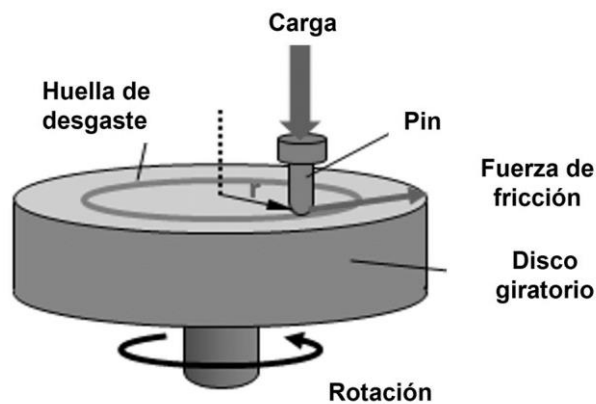
Por otra parte, el desgaste se define como la pérdida o remoción de material de una superficie a causa del movimiento relativo, entre la superficie desgastada y otra superficie o sustancia que se encuentra en contacto con ella. Normalmente, se esperaría una interdependencia entre el desgaste y la fricción, debido a que ambos son el resultado del mismo proceso tribológico, sin embargo, esto no ha sido demostrado completamente. Se han identificado numerosos casos donde un comportamiento de baja fricción se corresponde con un bajo desgaste, mientras que altos valores de fricción se relacionan con altas tasas de desgaste. Sin embargo, también se conocen casos donde se prueba lo contrario [37]. Se ha identificado tres tipos de desgaste: adhesivo, abrasivo y oxidativo. El desgaste adhesivo ocurre cuando se tienen en contacto dos materiales sólidos en condiciones de ultra alto vacío, en los cuales su superficie está libre de

contaminantes, se generan efectos adhesivos en la interfase, mediante mecanismos de transferencia de electrones que dan lugar a enlaces adhesivos. En el caso del desgaste oxidativo, es generado cuando el ambiente es oxidativo (por ejemplo, aire) y permite la oxidación de las superficies metálicas, la cual sumada a una fuerza motriz suficiente, produce la formación de una película de óxido que es inducida triboquímicamente en la superficie del metal deslizante. Cuando dicha película tiene un espesor suficiente, el contacto directo con las superficies de deslizamiento se reduce o se elimina, por lo tanto, la resistencia al corte de la interfase se reduce también. Además, las fuerzas adhesivas disminuyen, junto con la baja resistencia al corte, y se limita la deformación superficial y el aumento en las deformaciones, lo que da como resultado una reducción del desgaste [88]. Este tipo de desgaste puede ocurrir a causa de la velocidad de deslizamiento: si es alta, se puede generar un alto calentamiento por fricción; mientras que, si es baja, la fuerza de contacto también es lo suficientemente baja. Mientras tanto el desgaste abrasivo se genera a causa del deslizamiento de partículas duras en la superficie de un material más blando, las cuales causan deformación y dan lugar a diferentes mecanismos de desgaste. Dentro de los mecanismos de desgaste abrasivo están corte, arado, fatiga, fractura frágil, entre otros

#### **2.4.4.1. Ensayo de desgaste – *Pin on Disc***

La evaluación de la resistencia al desgaste y el coeficiente de fricción se realiza por medio de diferentes técnicas, las cuales se basan en determinar la cantidad de material desgastado luego de un ensayo en el cual la muestra se somete a la acción de una carga aplicada sobre una punta de material duro que se desliza de manera repetida sobre la superficie de la muestra. La medición del volumen perdido se puede realizar por medio de la pérdida de peso o por una evaluación microscópica de la huella generada en la superficie de la muestra. Algunos equipos de ensayos de desgaste tienen incorporado un sistema que permite determinar el valor del coeficiente de fricción a medida que avanza el ensayo, a partir de la fuerza de fricción y la carga. Los equipos de *Pin-on-disc* son de los más empleados y están

conformados principalmente por una plataforma que cuenta con un sistema giratorio y sobre la cual va ubicada la muestra a ensayar. Sobre la superficie de la muestra se ubica en forma perpendicular un pin o bola de un material duro (alúmina, zirconia, acero, entre otros) sobre el cual se aplica la carga por medio de un brazo o palanca. La bola o pin realiza un recorrido sobre la muestra en forma de circunferencia en cada ciclo del ensayo. Generalmente, estos ensayos se realizan en un ambiente de temperatura y humedad controladas. En la Figura 18 se presenta un esquema del ensayo *pin-on-disc*, donde se representa la carga aplicada, la huella generada, el pin o bola empleado, la fuerza de fricción y el sentido de rotación del disco.



**Figura 18.** Esquema de una prueba de *Pin on disc*. Elaborado por autor.

La evaluación microscópica de la huella generada posterior al ensayo de desgaste permite calcular la pérdida de volumen y por consiguiente la tasa de desgaste para el material ensayado. El empleo de un perfilómetro es un método adecuado para la determinación de la pérdida de volumen luego del ensayo de desgaste.

A partir de ensayos de desgaste se determinaron las propiedades tribológicas que presentaron los recubrimientos empleando un tribómetro CETR-UMC-2-110, a través de la técnica *pin-on-disc*, a temperatura ambiente y una humedad relativa de 60% aproximadamente. Se empleó una bola de alúmina de 6mm de diámetro, aplicando una carga de 1N y una velocidad de ensayo de 10mm/s durante 10 minutos. La pérdida de volumen ( $W_v$ ) de los recubrimientos fue determinada empleando la norma ASTM G99-17. La sección transversal de la huella de

desgaste fue medida en al menos 4 puntos de la huella. Esta medición fue realizada por medio de un perfilómetro Dektak 150 (Bruker, Billerica, MA, USA), con el propósito de obtener un valor promedio del ancho de la huella de desgaste. La tasa de desgaste ( $W_s$ ) fue calculada de acuerdo con la ecuación de Archard's (Ecuación 5) donde  $F$  es la carga normal (N) y  $L$  es la longitud de deslizamiento. La tasa de desgaste es presentada en unidades de  $\text{mm}^3/\text{Nm}$

$$W_s = \frac{W_v}{F \cdot L} \quad \text{Ecuación 5}$$

Los productos de desgaste presentados en las huellas fueron analizados químicamente empleando la técnica de EDS.

#### **2.4.5. Propiedades electroquímicas**

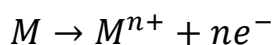
La corrosión puede definirse como un proceso de deterioro gradual de todos los materiales en innumerables ambientes, a causa del efecto electroquímico de dichos ambientes sobre los materiales. Ambientes tales como el aire, agua, gases o suelo, que presenten oxígeno y humedad, así como también compuestos químicos, campos eléctricos, entre otros, actúan destructivamente sobre metales y aleaciones, cerámicos, plásticos, etc. Los entornos más propensos a causar efectos corrosivos sobre los metales son el agua, el aire, el suelo y ambientes gaseosos. En el caso del agua, si es pura no tiene efectos corrosivos agresivos sobre los metales, sin embargo, si está contaminada, por ejemplo, por residuos industriales, sales, entre otros, tiende a incrementar la agresividad en los materiales metálicos. Al igual que sucede con el agua, cuando el aire es puro y seco, el daño por corrosión en los metales es insignificante, pero si el aire está húmedo y contaminado por gases, polvo, sulfatos, los entornos industriales, etc., presenta un efecto corrosivo considerable.

La corrosión electroquímica se caracteriza porque ocurre en presencia de un medio acuoso conocido como electrolito, el cual es una solución con la capacidad de

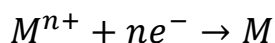
conducir flujo de corriente. Para que ocurra la corrosión electroquímica, es necesaria la presencia de dos elementos adicionales, un ánodo y un cátodo. El primero es el elemento que sufrirá el efecto corrosivo, en el cual se dan las reacciones de oxidación, donde los electrones migran hacia el cátodo y dejan iones libres que pasan a unirse con radicales libres que se encuentren en el electrolito. El segundo es el cátodo donde se da la reacción de reducción, en la cual se cierra el circuito por el flujo de electrolito hacia el cátodo [80].

En la corrosión electroquímica, una corriente eléctrica circula entre el ánodo y el cátodo, empleando como medio una solución electrolítica, a través de la cual se transportan las cargas eléctricas por flujo de iones. Cuando las zonas del material metálico entran en contacto con el electrolito, se genera una diferencia de potencial que da como resultado una celda de corrosión donde el ánodo cede electrones por reacciones de oxidación (proceso de corrosión). Estos electrones viajan por el conductor metálico hasta el cátodo, el cual los recibe y genera reacciones de reducción, donde dichos electrones se combinan con iones presentes en el electrolito. A continuación, se presentan las reacciones correspondientes a los procesos de oxidación y reducción.

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



Cuando la corrosión electroquímica tiene lugar, se da inicialmente la formación de una capa de productos de corrosión (por ejemplo, óxidos), que aumenta de espesor con el paso del tiempo. Dicha capa puede actuar como inhibidor de la corrosión y, en el caso de que sea una capa compacta que no se disuelve en el ambiente, presenta buena adherencia, etc. Este fenómeno se da en algunos metales, por ejemplo, el aluminio. Si la capa formada no cumple con los requisitos mencionados

anteriormente, lo cual ocurre en la mayoría de los casos de metales y aleaciones, se da la destrucción del metal [89].

### 2.4.5.1. Técnicas electroquímicas

#### a. Polarización potenciodinámica – Tafel

Es una técnica empleada para determinar la velocidad de corrosión, así como también los fenómenos que están presentes en los procesos corrosivos. Por medio de esta técnica, se puede obtener información de la velocidad de corrosión, con base en la corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) a un potencial de circuito abierto  $E_{\text{corr}}$ , teniendo en cuenta la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \left( \exp \left[ \frac{\beta n F \eta}{RT} \right] - \exp \left[ - \frac{(1-\beta) n F \eta}{RT} \right] \right) \quad \text{Ecuación 6}$$

La ecuación anterior está compuesta por dos partes: la densidad de corriente anódica y catódica. En los sistemas electroquímicos, cuando se incrementa la polarización, se obtiene como resultado un incremento en la intensidad de corriente anódica y una disminución de la densidad de corriente catódica.

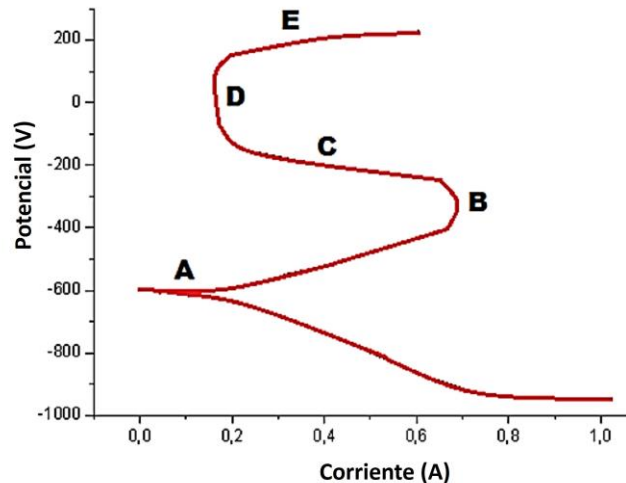
La prueba de polarización potenciodinámica se basa en la aplicación, por medio de un potencióstato, de un potencial entre dos electrodos: uno de referencia y uno de trabajo (muestra). Dicho potencial varía en un amplio rango. Durante la prueba, se recolecta información, que es usada posteriormente para la construcción de las curvas de polarización, que generalmente se grafican como potencial aplicado  $E$  vs. logaritmo de la densidad de corriente.

En el caso de los materiales que tienen un comportamiento pasivo, se puede apreciar en la curva una zona de transición activo-pasiva, y una región pasiva posterior, así como una región de evolución de oxígeno a potenciales más



elevados. De ahí que este tipo de curvas sean útiles en la obtención de información acerca de la cinética de las reacciones de corrosión y de la velocidad de corrosión.

Cuando un material ensayado bajo la técnica de polarización potenciodinámica presenta pasivación, se obtiene como resultado una curva similar a la presentada en la Figura 19. El punto A corresponde al potencial que se obtiene cuando la muestra se encuentra en reposo. Cuando se da una polarización catódica, se genera el proceso de reducción a causa de los electrones que llegan. Este comportamiento es representado por debajo del punto A. En caso de que la polarización sea anódica, se produce pérdida de electrones y se presenta un comportamiento lineal hasta el punto B, conocido como punto de pasivación, donde la muestra se pasiva. Al incrementar el potencial, se presenta un desplazamiento de la corriente de corrosión en el punto C hacia valores más bajos, como consecuencia de la formación de una capa adherente de óxido estable sobre el sustrato, que promueve la pasivación del material. Al llegar a la zona D, se produce la estabilización de la capa de óxido, con un espesor y densidad que hacen que los electrones se desprendan de la muestra a velocidad constante. Con mayores potenciales, la capa de óxido se puede romper, y en el punto E se generan picaduras que permiten el ingreso del electrolito hasta el sustrato.



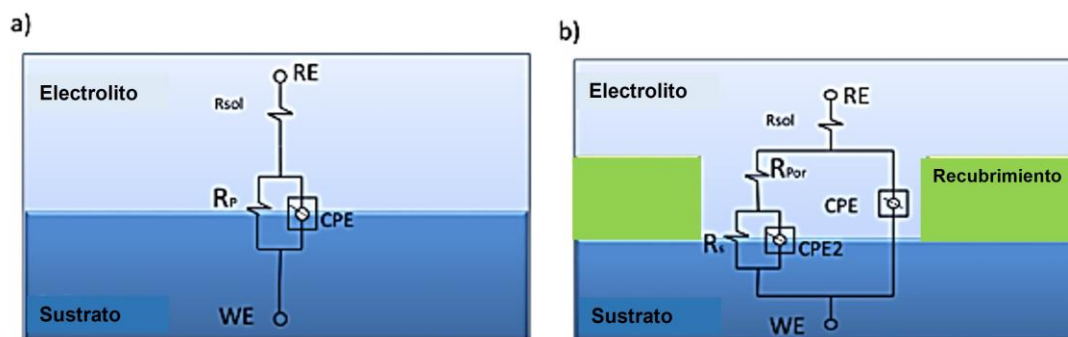
**Figura 19.** Curva de polarización potenciodinámica. Tomado de [90].

## b. Espectroscopia de Impedancia electroquímica - EIS

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) está basada en la aplicación al material a evaluar de un potencial eléctrico a diferentes frecuencias y la medición de la intensidad resultante en el campo complejo. El objetivo es obtener un espectro de impedancia, la cual se define como el factor de proporcionalidad entre el voltaje y la corriente. Las señales que se aplican en esta prueba son pequeñas, lo que permite que la prueba sea no destructiva y convierte esta técnica en una buena alternativa para la evaluación del comportamiento a la corrosión. La representación gráfica de la impedancia se realiza empleando coordenadas lineales, donde el eje Y es el valor negativo de la impedancia imaginaria ( $-Z''$ ) versus la parte real ( $Z'$ ). A este gráfico se le conoce como gráfico de Nyquist. Otro gráfico común obtenido a partir del ensayo de EIS es el diagrama de Bode, en el cual el  $\log |Z|$  y el ángulo de fase ( $\Phi$ ) presentan variación con el  $\log$  de la frecuencia, donde  $|Z|$  es el módulo de la impedancia. A partir de estos gráficos de Bode de impedancia vs. frecuencia se pueden obtener medidas como la resistencia de la solución y de poro. En el gráfico de ángulo de fase versus frecuencia, se obtiene información de la formación de capacitores, así como también de tiempos de relajación. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que si el ángulo de fase tiene valores que tienden a  $90^\circ$ , el material analizado presenta un comportamiento capacitivo y, por consiguiente, una mínima penetración del electrolito. Mediante la técnica de EIS, la respuesta de un electrodo a señales de voltajes alternos a frecuencia variable es interpretada por medio de modelos de circuitos eléctricos equivalentes. Los circuitos permiten describir los mecanismos de transferencia de carga que ocurren en el sistema [91].

En el caso de películas delgadas o recubrimientos, se emplea generalmente el circuito equivalente de Randles (Figura 20), en el cual se reemplaza el capacitor por un elemento de fase constante, que representa la carga acumulada en la superficie del electrodo y la capacitancia de los recubrimientos. La  $R_p$  indica la

resistencia a la transferencia de carga del material. Dado que los recubrimientos generalmente presentan porosidad, es necesario tener en cuenta que dichos poros generan una respuesta de impedancia en el sistema, y por lo tanto se emplea una segunda constante de tiempo, correspondiente a la capacitancia y la resistencia del recubrimiento y del poro respectivamente. El segundo sistema es la representación de la capacitancia de la doble capa, así como de la resistencia entre el electrolito y el sustrato dentro del poro [83].

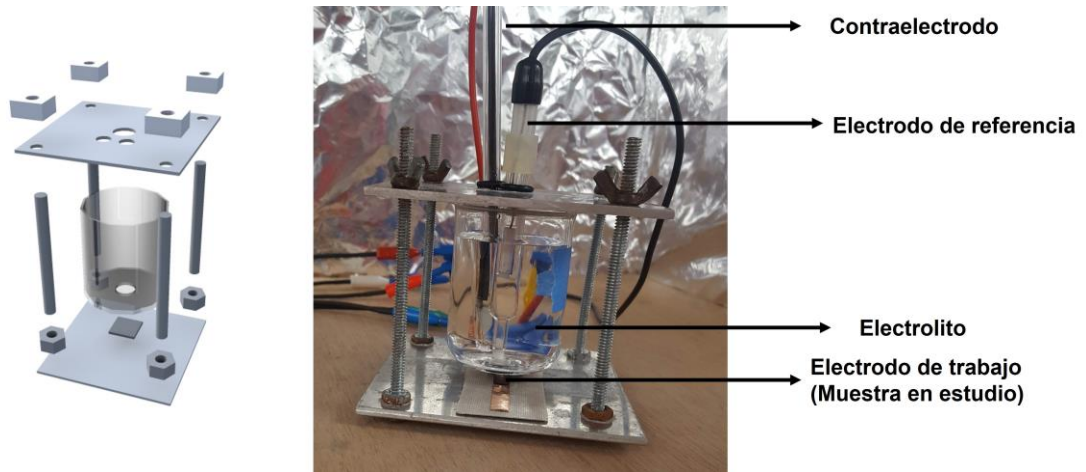


**Figura 20.** Circuito eléctrico equivalente empleado para modelar la impedancia en recubrimientos. Tomado y modificado de [83].

Con el fin de evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos depositados, se emplearon las pruebas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Estas pruebas fueron realizadas empleando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments referencia 600 y una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 21). Se empleó un electrodo de Calomel saturado como electrodo de referencia (RE), un electrodo de platino como contraelectrodo (CE) y como electrodo de trabajo (WE) tenemos la muestra a evaluar, con un área de exposición de  $0.196 \text{ cm}^2$ . El electrolito empleado consistió en una solución de lactato de Ringer (cloruro de sodio 600 mg, lactato de sodio 310 mg, cloruro de potasio 30 mg y cloruro de calcio 20 mg) a una temperatura de  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ . Antes de realizar los ensayos, se permitió una estabilización del sistema durante 45 minutos.

Teniendo en cuenta que los materiales empleados en aplicaciones biomédicas están en contacto con fluidos corporales como sangre, saliva, entre otros, es importante evaluar los posibles cambios que se presentan en el comportamiento generado por procesos de corrosión y degradación. Por tal razón, en esta investigación, se realiza la evaluación del comportamiento electroquímico de los recubrimientos en medios fisiológicos (Solución de Ringer), tomando como base la norma ISO 10993-15: 2001, la cual se basa en la evaluación de los productos de degradación y establece las condiciones de ensayo que permitan determinar el potencial de ruptura a partir de la curva densidad de corriente vs potencial. El empleo de esta norma radica en la importancia de la evaluación de los productos de degradación de materiales mediante métodos que permitan determinar el comportamiento electroquímico de estos materiales como indicador del rendimiento biológico. Esta parte de la norma ISO 10993 indica los requisitos generales que deben cumplir las pruebas para identificar y cuantificar productos de degradación de dispositivos médicos de materiales metálicos para uso clínico [92]. De acuerdo con lo anterior, en la técnica de polarización potenciodinámica se realizaron barridos de potencial desde  $-0,3 \text{ V} - 2 \text{ V}$  con respecto al potencial de circuito abierto, a una velocidad de  $1 \text{ mV/s}$ . Posteriormente se graficaron las curvas de polarización de potencial vs Log de la densidad de corriente, a partir de las cuales se determinó la densidad de corriente de corrosión, potencial de corrosión y el potencial de ruptura de los recubrimientos y el sustrato.

En el caso de la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se utilizaron pruebas después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de inmersión. Los ensayos fueron realizados en un rango de frecuencias de  $10 \text{ mHz}$  hasta  $100 \text{ KHz}$ , con una señal sinusoidal de  $10 \text{ mV}$  de amplitud y toma de datos de diez puntos por década. Con el fin de evitar el efecto del ruido eléctrico, la celda electroquímica se mantuvo dentro de una celda farádica. El análisis de los resultados se realizó por medio del software Gamry Echem Analyst.



**Figura 21.** Celda electroquímica empleada para la evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata. Elaborado por autor.

## Capítulo 3. Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta investigación y su correspondiente análisis.

### 3.1. Composición química

#### 3.1.1. Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Los resultados de composición química del sustrato de acero inoxidable AISI 316L determinados por medio de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) se presentan en la Tabla 5, en la cual se evidencia la presencia de los elementos principales que componen este tipo de aceros [1].

**Tabla 5.** Composición química del sustrato de acero inoxidable 316L determinado por medio de EDS.

Muestra	Cr %at.	Fe %at.	Ni %at.	Mn %at.	Mo %at.
Sustrato 316L	16.4	69.9	10.1	1.5	2.1

Los resultados de la composición química del blanco de acero 316L son presentados en la Tabla 6, en la cual se observa resultados similares a los obtenidos para el sustrato.

**Tabla 6.** Composición química del blanco de acero inoxidable 316L.

Muestra	Cr %at.	Fe %at.	Ni %at.	Mn %at.	Mo %at.
Blanco 316L	17.0	68.5	10.4	0.8	2.0

Los resultados de composición química determinados por medio de EDS para los recubrimientos monocapas de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera inerte (Ar) y atmósfera reactiva (N<sub>2</sub>) son presentados en la Tabla 7. Los recubrimientos fueron designados de acuerdo con el contenido de plata (número de insertos) y el tipo de atmósfera empleada en su depósito como se presentó en la Tabla 4. *ArXAg* corresponde a recubrimientos depositados en atmósfera inerte y X es el número de insertos de plata ubicados en el blanco de acero 316L. *ArNXAg* representa los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva con presencia de nitrógeno y X simboliza el número de insertos de plata ubicados en el blanco de acero inoxidable 316L.

Los resultados de composición química de los recubrimientos de acero inoxidable muestran la presencia de los elementos Fe, Cr, Ni, Mn y Mo, los cuales son característicos de este tipo de recubrimientos. Los resultados permiten observar que la composición química de los recubrimientos sin contenido de plata es similar a la del blanco, debido a que las tres especies principales que componen el acero inoxidable Fe, Cr y Ni tienen valores de *sputtering yield* casi iguales [93]. En cuanto a los recubrimientos depositados con plata se presenta una pequeña desviación con respecto a la composición química del blanco, debido a la ubicación de insertos de Ag en la superficie del blanco, la cual posee un *sputtering yield* diferente a los componentes del acero inoxidable. Se encontraron porcentajes de plata de hasta 5,2% y 13,1%, en recubrimientos depositados en atmósferas inertes y reactivas, respectivamente cuando se emplearon 4 insertos de plata para dopar el blanco. Cuando los recubrimientos fueron depositados con uno y dos insertos de plata no se evidenció cambio significativo en la composición química.

**Tabla 7.** Composición de los recubrimientos monocapas de acero inoxidable con y sin plata.

<b>Muestra</b>	<b>Cr %at.</b>	<b>Fe %at.</b>	<b>Ni %at.</b>	<b>Mn %at.</b>	<b>Mo %at.</b>	<b>Ag %at.</b>
<b>Ar0Ag</b>	16.3	69.1	9.6	2.8	2.3	0.0
<b>Ar1Ag</b>	16.3	68.1	9.8	2.6	2.2	1.0
<b>Ar2Ag</b>	17.4	67.3	9.6	2.6	2.2	1.0
<b>Ar3Ag</b>	16.7	66.5	9.6	2.7	2.1	2.3
<b>Ar4Ag</b>	15.7	64.8	9.5	2.6	2.2	5.2
<b>ArN0Ag</b>	16.4	68.6	9.8	3.1	2.2	0.0
<b>ArN1Ag</b>	17.2	67.7	9.5	3.0	2.2	1.0
<b>ArN2Ag</b>	16.2	68.3	9.8	2.7	2.1	1.0
<b>ArN3Ag</b>	15.2	63.4	9.0	2.6	2.1	7.7
<b>ArN4Ag</b>	14.4	59.5	8.7	2.4	2.0	13.1

La designación de los recubrimientos multicapa se hizo teniendo en cuenta el número de insertos de plata ubicados en el blanco de acero inoxidable. MX corresponde a recubrimientos multicapa (M) depositados con X número de insertos de plata ubicados en el blanco de acero 316L. La composición química de los recubrimientos multicapa se presenta en la Tabla 8. Al igual que en los recubrimientos monocapa, se encontraron elementos comunes como el Cr, Fe, Ni, Mn y Mo, en porcentajes atómicos correspondientes al rango en el que se encuentran los aceros inoxidables austeníticos, con algunas leves diferencias con respecto a la composición del blanco. El porcentaje máximo de Ag presente en los recubrimientos fue de 7,7%at. para el recubrimiento multicapa depositado a partir de un blanco dopado con 4 insertos de Ag. A medida que se incrementó el número de insertos de Ag ubicados en el blanco, se presentó también un incremento en el porcentaje de plata en las multicapas y los porcentajes de algunos de los elementos del recubrimiento de acero inoxidable disminuyeron. Sin embargo, solo se encontraron cambios significativos en la composición cuando se emplearon 3 insertos de plata.

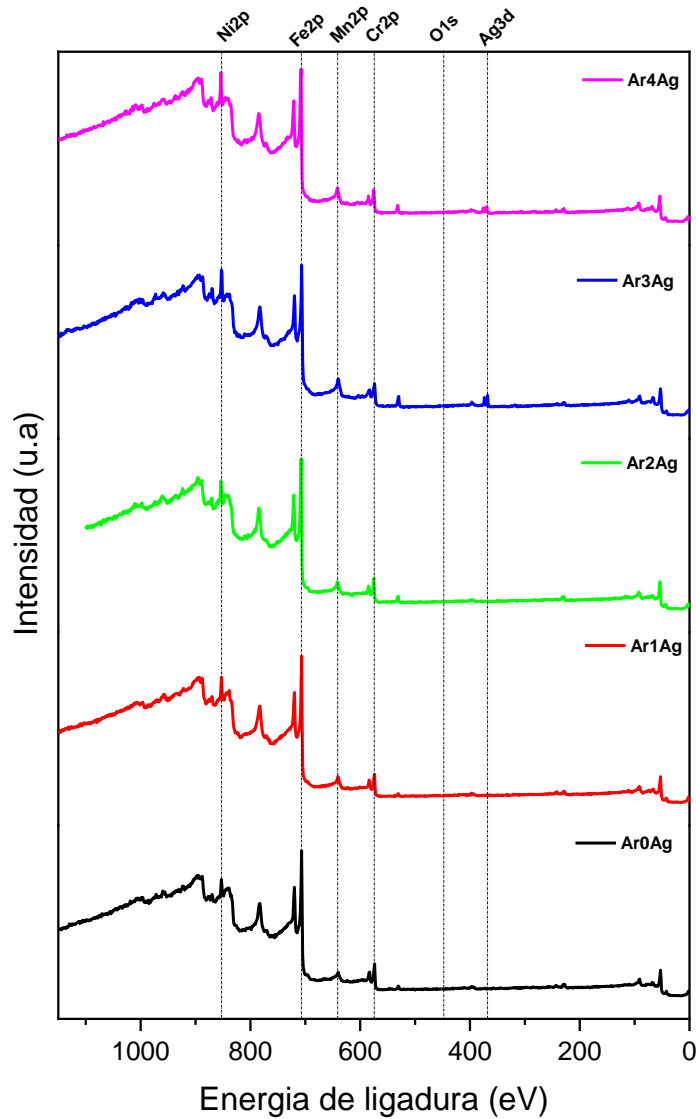


**Tabla 8.** Composición química de los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata.

Muestra	Segmentos de Ag	Cr %at.	Fe %at.	Ni %at.	Mn %at.	Mo %at.	Ag %at.
<b>M0</b>	0	17,2	67,9	9,3	3,5	2,0	0,0
<b>M1</b>	1	16,6	68,5	9,4	2,8	2,0	0,6
<b>M2</b>	2	16,5	68,3	9,6	2,7	2,1	0,8
<b>M3</b>	3	16,4	66,9	9,6	2,8	2,1	2,2
<b>M4</b>	4	15,3	63,2	9,2	2,5	2,1	7,7

### 3.1.2. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X – XPS

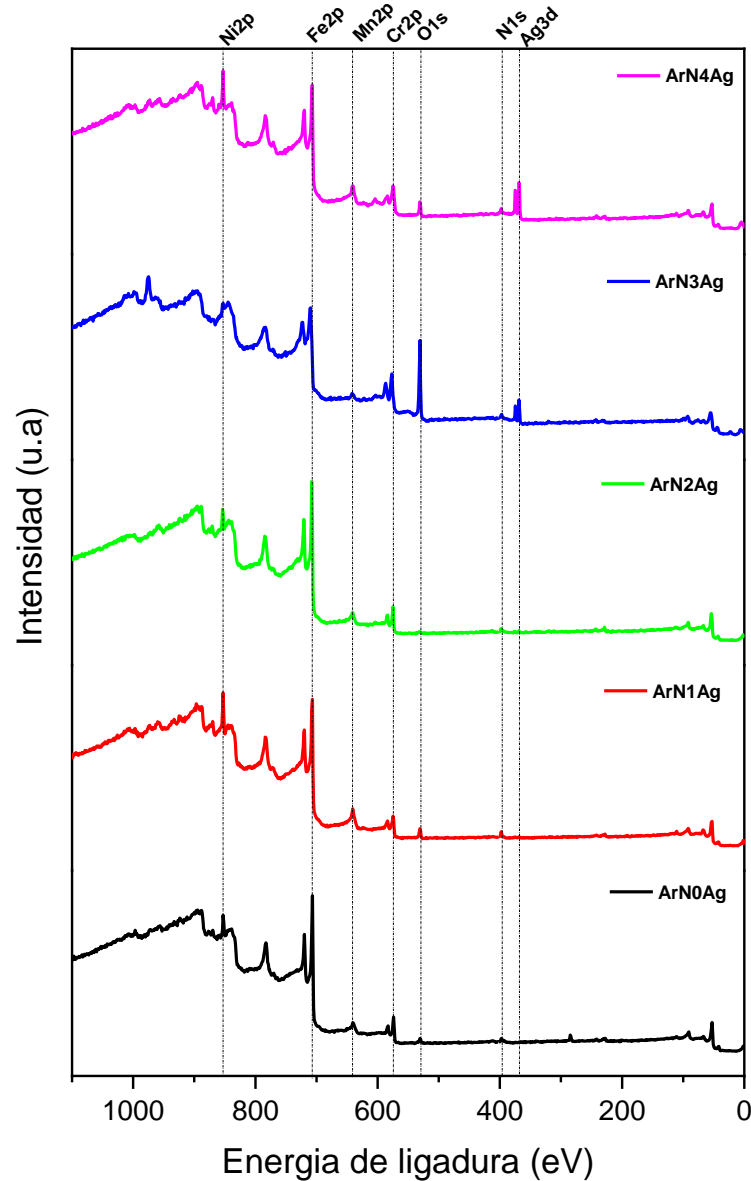
La caracterización química de los recubrimientos depositados en forma de monocapas en atmósferas inerte y reactiva fue determinada también por medio de XPS. La superficie de los recubrimientos fue evaluada antes y después de un proceso de limpieza por medio de bombardeo iónico. En las Figuras 22 y 23 se presentan los espectros *survey* tomados después de la limpieza, para los recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte y monocapas depositadas en atmósfera reactiva, respectivamente, en los cuales se muestran los elementos comunes de un acero inoxidable austenítico como Ni, Fe, Cr, Mo; adicionalmente se encontró la presencia de N y O. La presencia de Ag se evidenció para las muestras depositadas tanto en atmósfera inerte como reactiva, en los recubrimientos depositados a partir de un blanco de 316L dopado con distinto número de insertos de Ag.



**Figura 22.** Espectro Survey XPS para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte.

La presencia de nitrógeno N1s en los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva se evidenció en una energía de enlace  $\approx 400$  eV. La plata (Ag 3d) por su parte se encontró a una energía de enlace de  $\approx 368$  eV [14]. Los demás elementos correspondientes a los aceros inoxidables austeníticos detectados por XPS no presentaron cambios significativos de energía de enlace al depositar los recubrimientos con nitrógeno o con plata, lo cual permite afirmar que el ambiente

químico no se ve modificado, solamente se presentó variación en las cantidades de cada elemento.



**Figura 23.** Espectro Survey XPS para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva.

Los resultados de composición química determinados por medio de XPS son presentados en la Tabla 9. De acuerdo con estos resultados, se pudo evidenciar que el contenido de plata solo se ve significativamente modificado cuando se incorporan más de 3 insertos de plata, tanto para los recubrimientos depositados

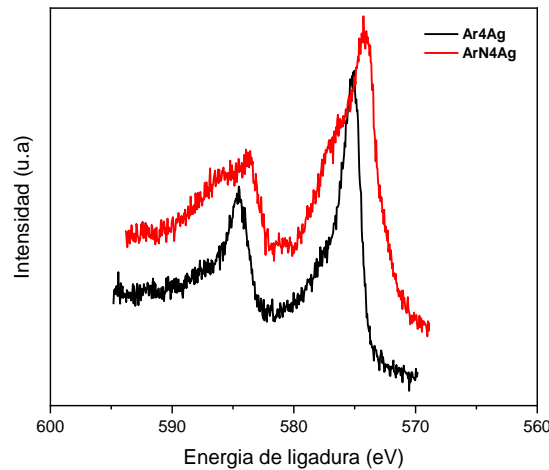
en atmósfera inerte como reactiva, comportamiento similar al identificado por medio de EDS. En el caso de los recubrimientos depositados con 4 insertos de plata, se notó un mayor contenido de este elemento cuando son depositados en atmósfera reactiva. Los resultados de porcentajes atómicos obtenidos por medio de XPS difieren significativamente de los resultados obtenidos por medio de EDS.

**Tabla 9.** Composición química de los recubrimientos monocapa determinada por medio de XPS.

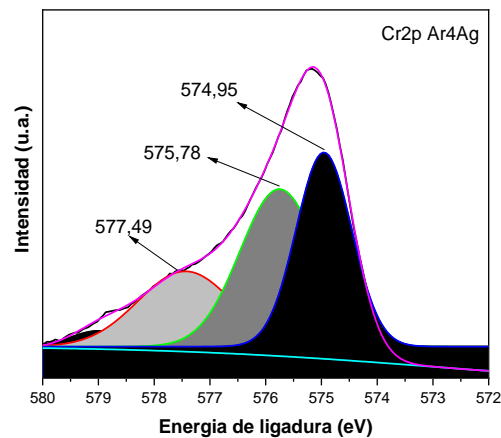
Composición química (%at.)							
Recubrimiento	N1s	O1s	Cr2p	Fe2p	Ni2p	Mo3d	Ag3d
<b>Ar0Ag</b>	3,95	10,37	16,94	54,91	10,74	3,09	0,00
<b>Ar1Ag</b>	5,41	10,57	14,85	52,47	13,74	2,65	0,31
<b>Ar2Ag</b>	3,56	16,51	12,39	50,34	13,81	3,13	0,26
<b>Ar3Ag</b>	8,01	12,79	14,02	58,00	4,05	1,11	2,03
<b>Ar4Ag</b>	5,19	18,31	12,68	45,62	13,68	2,03	2,49
<b>ArN0Ag</b>	11,69	11,61	14,42	50,85	8,91	2,52	0,00
<b>ArN1Ag</b>	12,58	17,78	13,12	39,18	14,6	1,93	0,79
<b>ArN2Ag</b>	9,00	8,30	14,34	52,66	12,47	2,39	0,83
<b>ArN3Ag</b>	4,67	61,31	9,80	19,59	1,09	0,53	3,00
<b>ArN4Ag</b>	9,7	22,39	17,31	27,55	11,19	1,47	10,39

Se evaluaron los espectros de alta resolución de algunos de los elementos presentes en los recubrimientos de acero inoxidable con 4 insertos de plata. Se tuvieron en cuenta los elementos en los que se evidenciaron cambios significativos al incrementar el contenido de plata. En primer lugar, se evaluó el pico correspondiente al Cr2p (Figura 24) para los recubrimientos con 4 insertos de plata depositados tanto en atmósfera inerte como en atmósfera reactiva. Luego de realizar un proceso de deconvolución de la señal asociada al Cr2p, se identificaron los picos asociados al cromo metálico a una energía de ligadura de aproximadamente 574 eV, un pico relacionado con el nitruro de cromo a una

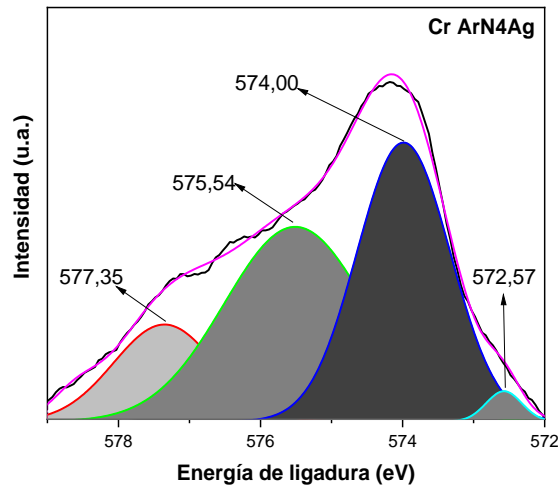
energía de ligadura aproximada de 575-576 eV y por último un pico atribuido al óxido de cromo a 577 eV aproximadamente (Figuras 25 y 26) [14]. La formación de estos compuestos se ve favorecida por las bajas energías libres de formación, que corresponden a -92 kJ/mol en el caso del CrN y a -1053 kJ/mol en el caso del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Esto da como resultado compuestos más estables termodinámicamente [94]. La presencia de óxido de cromo puede estar asociada a la formación de la película pasiva en la superficie de los recubrimientos.



**Figura 24.** Comparación cromo con 4 insertos Ag.

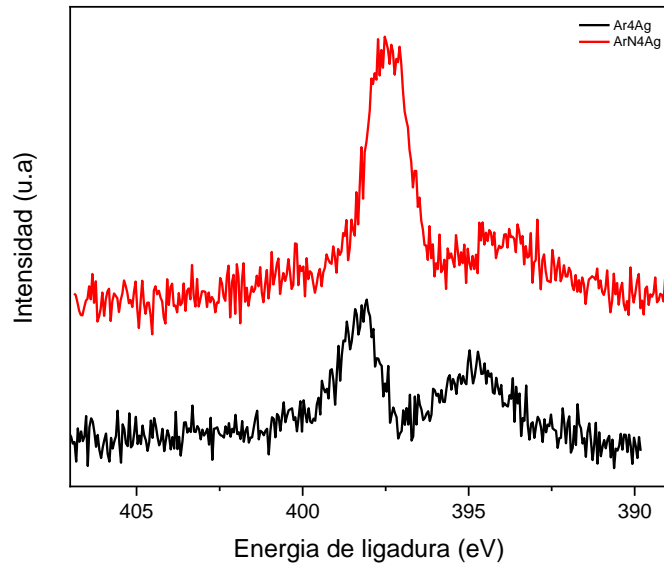


**Figura 25.** Espectro XPS de alta resolución del Cr2p para el recubrimiento Ar4Ag.

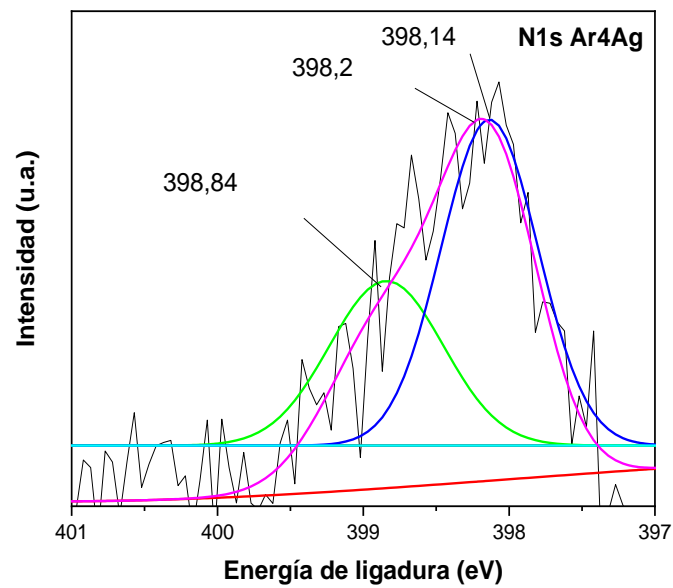


**Figura 26.** Espectro XPS de alta resolución del Cr2p para el recubrimiento ArN4Ag.

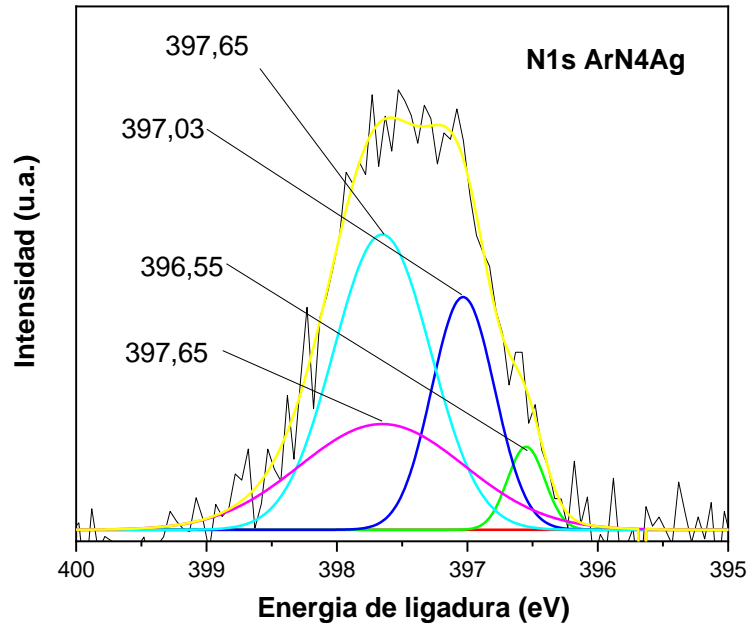
El pico asociado al N1s en los recubrimientos depositados con 4 insertos de plata en atmósfera tanto inerte como reactiva (Figura 27) también fue sometido a un proceso de deconvolución con el fin de identificar las posibles especies presentes. En el caso del recubrimiento depositado en atmósfera inerte, se encontró un solo pico correspondiente al oxinitruro de cromo a una energía de ligadura de aproximadamente 398 eV (Figura 28). Por su parte, en el recubrimiento depositado en atmósfera reactiva (Figura 29) se evidenció la presencia de los picos a energías de ligadura de 396,55 y a 397 aproximadamente, los cuales están asociados a las especies de nitruro de cromo CrN y Cr<sub>2</sub>N, respectivamente[95]. La formación de nitruro de cromo se ve favorecida por el valor negativo de la energía libre de formación que presenta este compuesto, correspondiente a -92 kJ/mol, lo cual produce una mayor estabilidad en comparación con nitruros de hierro, los cuales tienen menor tendencia a formarse debido a que su valor de energía libre de formación es positiva y presenta un valor de +12,6 kJ/mol[94].



**Figura 27.** Comparación nitrógeno con 4 insertos de plata.



**Figura 28.** Espectro XPS de alta resolución del N1s para el recubrimiento Ar4Ag.



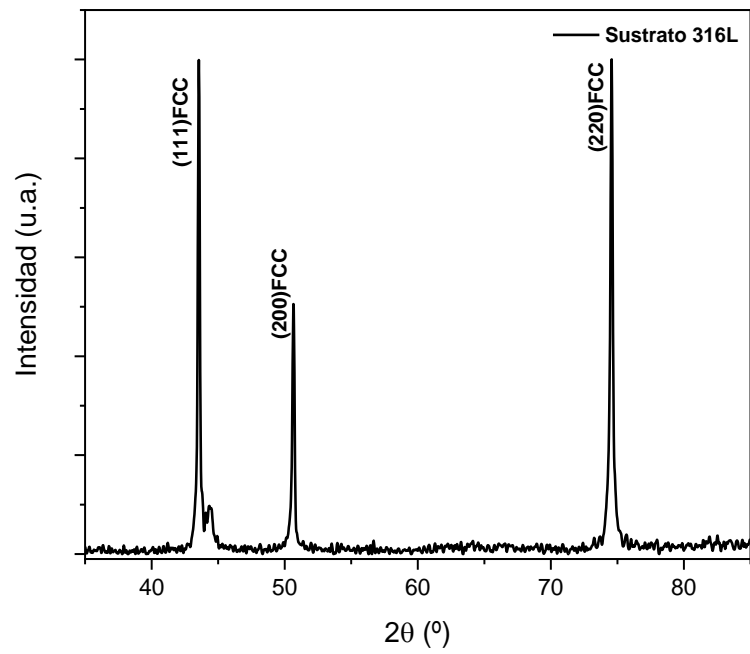
**Figura 29.** Espectro XPS de alta resolución del N1s para el recubrimiento ArN4Ag

## 3.2. Caracterización estructural y morfológica

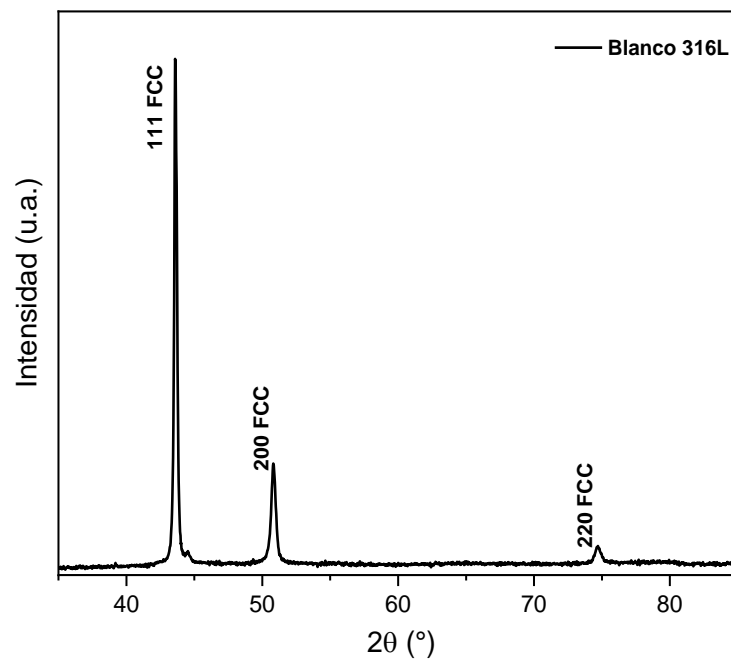
### 3.2.1. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción para el sustrato y el blanco de acero inoxidable 316L se presentan en las Figuras 30 y 31, respectivamente. Tanto el sustrato como el blanco de acero 316L exhibieron la misma estructura cristalina austenítica cúbica centrada en las caras (FCC) y los mismos picos, con orientaciones (111), (200) y (220), los cuales son característicos de este material [2][5].



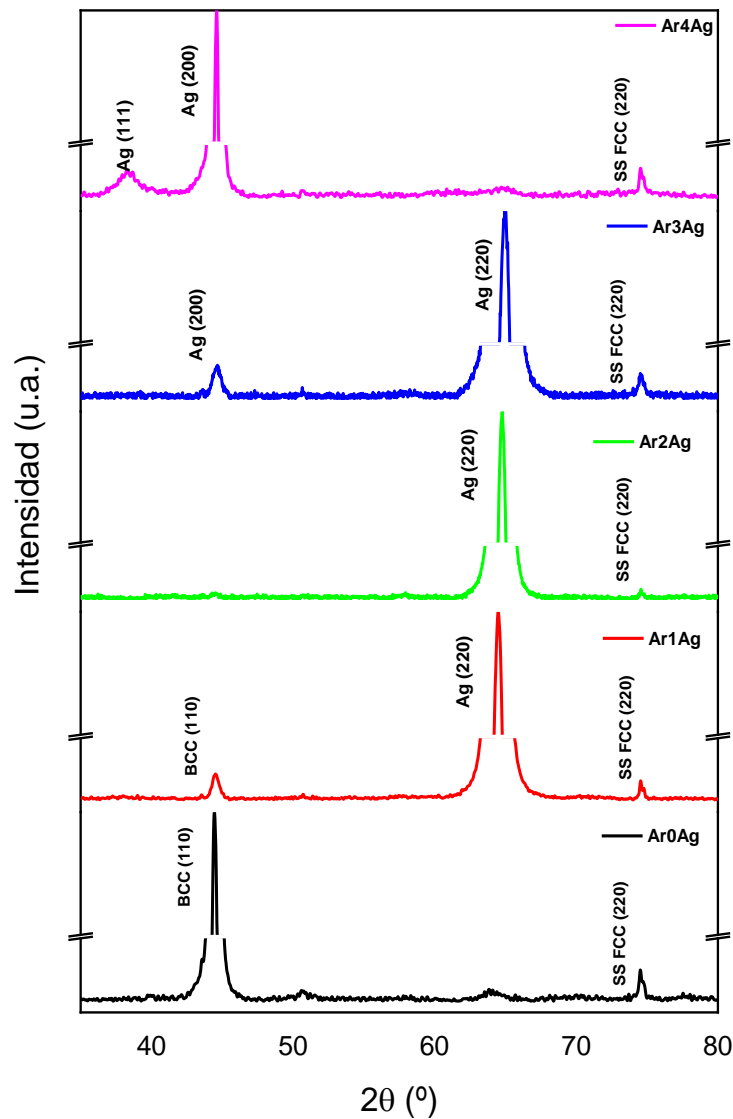


**Figura 30.** Difractograma de rayos X para el sustrato de acero inoxidable 316L.



**Figura 31.** Difractograma de rayos X para el blanco de acero inoxidable 316L.

En la Figura 32 se presentan los patrones de difracción obtenidos para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera de Argón con diferentes contenidos de plata. Los recubrimientos sin plata o con bajos contenidos de plata exhibieron una estructura ferrítica cúbica centrada en el cuerpo, cuyo pico predominante fue indexado como BCC (110). Investigaciones previas han encontrado que la estructura ferrítica BCC se obtiene comúnmente en recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósferas inertes compuestas por argón [11][13][61][12]. Algunos autores afirman que este cambio de estructura del blanco al recubrimiento, está dado por la naturaleza de desequilibrio del proceso de deposición por *sputtering*, así como a la alta tasa de *quenching* de los átomos pulverizados [15]. La presencia de fases ferríticas fue desapareciendo a medida que se incrementó el contenido de plata. En los difractogramas se evidenció también la presencia de picos asociados a la estructura FCC de la plata en los recubrimientos [24][74][76]. La muestra con mayor contenido de plata (Ar4Ag) presentó un cambio de orientación preferencial con respecto a las muestras con contenidos inferiores. El incremento en el contenido de Ag conduce a una pérdida de la intensidad de difracción y la reducción del tamaño de los picos asociados al acero inoxidable, lo cual ocasiona una disminución de la cristalinidad y promueve una amorfización de la estructura[23]. Además, se encontró un pico característico del sustrato empleado (SS FCC 220), el cual fue identificado en todos los recubrimientos



**Figura 32.** Difractogramas de rayos X para los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera inerte.

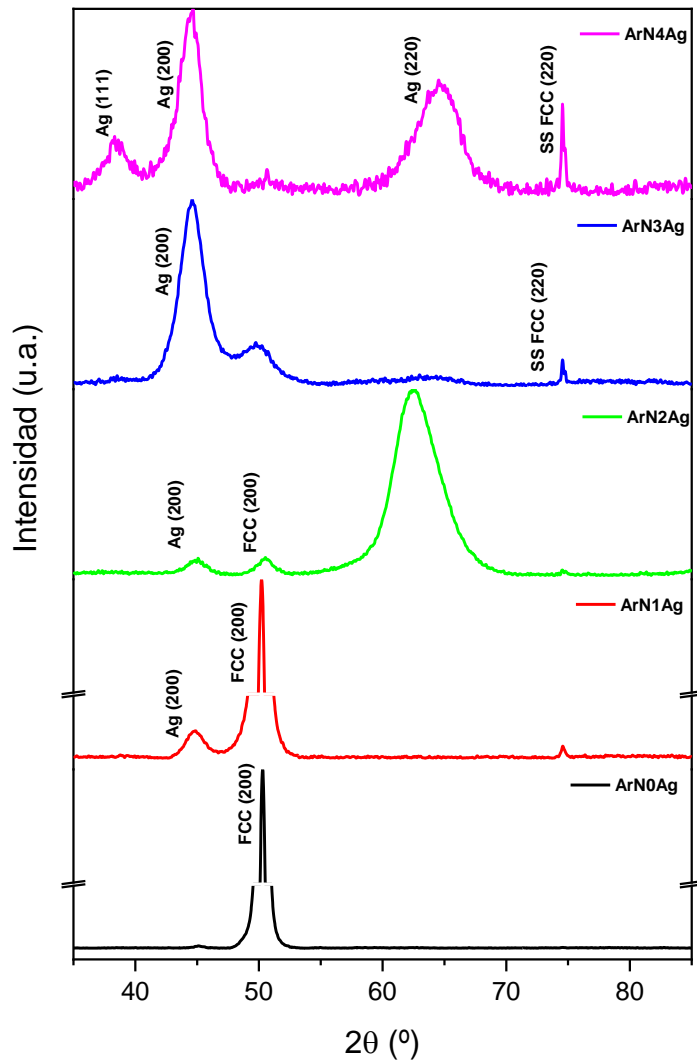
Los patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva se presentan en la Figura 33. Se observa una orientación preferencial del pico FCC (200) en los recubrimientos sin plata (ArN0Ag), la cual está asociada a la estabilización de la estructura FCC de la

austenita en recubrimientos de acero inoxidable, causada por el nitrógeno empleado en el depósito. Estos resultados también han sido reportados por otros investigadores [11][61][13]. Cuando se emplea una cantidad suficiente de nitrógeno en la atmósfera de sputtering, este es incorporado en el recubrimiento y se desarrolla una estructura denominada austenita expandida [15]. Teniendo en cuenta que la temperatura empleada es relativamente baja (300 °C) no se evidenció por medio de DRX. En cuanto a los recubrimientos depositados con bajos contenidos de plata, se evidenció el pico Ag(200) y con el aumento del contenido de plata se encontraron las señales Ag(111) y Ag(220), los cuales son picos característicos de la estructura FCC de la plata [24]. Por otra parte, a medida que se incrementó el contenido de plata en los recubrimientos la señal FCC (200) correspondiente al acero inoxidable disminuyó su intensidad, mientras que la señal Ag(200) correspondiente a la estructura FCC de la plata incrementó. Al mismo tiempo, se encontró una disminución de la cristalinidad de los recubrimientos que ha sido reportada por otros investigadores, quienes manifiestan que la adición de altos contenidos de plata en algunos tipos de recubrimientos incrementa la amorficidad. Este comportamiento puede ser atribuido a la posible nucleación de nanocristales de plata en los bordes de grano de la matriz que interrumpen el crecimiento de la fase cristalina[76][96][23].

En la Tabla 10 se presentan los resultados de tamaño de cristalito (D), porcentaje de deformación y parámetro de red, determinados a partir de los difractogramas. Los resultados obtenidos permiten evidenciar que los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva presentan menor tamaño de cristalito y mayores valores de deformación y parámetro de red que los recubrimientos depositados en atmósfera inerte. El comportamiento anterior se puede atribuir a la distorsión presentada en la red FCC causada por la posible inclusión de nitrógeno en los sitios octaédricos de la red austenítica de los recubrimientos de acero inoxidable, que se manifiesta como una expansión de la red [11][61][70][9].

**Tabla 10.** Tamaño de cristalito, porcentaje de deformación y parámetro de red de los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata.

Recubrimiento	Fase	Reflexión (h k l)	D (nm)	$\epsilon$	a (nm)
Ar0Ag	BCC	110	15.45	0.10	0.288
Ar1Ag	BCC	110	19.24	0.08	0.288
ArN0Ag	FCC	200	12.93	0.15	0.363
ArN1Ag	FCC	200	9.69	0.19	0.363



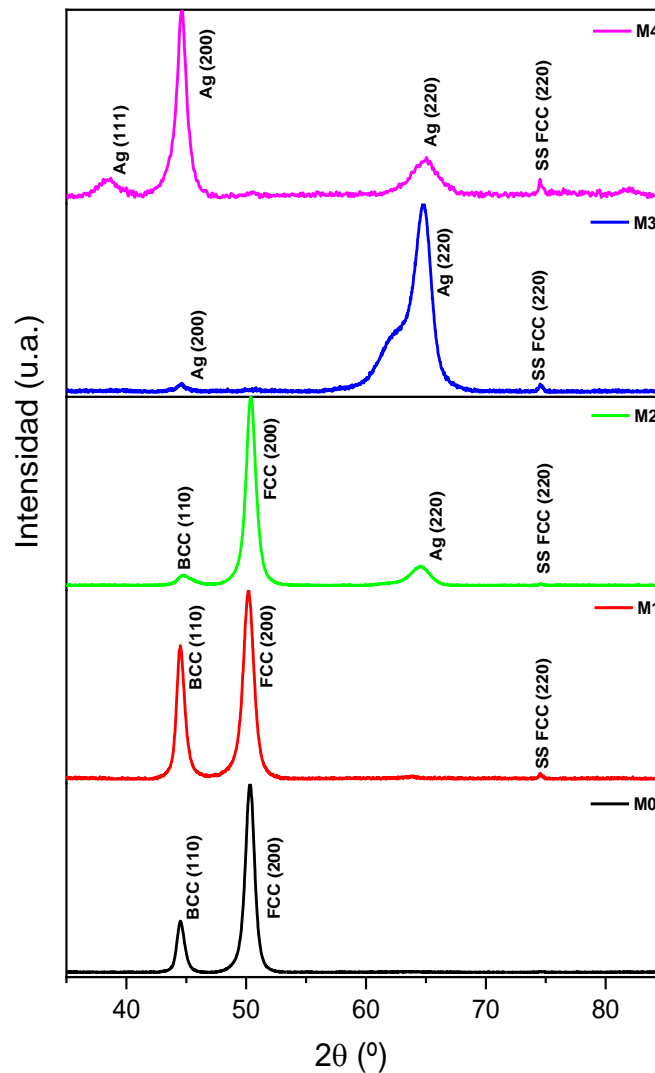
**Figura 33.** Difractogramas de rayos X para los recubrimientos monocapa de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera reactiva ( $N_2$ ).

En la Figura 34 se presentan los difractogramas correspondientes a los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con distintos contenidos de plata. Las multicapas depositadas con 0 y 1 inserto de plata evidenciaron la presencia de dos picos (110) y (200) asociados a las estructuras cristalinas BCC y FCC, respectivamente [13][61][5]. La estructura BCC está relacionada con las capas depositadas en atmósfera inerte mientras que la estructura FCC se obtiene al depositar este tipo de recubrimientos en atmósferas reactivas en presencia de nitrógeno. A medida que el contenido de plata se incrementa, se observa una disminución de la intensidad del pico (200) asociado a la estructura FCC del recubrimiento de acero inoxidable, que puede estar relacionada con una posible amorficidad de la estructura[18]. Por otra parte, se muestra la aparición de picos (111) y (220) asociados a la estructura FCC de la plata en los recubrimientos multicapa con el mayor porcentaje de plata [24].

Los resultados de tamaño de cristalito, porcentaje de deformación y parámetro de red para los recubrimientos multicapas son presentados en la Tabla 11. Dichos resultados muestran una disminución en los parámetros de red para las muestras con hasta dos insertos de plata. Teniendo en cuenta el cambio de orientación preferencial, se pasó de observar picos asociados al acero inoxidable a picos asociados a la fase cristalina de la plata. En las muestras M3 y M4 no se reportan medidas de parámetros de red, deformación y tamaño de cristalito asociadas a las señales de las fases BCC y FCC del acero inoxidable. Este comportamiento puede atribuirse, como ya se mencionó anteriormente, a una potencial interrupción del crecimiento de las fases BCC y FCC a causa de una posible incorporación de nanopartículas de plata en los bordes de grano. Esto a su vez genera un desorden en la estructura [97] y conduce a una posible amorfización de los recubrimientos cuando se emplean altos porcentajes de plata, tal como ha sido reportado por otros investigadores [98][96]. El pico SS FCC(220) está asociado al sustrato de acero inoxidable empleado para depositar los recubrimientos.

**Tabla 11.** Tamaño de cristalito, porcentaje de deformación y parámetro de red para los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata.

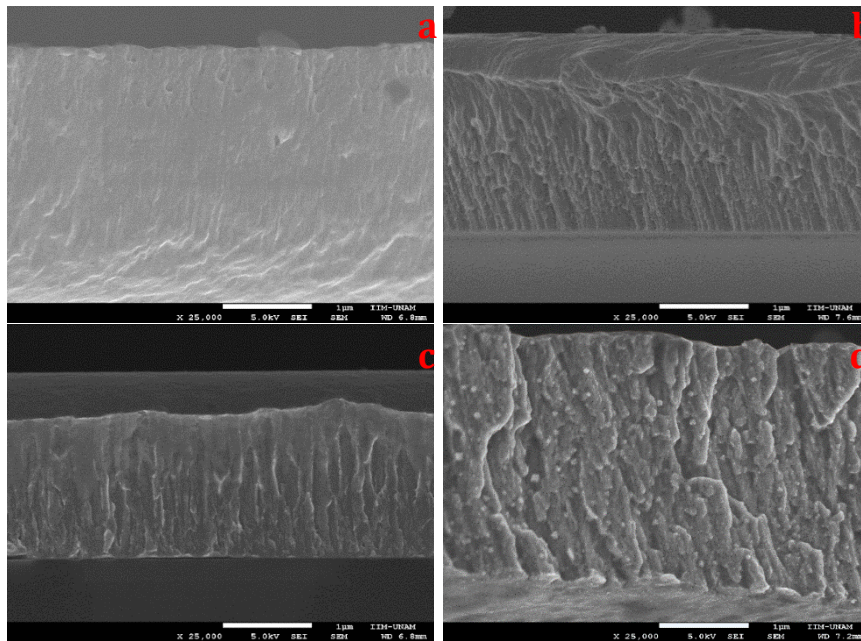
Multicapa	Fase	Reflexión (h k l)	D (nm)	$\epsilon$	a (nm)
M0	BCC	110	12.31	0.13	0.288
	FCC	200	10.12	0.19	0.363
M1	BCC	110	11.41	0.14	0.288
	FCC	200	8.99	0.22	0.363
M2	BCC	110	5.46	0.29	0.285
	FCC	200	8.50	0.21	0.362



**Figura 34.** Difractogramas de rayos X de los recubrimientos multicapa de acero inoxidable con y sin plata.

### 3.2.2. Microscopia electrónica de barrido - SEM

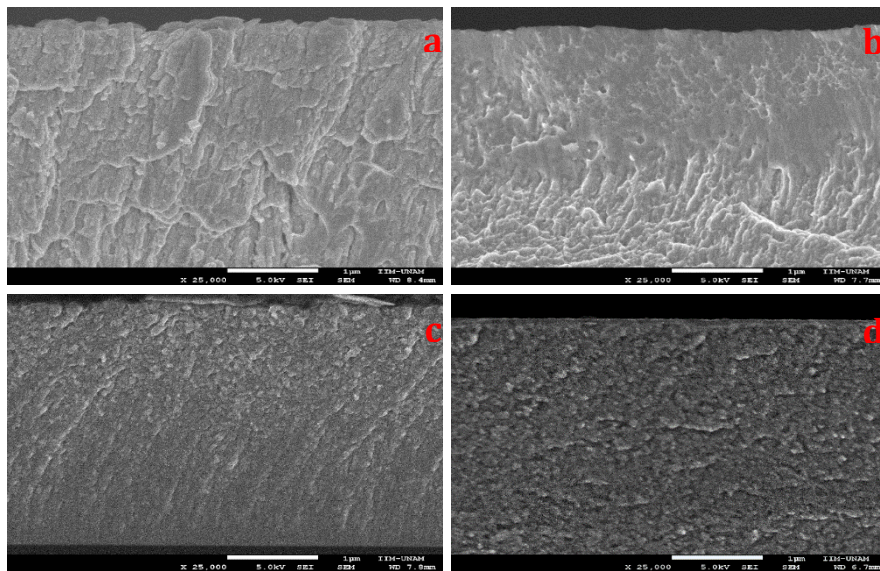
La Figura 35 muestra las imágenes de SEM de la sección transversal de los recubrimientos de acero inoxidable sin plata, así como con 1,3 y 4 insertos de plata depositados en atmósfera inerte. La sección transversal de los recubrimientos depositados sin plata evidenció una estructura densa, con ausencia de morfología columnar. A bajos contenido de plata, se observan columnas definidas, mientras que, al incrementar el contenido de plata, se observa una morfología con columnas más anchas, menos definidas y sin continuidad a lo largo de la sección transversal (Figura 35d). En general los recubrimientos depositados en atmosfera inerte con plata evidenciaron una estructura columnar de acuerdo con la zona I del modelo de Thornton[99]. Este tipo de morfología se asocia generalmente a una baja difusión superficial de los adátomos, quedando atrapados en el punto de llegada a la superficie, debido a que éstos poseen poca energía para difundirse.



**Figura 35.** Imágenes SEM de la sección transversal de recubrimientos depositados en atmósfera inerte (Ar): (a) Ar0Ag, (b) Ar1Ag, (c) Ar3Ag y (d) Ar4Ag

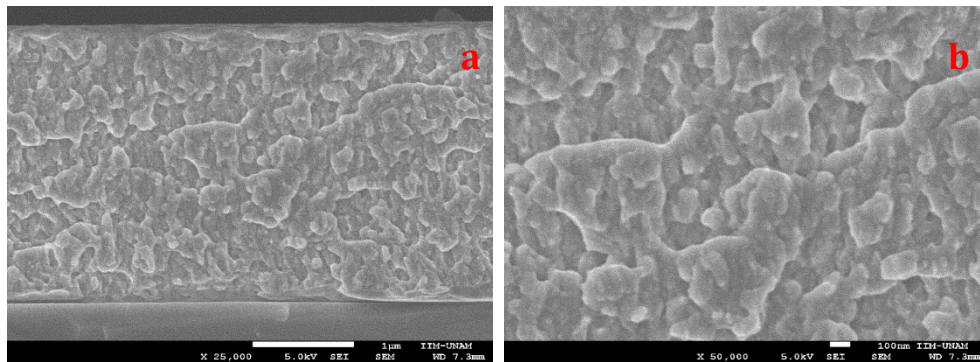


Las imágenes SEM de la sección transversal de los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva ( $\text{Ar}+\text{N}_2$ ) se presentan en la Figura 36, en las cuales se observa que para contenidos bajos de plata se presenta una estructura columnar, con columnas interrumpidas, que es menos definida con el incremento del contenido de plata. Por esto, en la muestra  $\text{ArN4Ag}$  que presenta el mayor contenido de plata (Figura 36d) desaparece la estructura columnar y se evidencia una morfología más compacta, estructura que puede asociarse a la zona T del modelo Thornton [99]. Lo anterior se puede atribuir a que esta muestra es depositada en ambiente reactivo con nitrógeno en el plasma y un alto porcentaje de plata, la cual puede segregarse en los límites y columnas de grano, interrumpiendo el crecimiento columnar y disminuyendo a su vez el número de espacios entre las columnas. Adicionalmente, la fase de la plata se dispersa en el cristal de acero inoxidable, inhibiendo el crecimiento del grano y promoviendo su refinamiento [21]. Resultados similares han sido reportados por otros investigadores en recubrimientos de  $\text{ZrCN}$  dopados con  $\text{Ag}$  [23].



**Figura 36.** Imágenes SEM de la sección transversal de recubrimientos depositados en atmósfera reactiva ( $\text{Ar}$ ): a)  $\text{ArN0Ag}$ , b)  $\text{ArN1Ag}$ , c)  $\text{ArN3Ag}$  y d)  $\text{ArN4Ag}$

En la Figura 37 se presentan imágenes de sección transversal del recubrimiento multicapa depositado con 4 insertos de plata, donde se observa una estructura compacta con ausencia de crecimiento columnar, que puede estar relacionada con la zona T del modelo de Thornton [37]. Este tipo de estructura puede generarse a raíz de una posible incorporación de nanopartículas de plata en el límite del grano de la película de acero, interrumpiendo así el crecimiento columnar. Por otra parte, a pesar de que los recubrimientos fueron depositados con el propósito de obtener estructuras multicapa, no fue posible evidenciarlas por medio de SEM.

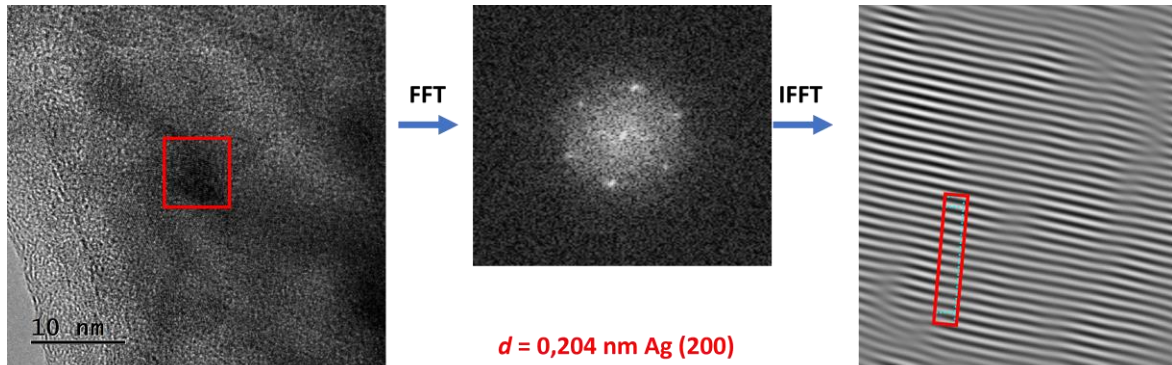


**Figura 37.** Imágenes de SEM de la sección transversal del recubrimiento multicapa M4Ag. (a) 25000X; (b) 5000X.

### 3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión – TEM

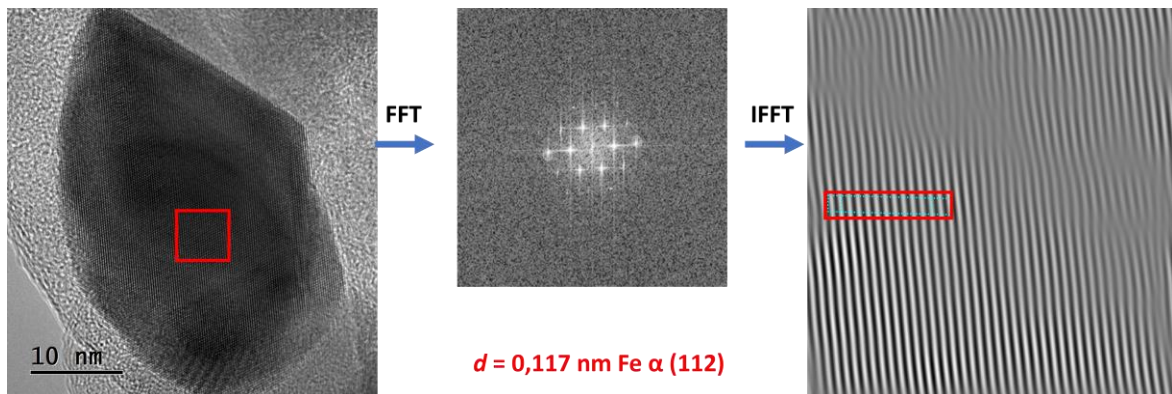
Con el fin de confirmar la existencia de nanopartículas de plata en los recubrimientos, así como también la presencia de posibles defectos asociados a este tipo de recubrimientos de acero inoxidable, se empleó la técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Se caracterizaron muestras de recubrimientos de acero inoxidable monocapa depositada en atmosfera inerte dopadas con 4 insertos de plata (Ar4Ag) y multicapa dopada con 3 insertos de plata (M3). En la Figura 38 se presenta una imagen de microscopia electrónica de transmisión HRTEM, los espectros de transformada rápida de Fourier (FFT) y transformada inversa rápida de Fourier (IFFT) para el recubrimiento monocapa Ar4Ag. A partir del análisis de esta imagen se identificó en primer lugar la presencia de nanopartículas de un tamaño aproximado de 15nm,

así como también se evidenció en la zona marcada por el recuadro rojo, la orientación (200) correspondiente a la plata FCC presente en el recubrimiento con una distancia interplanar  $d = 0,204$  nm [77][100]. Con este resultado se corroboran los resultados obtenidos por medio de DRX, en los cuales se encontraron principalmente picos asociados a la presencia de plata en este recubrimiento con orientación (200).



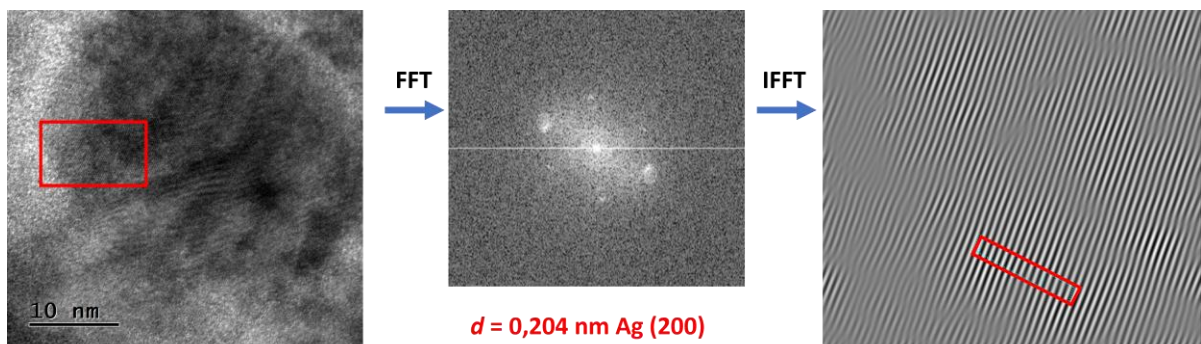
**Figura 38.** Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para el recubrimiento monocapa Ar4Ag.

Adicionalmente, por medio de HRTEM fue posible determinar una distancia interplanar  $d = 0,117$  nm de otra zona del recubrimiento Ar4Ag señalada por el recuadro rojo en la imagen, posiblemente asociada a la orientación (211) de la fase ferrítica del acero inoxidable (Figura 39) [101]. De esta manera se corrobora que coexisten las fases asociadas al acero inoxidable y a la plata en este recubrimiento.



**Figura 39.** Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Zona 2) para el recubrimiento monocapa Ar4Ag.

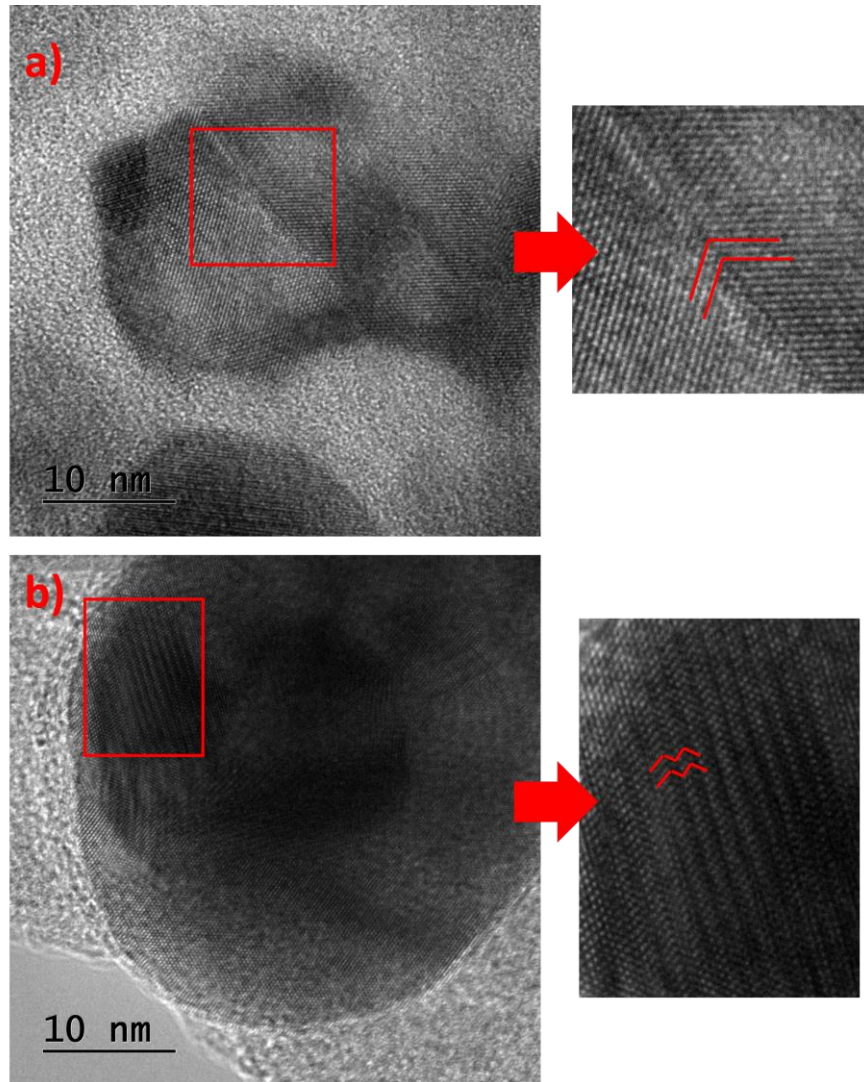
En la Figura 40 se presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para el recubrimiento multicapa M3, así como también los espectros de la transformada rápida de Fourier (FFT) y la transformada inversa rápida de Fourier (IFFT). Al igual que en el recubrimiento monocapa (Ar4Ag) se identificó la presencia de nanopartículas de plata en este caso de tamaño aproximado de 30 – 40 nm. Se identificaron zonas asociadas a la orientación (200) de la plata FCC cuya distancia interplanar fue de  $d=0,204\text{nm}$  [77][100].



**Figura 40.** Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para el recubrimiento multicapa M3.

Adicionalmente, por medio de HRTEM fue posible la identificación de la presencia de maclas o *twins* de tamaño nanométrico o *nanotwins* (NT) en dos zonas diferentes (Zona 1 y Zona 2) del recubrimiento Ar4Ag, los cuales son caracterizados por una simetría especular en el cristal como se observa en la Figura 41 correspondiente al recubrimiento monocapa depositado en atmosfera inerte dopado con 4 insertos de plata. La existencia de este tipo de defectos interrumpe la simetría perfecta en un material, lo que puede afectar las propiedades del material. Los *nanotwins* generalmente son causados por fallas de apilamiento, las cuales se generan cuando se presenta una interrupción de la serie apilada habitual de planos atómicos en una estructura cristalina compacta. Esta interrupción, normalmente tiene asociada una energía de falla de apilamiento. Este tipo de fallas pueden ser generadas por varios métodos, entre los que se encuentran los procesos de deposición física de vapor por medio de magnetron *sputtering*. Metales

y aleaciones con estructuras FCC presentan bajas energías de falla de apilamiento y pueden ser pulverizados por medio de magnetrón *sputtering* para producir estructuras macladas a escala nanométrica [58], porque la energía libre de formación de un núcleo maclado es del orden de un núcleo no maclado [102]. En otras palabras, el mecanismo responsable de la formación de *nanotwins* en películas de acero inoxidable depositadas por pulverización catódica se atribuye a la nucleación y crecimiento de núcleos maclados que se forman espontáneamente durante la deposición capa por capa. En el caso de la presente investigación, el acero inoxidable 316L con estructura FCC, empleado como blanco para el depósito de los recubrimientos presenta una baja energía de falla de apilamiento de 43,6 mJ/m<sup>2</sup> [103]. Asimismo la plata FCC empleada como material de dopaje de los recubrimientos de acero inoxidable presenta también bajos valores de energía de falla de apilamiento (16–22 mJ/m<sup>2</sup>) [104], favoreciendo la tendencia a formar *nanotwins*. Los materiales nanomaclados pueden presentar una ultra alta resistencia, rigidez, buena ductilidad y alta dureza [105].



**Figura 41.** Imágenes de HRTEM del recubrimiento monocapa Ar4Ag con presencia de *nanotwins*. a) Zona 1; b) Zona 2.

### 3.3. Caracterización mecánica

#### 3.3.1. Nanoindentación

Por medio de pruebas de nanoindentación se midió la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos depositados con diferentes contenidos de plata. En la Tabla

12 se presentan los resultados obtenidos, así como también los valores de los cálculos de las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ . En primer lugar, se evidenció un aumento significativo de la dureza con el depósito de los recubrimientos en el acero inoxidable 316L, pasando a valores de dureza de 2,8 GPa a valores entre 8 y 13 GPa, mostrando la importancia de depositar este tipo de recubrimientos con el fin de mejorar la dureza de la superficie del sustrato. En segundo lugar, se encontró un aumento en los valores de la dureza tanto de recubrimientos depositados en atmosfera inerte como en atmosfera reactiva con el incremento del contenido de plata, de igual manera se presentó este comportamiento en los recubrimientos multicapas. El módulo elástico por su parte no presentó una tendencia con respecto al contenido de plata.

Por otra parte se encontraron mayores valores de dureza en recubrimientos depositados en atmosfera reactiva en comparación con los depositados en atmosfera inerte, lo cual puede atribuirse a que el empleo de nitrógeno en el depósito de este tipo de recubrimientos tiende a estabilizar la fase austenítica de los acero inoxidable y a su vez incrementa el parámetro de red y el porcentaje de deformación a causa de la supersaturación de nitrógeno en la red austenítica dando como resultado una estructura conocida como austenita expandida caracterizada por presentar una mayor dureza que los recubrimientos con estructura BCC que se obtienen al emplear una atmosfera inerte[61]. Los recubrimientos multicapas obtenidos al depositar una combinación de capas depositadas en atmosfera inerte y atmosfera reactiva, presentaron mayores valores de dureza con respecto al sustrato, al igual que los recubrimientos monocapas, así como también presentaron un incremento de la dureza a medida que aumentó el contenido de plata.

Algunos investigadores también han evidenciado comportamientos similares de aumento de la dureza con el empleo de bajas concentraciones de materiales dopantes como la plata en distintos tipos de recubrimientos. En el caso de recubrimientos de TiCN se puede emplear hasta un 6%at. de Ag y así obtener un incremento en la dureza [74], en el caso de recubrimientos de DLC se encuentran un aumento de la dureza hasta un 4%at. de Ag [106] y en cuanto a recubrimientos

de TaN-Ag es posible incorporar hasta aproximadamente 14% de Ag sin disminuir la dureza [107]. En la mayoría de los casos, los investigadores atribuyen que el aumento de dureza con la incorporación de Ag puede ser explicado por el incremento de la densidad de los recubrimientos [108][109]. Esta densificación de la estructura de recubrimientos ha sido atribuida por algunos autores a una posible segregación de Ag en los límites de las columnas[83], reduciendo así la porosidad e impidiendo la deformación plástica a causa de las indentaciones producidas durante la prueba de nanodureza. Este comportamiento también se ha reportado por otros autores en recubrimientos de  $ZrO_2$ , en recubrimientos a base de C y en recubrimientos de  $WS_2$ -Ag [110][111][112]. Cuando se emplean altos contenidos de plata, a pesar de producirse densificación de la estructura, la dureza puede disminuir por la formación de una película a causa de la segregación de plata en la superficie del recubrimiento.

Por otra parte, se determinaron los valores de las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , donde H corresponde a la dureza y E corresponde al módulo elástico de los recubrimientos, encontrándose que los recubrimientos monocapas depositados con altos contenidos de plata en atmosfera reactiva presentan un alto valor de las relaciones mencionadas, indicando un alto comportamiento elástico [113] y alta resistencia a la deformación plástica[114], así la tenacidad puede describirse cualitativamente por la deformación elástica relacionada con  $H/E$  o por la resistencia a la deformación plástica asociada con  $H^3/E^2$  [115].

Los recubrimientos multicapas sin plata y con bajos porcentajes de plata (M1 y M2) no presentaron una diferencia significativa en los valores de  $H/E$  y  $H^3/E^2$ , sin embargo, las multicapas M3 y M4 con mayores cantidades de plata presentaron altos valores de  $H/E$ , indicando que estos últimos recubrimientos pueden presentar una buena tenacidad. La plata empleada como elemento dopante en estos recubrimientos, localizada en los bordes de grano del acero podría actuar como disipador de grietas primarias y elevar la resistencia a la fractura de los recubrimientos[18]. En cuanto a los valores de la relación  $H^3/E^2$  se encontró que altos porcentajes de plata incrementan esta relación, siendo un indicador de que la



plata contribuye a acrecentar la resistencia al flujo plástico de los recubrimientos[23][113][116][117].

En el caso de los recubrimientos monocapas depositados en atmosfera reactiva y en los recubrimientos multicapas el incremento de la dureza puede ser atribuida no solo al uso de la plata como elemento dopante sino también al empleo de nitrógeno como gas reactivo en el depósito de los recubrimientos, que como ya se mencionó anteriormente, se incorpora en la red austenítica del acero inoxidable incrementando el parámetro de red y crea distorsión, incrementando a su vez propiedades como la dureza. Otro factor a tener en cuenta en el incremento de la dureza de las multicapas está asociado con la introducción de una serie de interfases paralelas a la superficie del sustrato en este tipo de recubrimientos, las cuales pueden desviar las grietas o actuar como barreras para el movimiento de las dislocaciones, aumentando así la tenacidad y la dureza [118][119].

Otro factor relevante a tener en cuenta en el aumento de la dureza de los recubrimientos con respecto al sustrato, es la presencia de defectos en la estructura de los primeros, tales como los encontrados en los recubrimientos monocapas depositados en atmosfera inerte y dopados con 4 insertos de plata analizados por medio de HRTEM, los cuales evidenciaron la presencia de *nanotwins* que como ya se mencionó anteriormente pueden incrementar propiedades como la dureza, debido a que este tipo de defectos actúan como barrera para la transmisión de las dislocaciones.

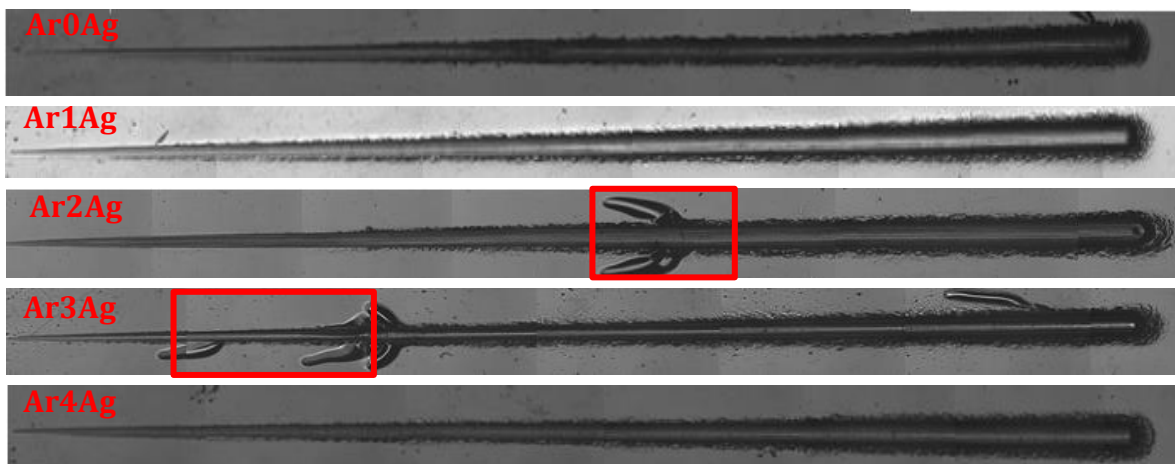
**Tabla 12.** Dureza, modulo elástico, relación H/E y  $H^3/E^2$  de los recubrimientos depositados.

Recubrimiento	Dureza (Gpa)	Módulo (Gpa)	H/E	$H^3/E^2$ (GPa)
<b>Ar0Ag</b>	8,1±0,8	211±15	0,039±0,006	0,012±0,005
<b>Ar1Ag</b>	8,6±0,5	210±12	0,041±0,005	0,014±0,004
<b>Ar2Ag</b>	9,9±0,4	233±16	0,042±0,004	0,018±0,004
<b>Ar3Ag</b>	9,8±0,3	170±8	0,058±0,005	0,032±0,006
<b>Ar4Ag</b>	10,2±0,5	242±15	0,042±0,005	0,018±0,005
<b>ArN0Ag</b>	8,2±0,3	187±15	0,044±0,005	0,016±0,004
<b>ArN1Ag</b>	9,9±0,3	196±8	0,051±0,004	0,025±0,004
<b>ArN2Ag</b>	11,2±0,3	208±8	0,054±0,003	0,033±0,005
<b>ArN3Ag</b>	12,4±0,3	163±7	0,076±0,006	0,072±0,012
<b>ArN4Ag</b>	13,2±0,5	214±7	0,062±0,004	0,050±0,009
<b>M0</b>	9,8±0,3	182±9	0,054±0,004	0,028±0,005
<b>M1</b>	10,4±0,2	192±9	0,054±0,003	0,031±0,004
<b>M2</b>	10,7±0,3	200±13	0,053±0,005	0,031±0,006
<b>M3</b>	11,1±0,4	192±10	0,058±0,005	0,037±0,008
<b>M4</b>	12,1±0,4	195±7	0,062±0,004	0,047±0,008
<b>Sustrato</b>	2,8±0,3	189±15	0,015±0,003	0,001±0,001

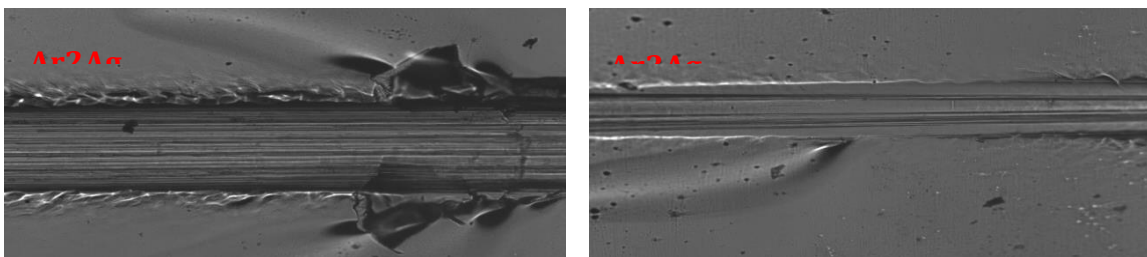
### 3.3.2. Adherencia

De acuerdo con la norma ASTM C1624 – 05 [100] aplicada para la realización de la prueba de adherencia, es posible medir dos cargas críticas, las cuales se determinan de la siguiente manera:  $C_{C1}$  denominada primera carga crítica, en la cual se presenta la primera grieta del recubrimiento y  $C_{C2}$  en la cual el recubrimiento comienza a fallar por adherencia y ocurre el desprendimiento del mismo. Por medio de microscopia óptica fueron determinadas las huellas dejadas en esta prueba y las principales características presentadas con el fin de determinar de acuerdo a la norma cual patrón de falla presentó el recubrimiento.

En la Figura 42 se presentan las huellas generadas en la prueba de adherencia en recubrimientos depositados en atmósfera inerte (Ar). Se evidenció que los recubrimientos con bajos contenidos de plata presentan una buena adherencia, caracterizada por ausencia de fallas o formación de grietas en la huella, sin embargo, se observaron características asociadas a fenómenos de pile-up en los bordes de la huella. Por otra parte, se notó que una gran parte del material es arrastrado por el indentador y ubicado a los lados de la huella, comportamiento asociado a efectos *stick-slip*. Adicionalmente, se pueden observar fenómenos de deformación plástica y remoción de material, principalmente por mecanismos de microcorte, con ausencia de fallas adhesivas o cohesivas[120][121]. En el caso de las muestras con 2 y 3 insertos de plata (Ar2Ag y Ar3Ag), se evidenciaron algunas fallas caracterizadas por un agrietamiento del recubrimiento a los lados de la huella generada, sin embargo, no se notó desprendimiento del sustrato (Figura 43).

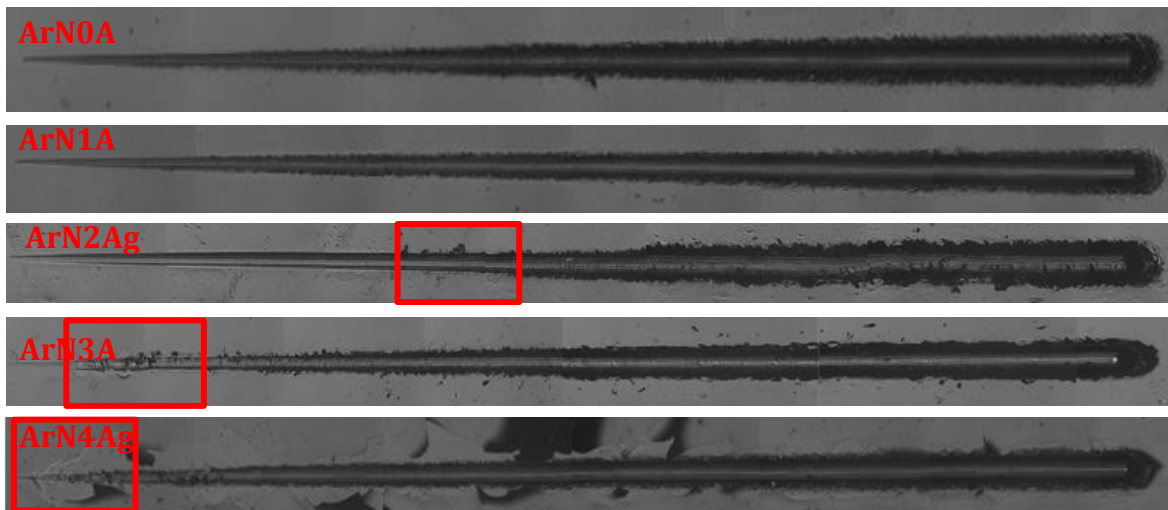


**Figura 42.** Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte.

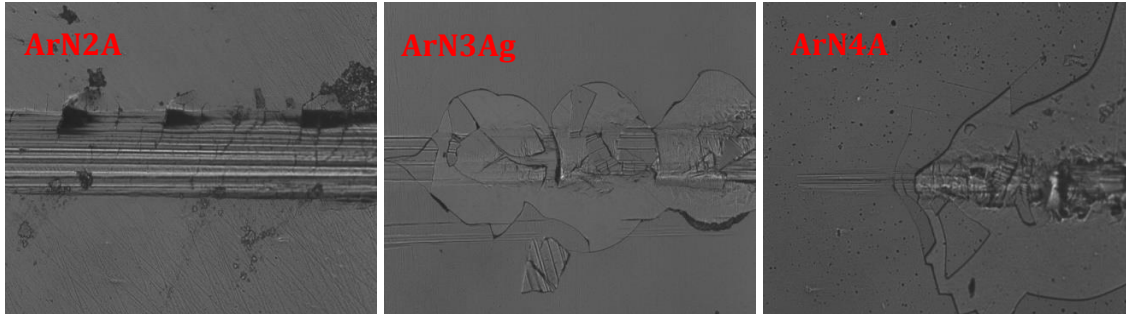


**Figura 43.** Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en atmósfera inerte, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado.

Los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva exhibieron un comportamiento similar a los recubrimientos depositados en atmosfera inerte para bajos contenidos de plata (Figura 44). En los recubrimientos con altos contenidos de plata se presentaron mayores efectos a raíz de la prueba de adherencia. En la Figura 45 se puede observar que, para contenidos intermedios de plata (recubrimiento ArN2Ag), no se presentó desprendimiento del recubrimiento, pero si algunas grietas y algunos daños en los bordes de la huella. Los recubrimientos depositados con 3 y 4 insertos de plata (ArN3Ag y ArN4Ag) presentaron fallas más severas, donde predominó el fenómeno de espalación (spallation), caracterizado por regiones donde el recubrimiento se desprendió del sustrato a causa de la baja adhesión entre ellos, se presentó falla adhesiva y ausencia de falla cohesiva[122].

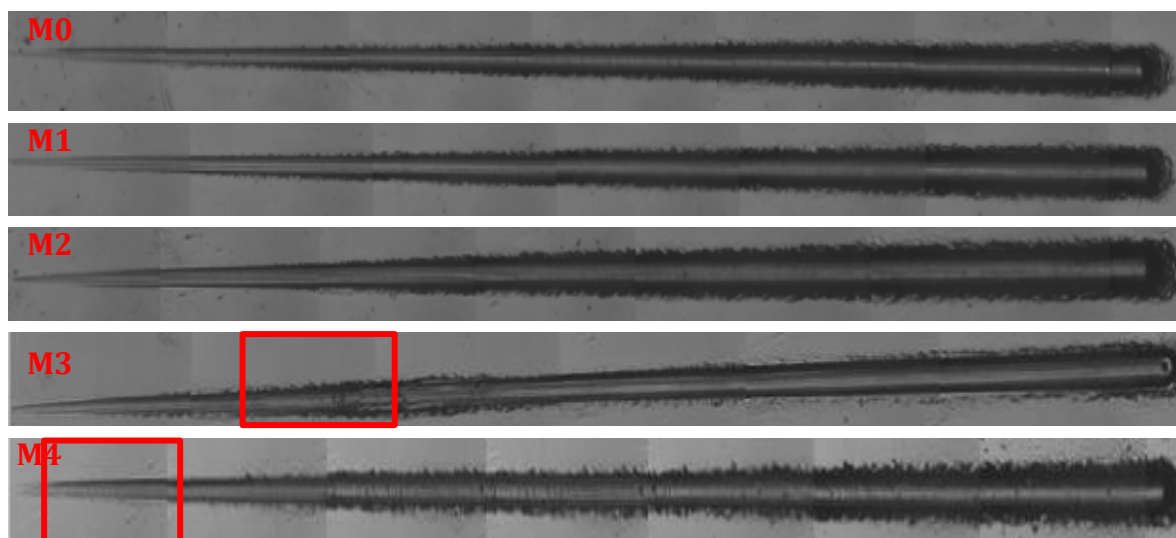


**Figura 44.** Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en atmosfera reactiva.

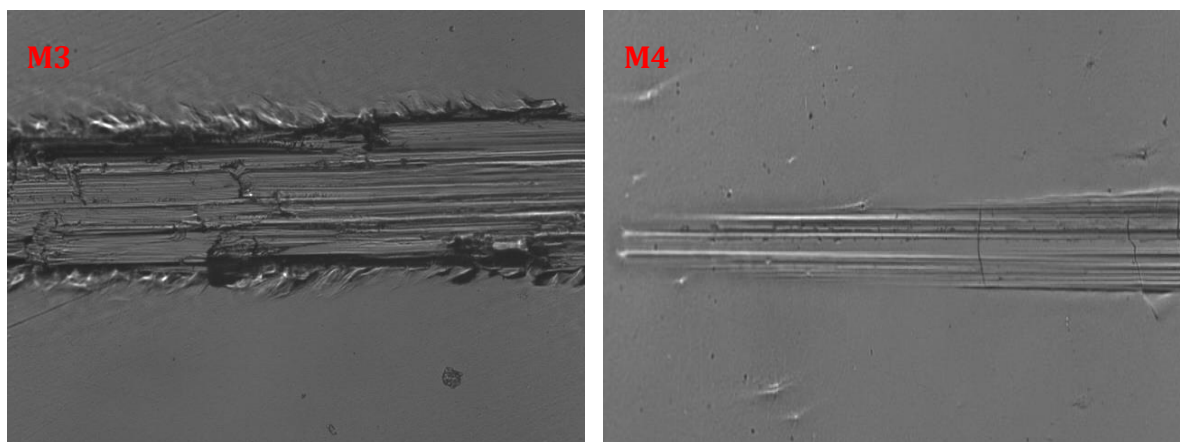


**Figura 45.** Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en atmosfera reactiva, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado.

Las huellas generadas al realizar la prueba de adherencia en recubrimientos multicapas con y sin plata, son presentadas en la Figura 46. En las multicapas con bajos contenidos de plata (M0, M1 y M2) no fue posible determinar una carga crítica, debido a que no hay evidencia de algún tipo de falla, ni adhesiva ni cohesiva, indicando la alta adherencia que presentan este tipo de recubrimientos al sustrato, así como su característica de alta ductilidad[123]. Al igual que en algunos de los recubrimientos monocapas se encontraron mecanismos asociados a fenómenos de pile-up, en los cuales solo se observa la formación de rebabas alrededor de la huella de rayado. Este comportamiento es comúnmente presentado en recubrimientos duros que son depositados en sustratos blandos[124][125]. Se observe además la formación de algunas grietas semicirculares en dirección del rayado, lo cual representa una característica de un tipo de falla dúctil por tensión. En el caso de los recubrimientos multicapas con mayores contenidos de plata (M3 y M4) se evidencia mayor cantidad de este tipo de fallas por agrietamientos, sin embargo, no se observaron fenómenos de delaminación (Figura 47).



**Figura 46.** Huellas de rayado en recubrimientos de acero inoxidable depositados en forma de multicapas.



**Figura 47.** Micrografías ampliadas de recubrimientos depositados en forma de multicapas, evidenciando tipos de falla presentados frente a pruebas de rayado.

Para la determinación de la carga crítica, se tuvieron en cuenta los recubrimientos que exhibieron algún tipo de falla, bien sea por agrietamientos o por delaminación del recubrimiento. Los valores de carga crítica  $C_{C1}$  son presentados en la Tabla 13. En general, se encontró que el aumento en el contenido de plata disminuye la carga crítica a la cual se presenta la primera falla en el recubrimiento luego de ser sometido al ensayo de rayado, evidenciando la dependencia de la adherencia con la composición química de los recubrimientos.

**Tabla 13.** Valores de carga crítica  $C_{c1}$  presentada en recubrimientos de acero inoxidable.

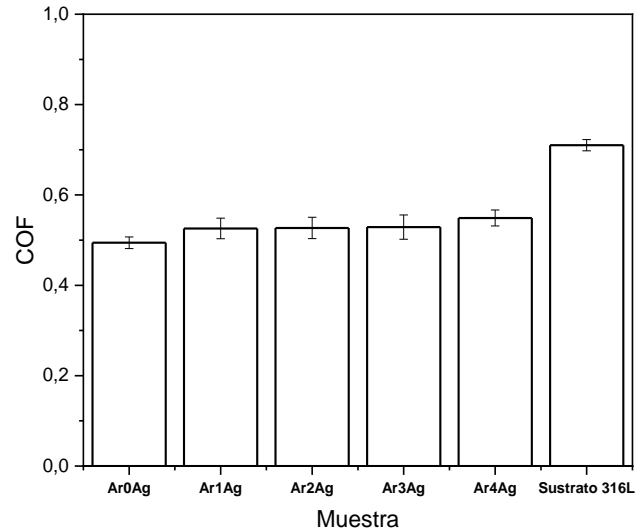
<b>Muestra</b>	<b><math>C_{c1}</math></b>
<b>Ar2Ag</b>	56,7
<b>Ar3Ag</b>	14,9
<b>ArN2Ag</b>	29,1
<b>ArN3Ag</b>	7,3
<b>ArN4Ag</b>	2,7
<b>M3</b>	22,7
<b>M4</b>	5,0

### 3.4. Propiedades tribológicas

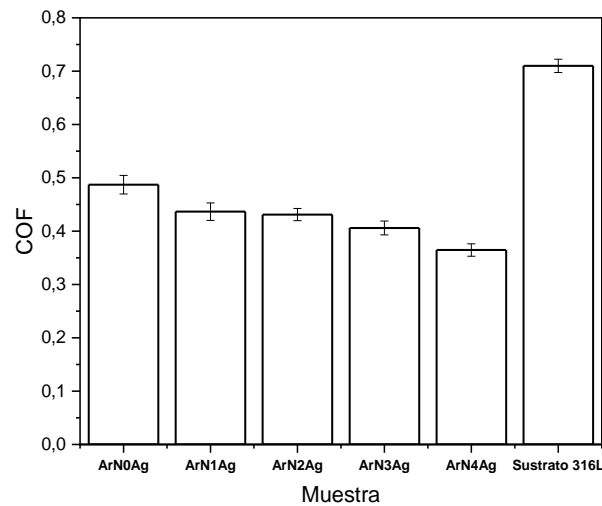
#### 3.4.1. Resistencia al desgaste

La resistencia al desgaste de los recubrimientos monocapa y multicapa, fueron evaluados mediante la técnica *pin on disc*. En primer lugar, se determinó el coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos monocapas depositados en atmosferas inerte y reactiva (Figura 48). En todos los recubrimientos, el COF fue menor que el presentado por el sustrato, señalando la importancia de las propiedades superficiales de este tipo de materiales. Los recubrimientos depositados en atmosfera inerte no exhibieron una diferencia significativa en los valores del COF a medida que se incrementó el porcentaje de plata, los valores del COF para este tipo de recubrimientos fue de aproximadamente 0,5. En cuanto a los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva, se encontró una tendencia a disminuir el COF a medida que se incrementó el porcentaje de plata, el recubrimiento sin plata presento un COF de 0,5 y disminuye hasta 0,35 para el recubrimiento ArN4Ag (Figura 49). El comportamiento anterior se puede atribuir a la característica de lubricante sólido característico de la plata, permitiendo que el deslizamiento entre las dos superficies (recubrimiento y bola) se vea facilitado, disminuyendo el coeficiente de fricción. El papel que ejerce la plata como lubricante sólido, está determinado por la capacidad que tiene esta de segregarse y mantenerse en la superficie después de un cierto número de ciclos, por lo tanto la resistencia al desgaste dependerá del tiempo que tarde la plata en agotarse y en

dejar expuesta la superficie del recubrimiento pasando a incrementar la tasa de desgaste[18][19].



**Figura 48.** Coeficiente de fricción de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte vs sustrato 316L.

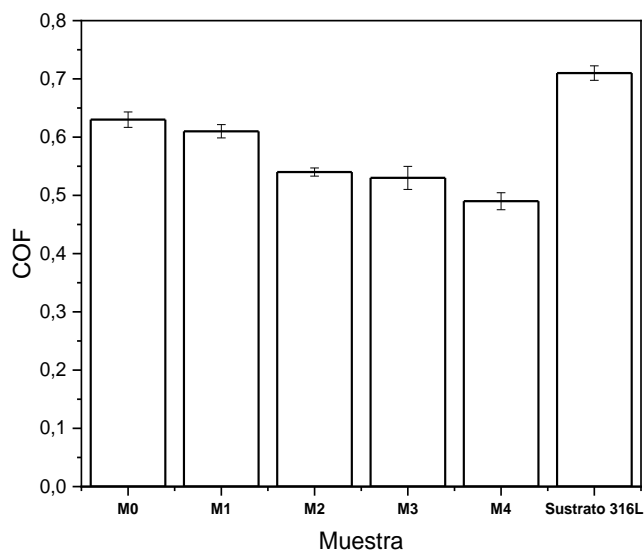


**Figura 49.** Coeficiente de fricción de recubrimientos depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L.

El comportamiento del coeficiente de fricción de los recubrimientos multicapas (Figura 50) fue similar al presentado por los recubrimientos monocapas



depositados en atmosfera reactiva, menores valores que los presentados por el sustrato y una tendencia a disminuir el valor del COF a medida que se incrementa el contenido de plata. De esta manera se puede corroborar que la adición de un metal blando como la plata en algunos tipos de recubrimientos nanocompuestos mejora la propiedades tribológicas manifestado en menores coeficientes de fricción cuando se agrega una pequeña cantidad de este metal blando [24] .

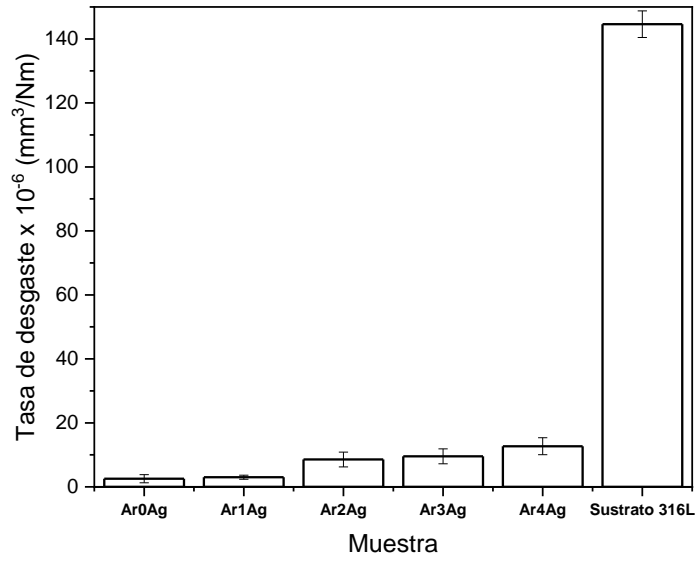


**Figura 50.** Coeficiente de fricción de los recubrimientos multicapas vs sustrato 316L.

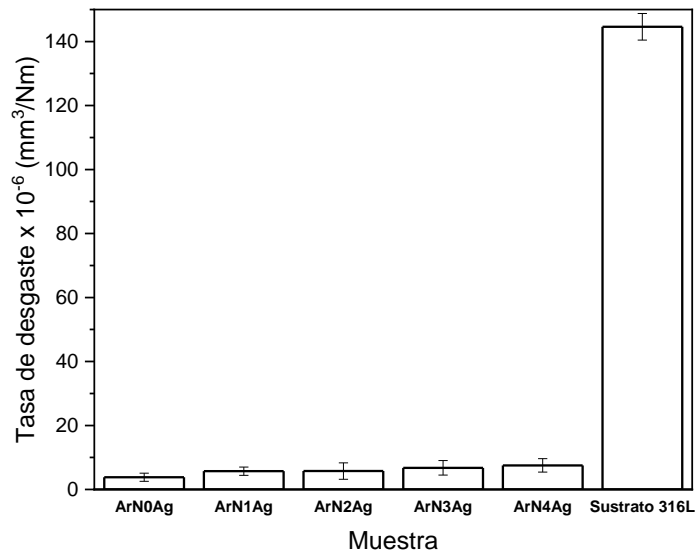
La tasa de desgaste de los recubrimientos monocapas depositados tanto en atmosfera inerte como atmosfera reactiva versus el contenido de plata son presentados en las Figuras 51 y 52. En ambos casos la tasa de desgaste fue significativamente menor que la presentada por el sustrato, evidenciando una efectiva protección de los recubrimientos hacia el sustrato. Los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva presentaron menores valores de tasa de desgaste en comparación con los depositados en atmosfera inerte, comportamiento que puede estar asociado con los mayores valores de dureza y resistencia a la deformación plástica presentada por los recubrimientos depositados en presencia de nitrógeno. Por otra parte, se evidenció que a medida que se incrementó el contenido de plata en los recubrimientos se obtuvieron

mayores valores de tasa de desgaste atribuido a una posible fragilidad del material y menor adhesión con el aumento de plata. Otros investigadores han identificado el mismo comportamiento en recubrimientos de DLC dopados con plata, notando una reducción en la tasa de desgaste y de COF a contenidos de plata inferiores a 10,6%, atribuido a la presencia de nanogranos de plata, sin embargo, a mayores contenidos de plata las propiedades tribológicas de los recubrimientos disminuyen[126][127]. El incremento en la tasa de desgaste en recubrimientos con plata en comparación con los recubrimientos sin plata se puede atribuir a la presencia de agregados de plata en la superficie de desgaste durante el proceso de deslizamiento que puede conllevar a la formación de una capa de capa en la contraparte. Por otra parte, en investigaciones relacionadas con recubrimientos de ZrN/Ag se encontró de igual manera un decremento en el COF y un aumento en la tasa de desgaste cuando se incrementaron los contenidos de plata[21][128].

Durante la prueba de desgaste, se experimenta un posible desprendimiento de Ag de la superficie abrasiva de la película causada por el proceso de deslizamiento entre el par de fricción, dando como resultado un proceso de desgaste que se incrementa de manera gradual a medida que se incrementa el contenido de plata. El anterior comportamiento, puede atribuirse a la baja resistencia al corte de la Ag, provocando desprendimiento de Ag en la superficie desgastada a causa de la fricción del deslizamiento, provocando la posible formación de *debris* y a su vez incrementando la tasa de desgaste. Por otra parte, a medida que se incrementa la temperatura en el proceso, se difunde más y más plata hacia la superficie, dejando vacíos en la película favoreciendo el desgaste provocado por la presión del par de fricción[127][21].



**Figura 51.** Tasa de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera inerte vs sustrato 316L.

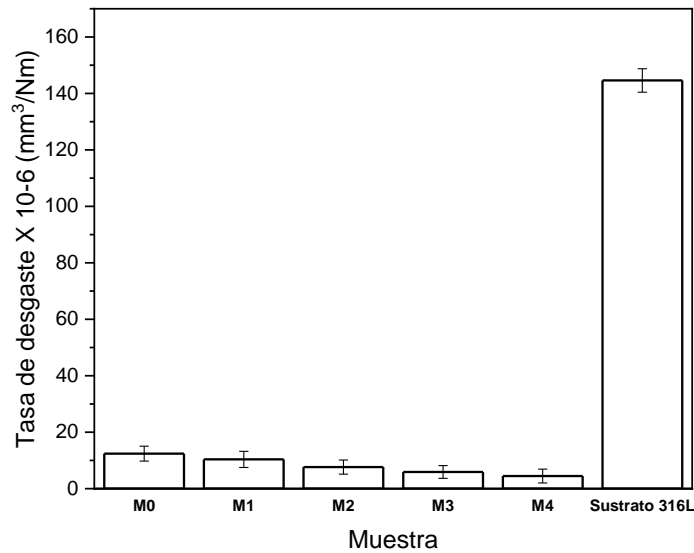


**Figura 52.** Tasa de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera reactiva vs sustrato 316L.

Los recubrimientos multicapas por su parte, exhibieron una disminución de la tasa de desgaste considerable en comparación con el sustrato sin recubrir (Figura 53). Adicionalmente, se evidenció una tendencia a disminuir la tasa de desgaste con el

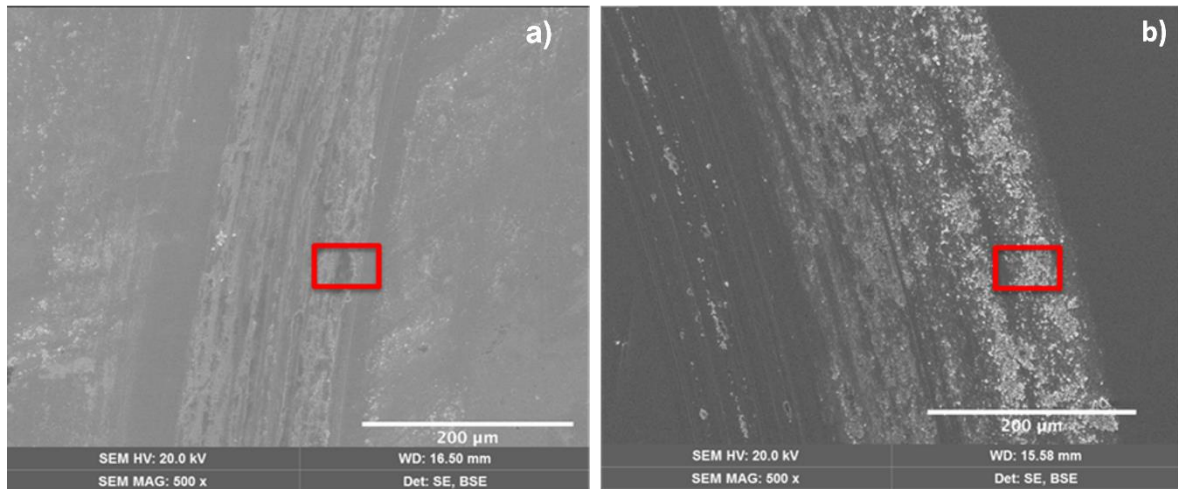
incremento del contenido de plata. Estos resultados pueden explicarse teniendo en cuenta los valores de las relaciones  $H/E$  y  $H^3/E^2$  de estos recubrimientos reportados anteriormente. Los valores de la relación  $H/E$  en el caso de las multicapas fueron superiores en comparación con el sustrato y en la mayoría de los casos con respecto a los recubrimientos monocapa. Además, se presentó un incremento de esta relación a medida que aumentó el contenido de plata, lo cual indica que estos recubrimientos se caracterizan por una alta tenacidad, representada en una mayor resistencia al agrietamiento con mayores porcentajes de plata. En el caso de la relación  $H^3/E^2$ , se evidenciaron de igual forma mayores valores con respecto al sustrato y a la mayoría de los recubrimientos monocapa. Adicionalmente, un mayor contenido de plata en los recubrimientos multicapas incrementa el valor de esta relación, lo que indica una mayor resistencia a la deformación plástica y por lo tanto una mayor resistencia al desgaste, que fue evidenciada tanto en los valores del COF como de la tasa de desgaste. Este tipo de recubrimientos combina las excelentes propiedades mecánicas del recubrimiento de acero inoxidable junto con las propiedades de la plata como lubricante sólido, que permiten obtener tasas de desgaste más bajas comparadas con los recubrimientos sin plata[18][24][129]. Es importante resaltar, además, que el éxito de los recubrimientos multicapas está dado por la capa interna o capa de transición que está directamente relacionada con el sustrato, la cual garantiza que haya una buena adhesión del recubrimiento multicapa al sustrato, así como también que las capas intermedias aseguran la dureza y resistencia del recubrimiento, mientras que la capa exterior proporciona las buenas propiedades tribológicas, por ejemplo, el coeficiente de fricción. Por otra parte, también es relevante mencionar que el mejor comportamiento frente al desgaste de los recubrimientos multicapas está asociado a la presencia de interfases entre las capas que los componen. En el caso de los recubrimientos monocapas, el inicio de microfisuras se da tanto en la superficie como en la interfase recubrimiento-sustrato, la propagación y la unión de estas microfisuras destruyen el recubrimiento en toda la sección transversal. Cuando se trata de recubrimientos multicapas, el daño se da de manera diferente. El inicio del agrietamiento aparece en la superficie del recubrimiento y las interfases permiten

que la propagación de las microgrietas cambie de dirección y mejoren de esta manera la resistencia del recubrimiento [39][119]. La estructura multicapa puede actuar como un inhibidor de grietas, aumentando así la resistencia a la fractura del recubrimiento [130] y por lo tanto su resistencia al desgaste.

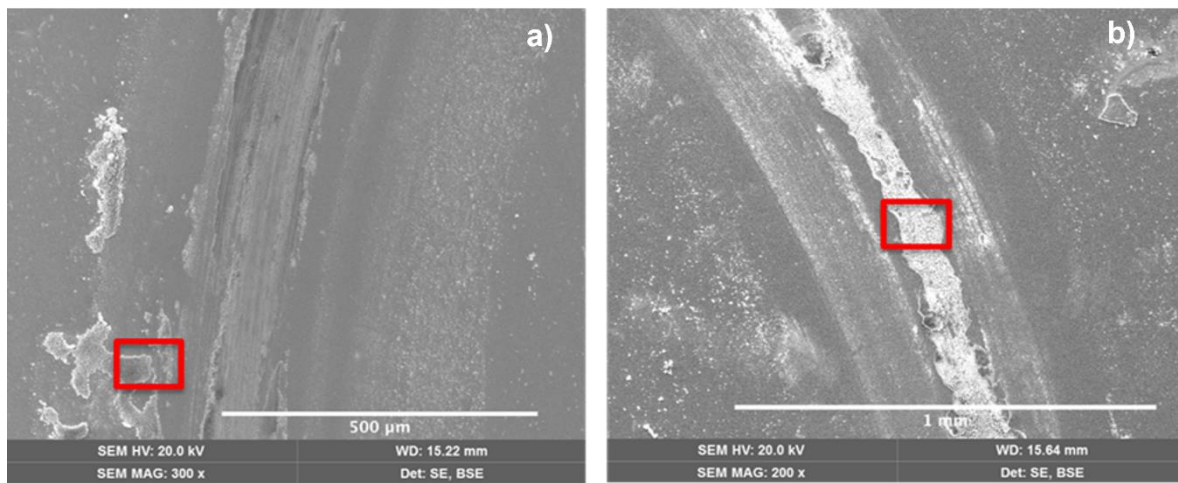


**Figura 53.** Tasa de desgaste de recubrimientos multicapas vs sustrato 316L

Las huellas de desgaste de los recubrimientos sin plata y con altos contenidos de plata se observan en las imágenes de SEM de las Figuras 54 y 55, donde se evidencia que predomina principalmente el mecanismo de desgaste oxidativo en todos los recubrimientos. Lo anterior fue confirmado por medio de los resultados obtenidos por medio de EDS (en las zonas de los recuadros rojos) presentados en la Tabla 14 debido a que las huellas de desgaste presentaron un alto contenido de oxígeno, indicando la presencia de residuos oxidados en la superficie desgastada, así como también la presencia de rayaduras (*scratches*) y residuos de plata, favoreciendo fenómenos de desgaste abrasivo[128]. El fenómeno de tribooxidación fue predominante en las pruebas de desgaste realizadas.



**Figura 54.** Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera inerte: a) Muestra Ar0Ag; b) Muestra Ar4Ag.

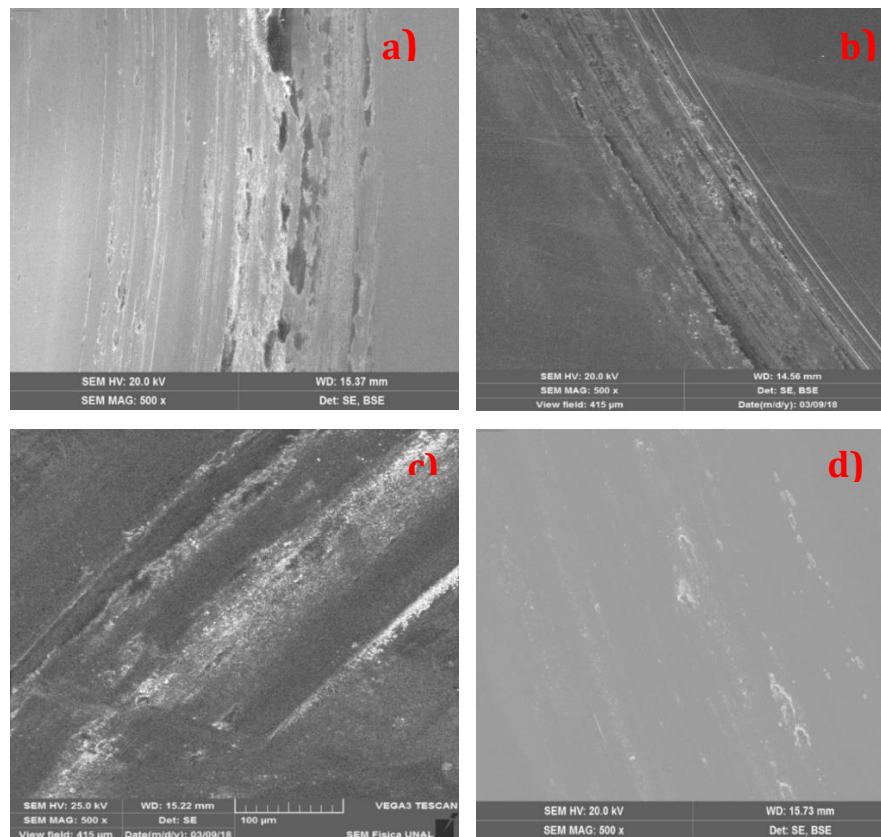


**Figura 55.** Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos depositados en atmósfera reactiva: a) Muestra ArN0Ag; b) Muestra ArN4Ag.

**Tabla 14.** Composición química de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva.

Recubrimiento	Composición química (at. %)						
	Fe	Cr	Ni	O	Mn	Al	Ag
Ar0Ag	55.0	13.3	6.3	24.1	0.4	1.0	–
Ar4Ag	40.3	10.1	5.0	42.6	0.3	–	0.3
ArN0Ag	48.2	12.4	6.1	32.8	0.5	–	–
ArN4Ag	32.8	8.5	3.9	52.6	0.3	–	1.9

En la Figura 56 se presentan los mecanismos de desgaste presentados por los recubrimientos multicapas evaluados por medio de SEM. Como se aprecia en las imágenes de SEM, en los recubrimientos multicapas se evidencia menor daño por efecto del desgaste a mayores contenidos de plata. En todas las muestras de recubrimientos multicapas se observan mecanismos de desgaste oxidativo, evidenciado en la presencia de una tribo película oxidada en la superficie, lo cual fue corroborado por medio del análisis realizado mediante EDX de la zona desgastada (Tabla 15), donde se encontró un alto contenido de oxígeno en todas las muestras analizadas. Adicionalmente, se evidenció la presencia de mecanismos de desgaste adhesivo, causado posiblemente por material adherido a la superficie de los recubrimientos sometidos a ensayos de desgaste[131][132]. Por otra parte, no hay evidencias de grietas ni delaminación de los recubrimientos en la zona desgastada.



**Figura 56.** Imágenes de SEM de las huellas de desgaste de recubrimientos multicapas: a) M0; b) M2; c) M3; d) M4.

**Tabla 15.** Composición química de las huellas de desgaste de los recubrimientos depositados en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva.

Multicapa	Composición química (at%)						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Ag	O
M0	27.22	7.01	3.66	0.45	-	-	61.66
M2	33.73	8.84	4.39	0.23	0.36	0.03	52.45
M3	49.24	12.50	6.52	0.32	0.38	0.75	30.03
M4	32.34	8.40	4.75	-	-	2.37	52.13

### 3.5. Propiedades electroquímicas

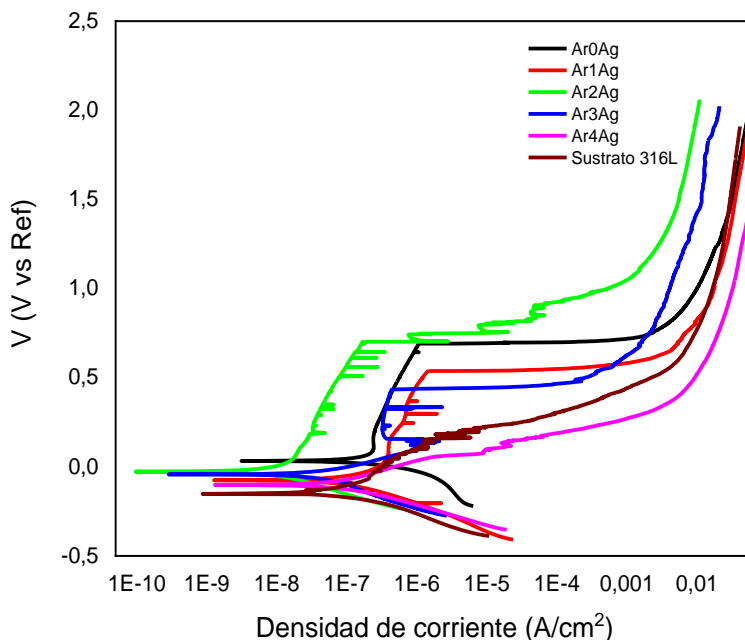
Se evaluó la resistencia a la corrosión de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata en solución de Ringer a 37°C empleando las técnicas electroquímicas polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica.

#### 3.5.1. Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización para los recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte son presentadas en la Figura 57, en las cuales se puede evidenciar las regiones de oxidación anódica y de reducción catódica con respecto al potencial de corrosión. Teniendo en cuenta el comportamiento de la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ), se observa que no existe una diferencia significativa en el comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos con respecto al sustrato sin recubrir, sin embargo, se encontró que las muestras recubiertas presentaron un potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) más positivo que el sustrato, siendo el recubrimiento de acero inoxidable con 0% Ag, el que presentó el mejor comportamiento, indicando que se requiere de un mayor potencial para producir la reacción de corrosión [133]. Gráficamente se puede observar que los recubrimientos dopados



con 2 y 3 insertos de plata, presentaron los menores valores de densidad de corriente de corrosión, evidenciado en el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda con respecto al acero inoxidable sin recubrir. Cabe resaltar, que los recubrimientos de acero inoxidable sin plata y con bajos contenidos de la misma, presentaron un comportamiento pasivo, evidenciado con un comportamiento de corriente estacionaria del orden de  $10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , que puede atribuirse a la generación de una capa de óxido de Cr protectora en la superficie, que hace estos materiales más aptos para aplicación como biomaterial en este tipo de medios corrosivos. En este tipo de recubrimientos se encontró un potencial de ruptura de la capa pasiva entre 0,5V y 0,7V, mientras que, para el sustrato y los recubrimientos con los más altos contenidos de plata, no se evidenció una zona pasiva sino una región de corrosión activa.



**Figura 57.** Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmósfera inerte vs sustrato 316L.

Los valores de  $I_{\text{corr}}$  calculados por el método de extrapolación Tafel, son presentados en la Tabla 16. Se encontró una leve disminución de los valores presentados por algunos de los recubrimientos con respecto al sustrato, sin embargo, no se evidenció una tendencia en el comportamiento con la variación del

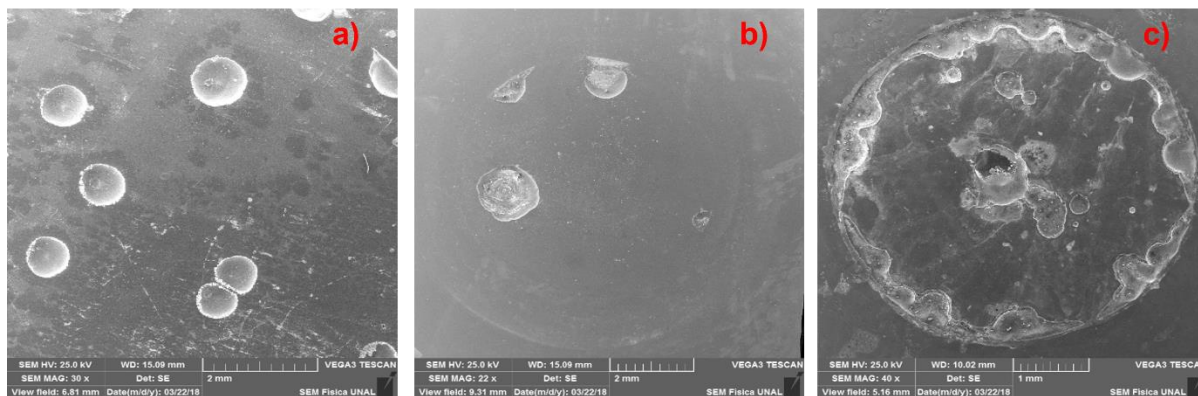
porcentaje de plata de los recubrimientos. En cuanto a los valores de  $E_{corr}$ , se corroboró lo evidenciado gráficamente, potenciales más positivos presentados por los recubrimientos en comparación con el sustrato sin recubrir, siendo el recubrimiento de acero inoxidable sin plata el que presenta el mejor comportamiento. Los valores encontrados de  $I_{corr}$  y de  $E_{corr}$  del sustrato son similares a los obtenidos por otros investigadores bajo las mismas condiciones evaluadas en la presente investigación[134][6][8].

**Tabla 16.** Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos depositados en atmosfera inerte vs sustrato 316L.

<b>Muestra</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V)</b>	<b><math>I_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Ar0Ag</b>	0,03	8,58E-08
<b>Ar1Ag</b>	-0,07	1,59E-07
<b>Ar2Ag</b>	-0,03	1,12E-08
<b>Ar3Ag</b>	-0,04	4,82E-08
<b>Ar4Ag</b>	-0,10	1,01E-07
<b>Sustrato 316L</b>	-0,15	9,87E-08

En la Figura 58 se presentan las imágenes SEM de las muestras de recubrimientos monocapas depositados en atmosfera inerte con y sin plata, así como del sustrato, ensayados mediante pruebas de polarización potenciodinámica. El análisis de los daños en la superficie de las muestras después de las pruebas de corrosión confirmó las observaciones realizadas sobre las curvas de polarización, en las cuales se observan efectos de corrosión localizada por picaduras, tanto en el sustrato como en los recubrimientos sin plata (Ar0Ag) y con el más alto porcentaje de plata (Ar4Ag), sin embargo, este deterioro es menor para el recubrimiento sin contenido de plata. El comportamiento pasivante que se evidenció en los recubrimientos sin plata o con bajos contenidos de plata, puede ser atribuido al alto contenido de cromo que poseen estos recubrimientos de acero inoxidable, el cual los protege contra la corrosión localizada o generalizada, en presencia de iones de Cl<sup>-</sup>, indicando que los recubrimientos permiten una distribución general de la corriente de corrosión, evitando daños localizados [25]. Por otra parte, se encuentra que el empleo de bajos contenidos de plata en este tipo de recubrimientos mejora

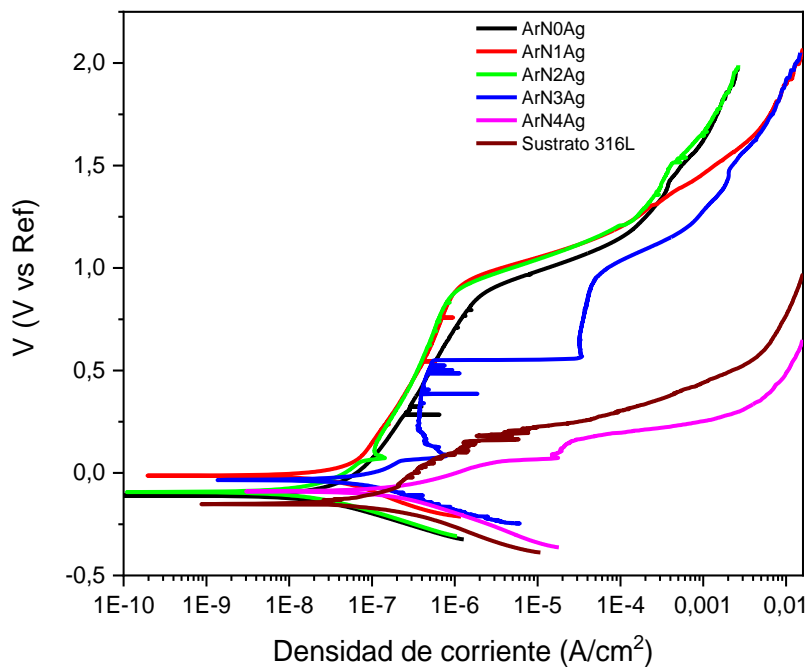
levemente el comportamiento anticorrosivo frente al sustrato sin recubrir y que además el incremento en el contenido de plata en este tipo de recubrimientos tiende a disminuir la protección frente a la corrosión [133][135].



**Figura 58.** Micrograffías de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera inerte vs sustrato 316L ensayados a polarización potenciodinámica. a) Sustrato 316L; b) Ar0Ag; c) Ar4Ag.

En la Figura 59, se presentan las curvas de polarización de los recubrimientos monocapa depositados en atmosfera reactiva, donde se observa un mejor comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos con respecto al sustrato de acero inoxidable, principalmente en los recubrimientos sin plata o con bajos contenidos de plata evidenciado en menores valores de densidad de corriente de corrosión y potenciales más nobles, indicando una menor velocidad de corrosión, debido a que se impide el flujo de electrones en la reacción de corrosión [133], mientras que para altos contenidos de plata (ArN4Ag) el comportamiento es similar al presentado por el sustrato sin recubrir. De igual manera, se encuentra que los recubrimientos con bajos contenidos de plata y sin plata, presentan un comportamiento pasivo, encontrándose una gran diferencia entre el potencial de corrosión y el potencial de ruptura, manifestado en una amplia región de pasivación, indicando una mayor protección del recubrimiento sobre el sustrato en el medio evaluado. El potencial de ruptura para estos recubrimientos se encontró alrededor de 1V, siendo mayor que el presentado en los recubrimientos depositados en atmósfera inerte. De esta forma, se puede notar que recubrimientos depositados en atmosfera reactiva y con bajos contenidos de plata pueden considerarse atractivas para ser empleadas en aplicaciones biomédicas. En este

tipo de recubrimientos la ruptura observada no estuvo relacionada con la corrosión localizada o por picaduras sino más bien la disolución transpasiva de la película pasiva y, posiblemente, una contribución debida al desprendimiento de oxígeno, tal como ha sido evidenciado por otros autores que han depositado recubrimientos de acero inoxidable cuyo resultado fue la formación de una fase S [14]. La transpasivación se conoce como un fenómeno en el que un metal pasivado comienza una rápida disolución si el potencial del electrodo del metal se vuelve demasiado positivo. Así, la transpasivación es la formación de especies químicas en un estado de valencia más alto que el de la película pasiva primaria formada sobre un metal, convirtiéndose en un daño por corrosión [136].



**Figura 59.** Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L.

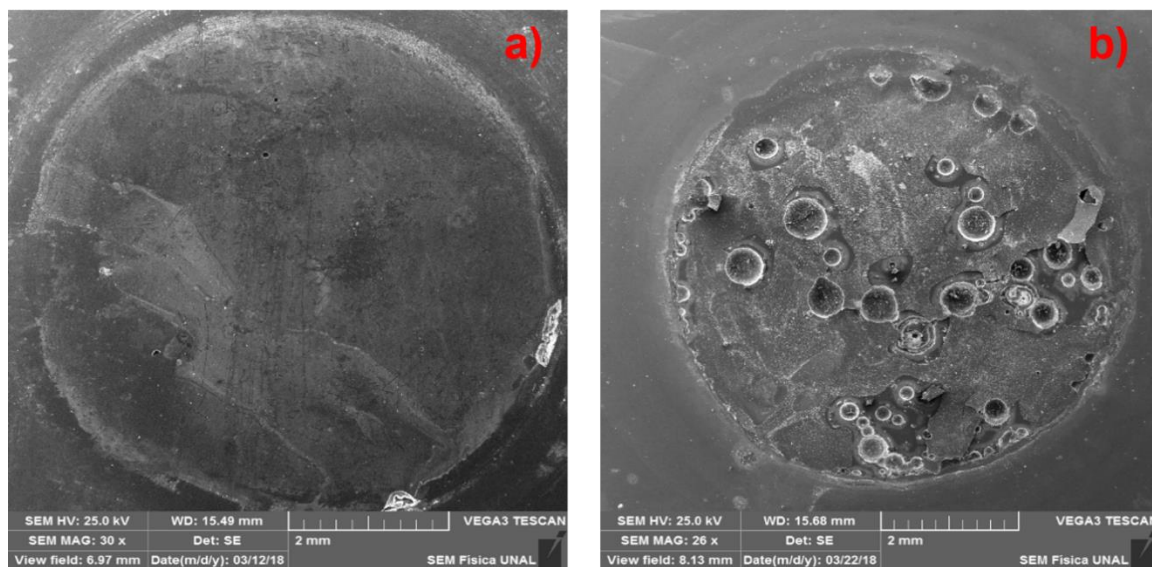
En la Tabla 17 se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización de los recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera reactiva. Tal como se evidenció gráficamente, los valores de  $I_{\text{corr}}$  fueron menores para los recubrimientos en comparación con el sustrato sin

recubrir, de igual manera se encontraron valores de  $E_{corr}$  más nobles para los recubrimientos.

**Tabla 17.** Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos depositados en atmosfera reactiva vs sustrato 316L.

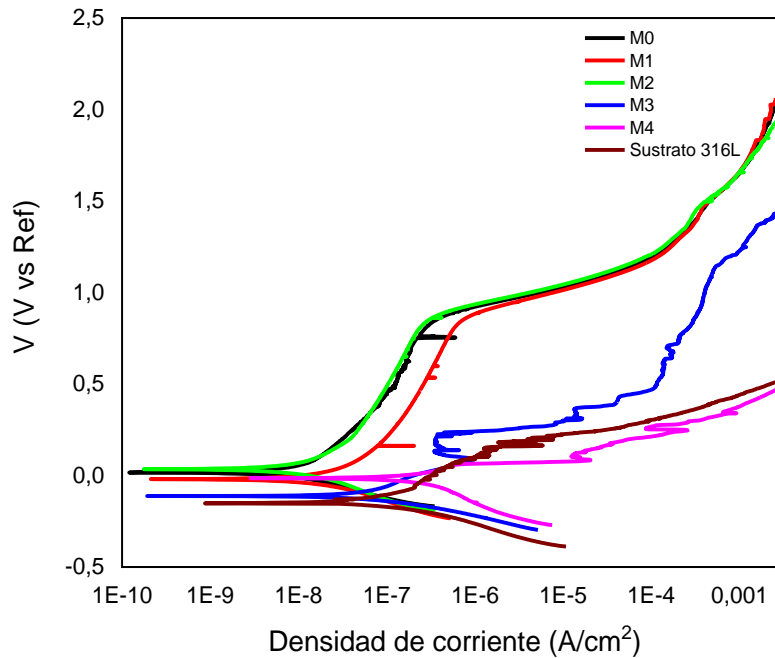
Muestra	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
ArN0Ag	-0,11	2,72E-08
ArN1Ag	-0,01	5,48E-08
ArN2Ag	-0,09	1,67E-08
ArN3Ag	-0,03	6,67E-08
ArN4Ag	-0,08	7,82E-08
Sustrato 316L	-0,15	9,87E-08

En la Figura 60, se presentan por medio de imágenes de SEM la comparación de las muestras de los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva sometidas a un ambiente fisiológico simulado, mediante la técnica de polarización potenciodinámica, donde se puede notar como en muestras con altos contenidos de plata se presenta un alto deterioro del recubrimiento por medio de fenómenos de corrosión por picaduras, mientras que, para muestras sin contenido de plata, no se evidencian fenómenos de corrosión localizada tal como se había indicado por medio del análisis de las curvas de polarización.



**Figura 60.** Micrografías de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados en atmosfera reactiva ensayados a polarización potenciodinámica. a) ArN0Ag; b) ArN4Ag.

De acuerdo con las curvas de polarización presentadas en la Figura 61, para los recubrimientos de acero inoxidable depositados en forma de multicapas se puede evidenciar un comportamiento similar a los recubrimientos monocapas depositados en atmósfera reactiva. Se encontró un mejor comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos en comparación con el sustrato sin recubrir, teniendo en cuenta que la densidad de corriente se ve reducida evidenciado en un desplazamiento de las curvas hacia la izquierda, hasta en un orden de magnitud, principalmente para recubrimientos sin plata o con bajos contenidos de plata, mientras que para recubrimientos con altos contenidos de plata el comportamiento frente a la corrosión es similar al presentado por el sustrato sin recubrir. De manera similar se encuentra que los recubrimientos con cero y con bajos contenidos de plata exhiben potenciales de corrosión más positivos, indicando una menor tendencia termodinámica del sistema al fenómeno corrosivo [83]. Adicionalmente, se observa un mayor rango de pasividad para los recubrimientos sin plata y con bajos contenidos de la misma, mientras que para las multicapas con los mayores contenidos de plata se observa un comportamiento electroquímico activo como lo demuestra el desplazamiento de las curvas a una densidad de corriente más alta y ausencia de una región de pasividad. El potencial de ruptura, que está asociado generalmente al fenómeno de corrosión localizada por picadura se ve identificado para los recubrimientos con bajos contenidos de plata o sin contenido de plata a valores de aproximadamente 1V. Sin embargo, al igual que en los recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte y con bajos contenidos de plata, es posible que este potencial de ruptura esté asociado al inicio de una zona transpasivación o una zona de evolución de oxígeno.



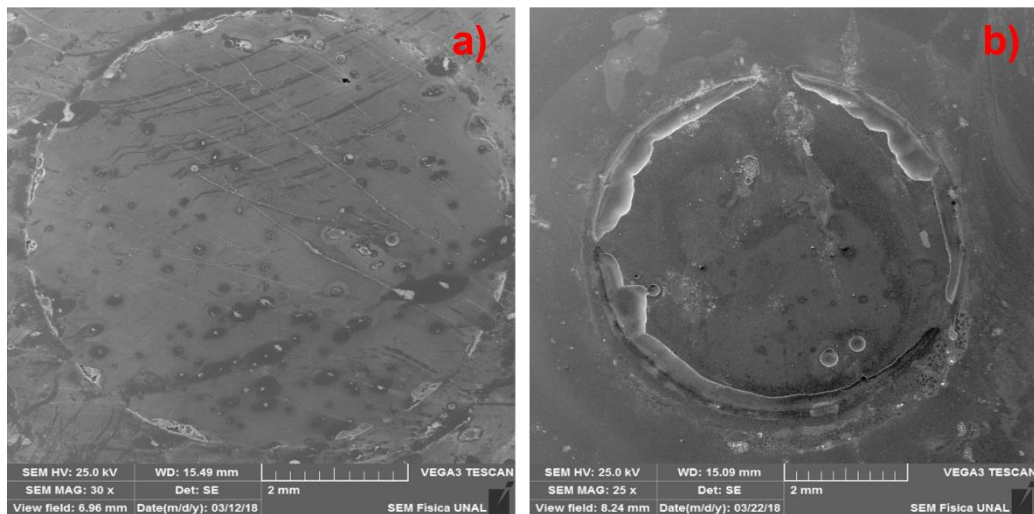
**Figura 61.** Curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable multicapas con y sin plata vs sustrato 316L.

En la Tabla 18 se presentan los parámetros obtenidos a partir de la extrapolación de las curvas Tafel, donde se evidencia que todos los recubrimientos presentaron potenciales más nobles que el sustrato, indicando que dichos recubrimientos son menos reactivos y dificultan la formación de centros activos que a su vez den lugar a procesos de corrosión por picaduras [137]. En cuanto a los resultados obtenidos de densidad de corriente de corrosión, se obtuvieron menores valores para todos los recubrimientos multicapas en comparación con el sustrato, excepto para la muestra con el más alto contenido de plata (M4). La disminución en el valor de  $I_{\text{corr}}$  es un indicador de una menor tasa de corrosión en los recubrimientos en comparación con el sustrato [83].

**Tabla 18.** Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización para recubrimientos multicapas vs sustrato 316L

Muestra	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
M0	0,01	9,05E-09
M1	-0,02	1,56E-08
M2	0,03	1,56E-08
M3	-0,10	1,09E-08
M4	-0,01	2,30E-07
Sustrato 316L	-0,15	9,87E-08

Por medio de SEM (Figura 62) se identificó que la muestra del recubrimiento multicapa con mayor contenido de plata presentó mayor efecto de corrosión por picadura con respecto a la muestra del recubrimiento multicapa sin plata, corroborando lo identificado gráficamente a partir de las curvas Tafel, mientras que las multicapas sin plata no presentaron efectos de corrosión localizada significativos.



**Figura 62.** Micrográficas de SEM de recubrimientos de acero inoxidable con y sin plata depositados como multicapas ensayadas a polarización potenciodinámica. a) M0; b) M4.

Al realizar una comparación entre el comportamiento frente a la corrosión presentado por el sustrato y las muestras recubiertas que presentaron mejor comportamiento en cada uno de los grupos analizados, en este caso, los



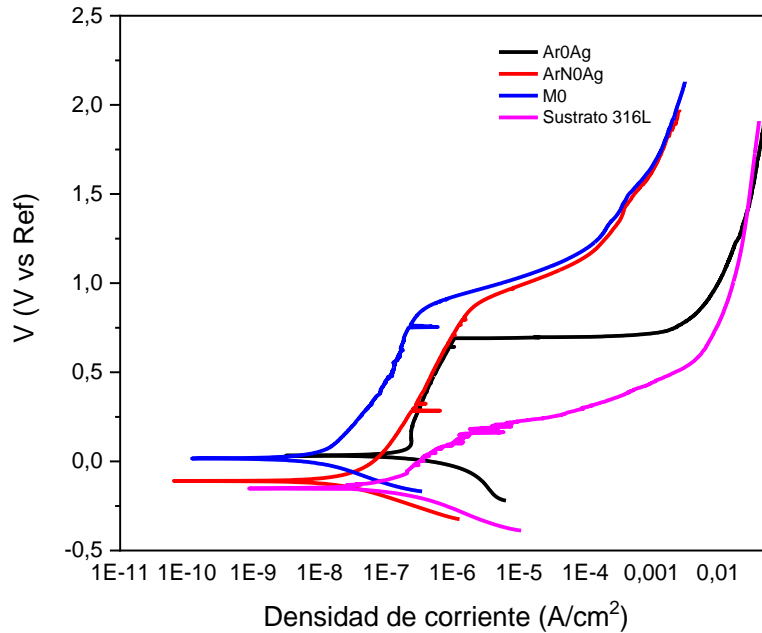
recubrimientos de acero inoxidable sin plata (Ar0Ag, ArN0Ag, M0), se encontró que el recubrimiento multicapa (M0) y el recubrimiento depositado en atmosfera reactiva (ArN0Ag), presentaron el mejor comportamiento frente al medio corrosivo evaluado, de acuerdo a los menores valores de densidad de corriente de corrosión presentados, mayores rangos de zona pasiva y los más altos valores de potencial de picadura, siendo el recubrimiento multicapa M0, quien mejor se comporta frente a la corrosión (Figura 63). En otros estudios, se ha manifestado que, aunque la película pasiva formada en los aceros inoxidables basada en Cr es la principal barrera para la disolución de los aceros inoxidables, con la incorporación de nitrógeno se mejora la resistencia a las picaduras del acero inoxidable y, en menor medida, a la corrosión por grietas, a través de mecanismos como: aumento del pH dentro de las picaduras (y grietas) por la producción de iones de amonio, enriquecimiento de nitrógeno debajo de la película pasiva lo cual puede dificultar la disolución en los sitios de iniciación del picado y por último el enriquecimiento de nitrógeno en superficies activas que bloquea la disolución del metal [14]. Con base en lo anterior, se puede inferir que el mejor comportamiento de los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva y los recubrimientos multicapa puede estar asociada a la incorporación de nitrógeno en éstos, incrementando la resistencia a la corrosión localizada de los recubrimientos de acero inoxidable. El mejor comportamiento de resistencia a la corrosión de recubrimientos de acero inoxidable con respecto al sustrato sin recubrir ha sido igualmente reportado por otros autores [138][62][17][139] en algunos casos se ha atribuido a la nanocrystalización presentada en los recubrimientos [136].

En cuanto al mejor comportamiento frente a la corrosión presentado por los recubrimientos multicapas, puede ser atribuido a que este tipo de arquitecturas dan lugar a una ruta de difusión más larga hacia el electrolito, reduciendo así la velocidad de corrosión del sustrato metálico. Así mismo, en este tipo de recubrimientos se reduce la probabilidad de que un defecto en la película llegue al sustrato [28].

Por otra parte, la baja resistencia a la corrosión en recubrimientos de acero inoxidable dopados con 3 y 4 insertos de plata, puede atribuirse a que después de

ciertos contenidos de plata en los recubrimientos se promueva la actividad electroquímica y se induzca a la porosidad del recubrimiento. Algunos investigadores han evidenciado que una baja concentración de plata, en porcentajes entre 0 y 6% en recubrimientos de ZrCN-Ag, genera la disminución de la liberación de plata y aumenta la resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento, dando como resultado una capa más protectora frente al medio corrosivo, mientras que a un 8% se presenta una disminución de las propiedades electroquímicas [140]. En otros estudios relacionados con el empleo de plata en recubrimientos de TaN, se ha evidenciado un aumento en la densidad de corriente de corrosión con respecto al sustrato sin recubrir, asociado a la disociación de la plata y posterior liberación de partículas en la solución de FBS, disminuyendo la resistencia a la corrosión, debido a que las nanopartículas de plata son sitios más electroactivos que el recubrimiento [25]. De igual manera, Moreno M. encontró que la adición de altos contenidos de plata puede incrementar la tasa de corrosión en recubrimientos de YSZ dopados con  $Al_2O_3$  [141].

Así mismo se debe considerar la morfología de los recubrimientos, debido a que un recubrimiento con un crecimiento columnar puede modificar la trayectoria de difusión para que el electrolito penetre e interactúe con el material, modificando su respuesta electroquímica. De esta manera, regiones como límites de columna o límites de grano en estos recubrimientos pueden actuar como zonas de pasivación, dando como resultado una mejora en la respuesta anticorrosiva del material. Lo anterior es un indicador del efecto sinérgico que existe entre la composición y la morfología de los recubrimientos ante la respuesta electroquímica de los mismos [18].

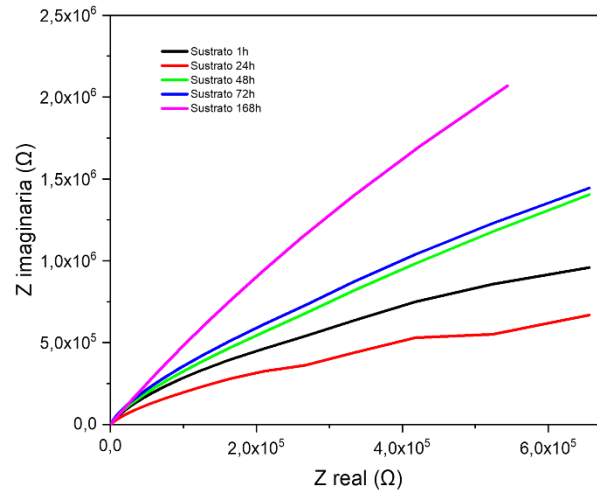


**Figura 63.** Comparación de las curvas de polarización de recubrimientos de acero inoxidable sin plata depositados en atmosfera inerte, en atmosfera reactiva y en forma de multicapas vs sustrato 316L.

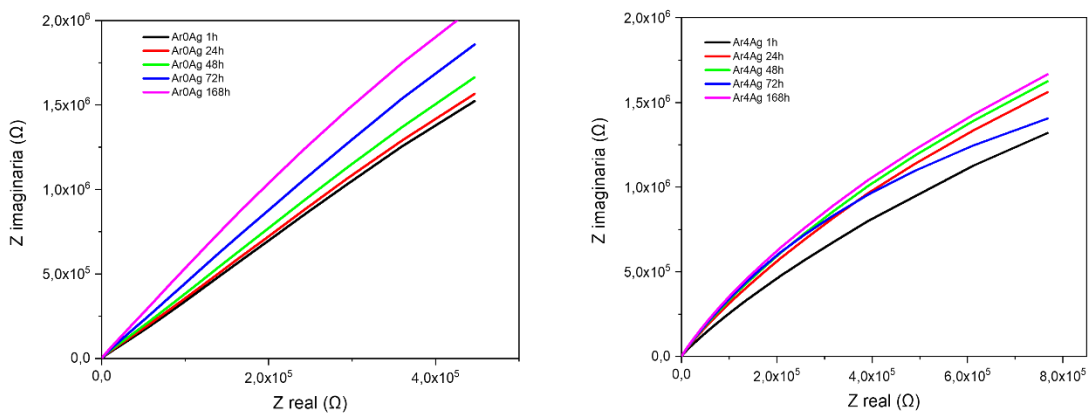
### 3.5.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica de Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS). Se presentan comparaciones entre los recubrimientos de acero inoxidable monocapas y multicapas con 0 y 4 insertos de plata, teniendo en cuenta que solo entre estos recubrimientos se presentó una diferencia significativa en el contenido de plata. En la Figura 64 se presentan los diagramas de Nyquist para el sustrato de acero inoxidable 316L sin recubrir en el cual se evidencia un aumento en el valor de la impedancia a medida que se incrementa el tiempo de inmersión en solución de Ringer a 37°C. Este mismo comportamiento es presentado por los recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte sin plata y dopados con 4 insertos de plata (Figuras 65). Dicho comportamiento está relacionado con una mayor

resistencia a la polarización de estos recubrimientos a medida que se incrementa el tiempo de inmersión, por lo tanto, se presenta una disminución de la velocidad de corrosión, posiblemente por un aumento de la pasividad de la película superficial a través del tiempo, que generalmente se presenta en materiales como el acero inoxidable austenítico.



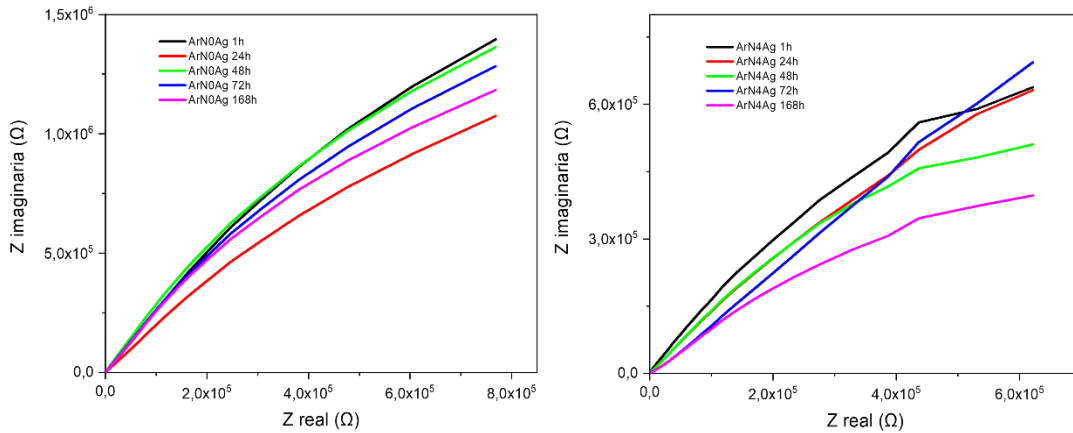
**Figura 64.** Diagrama de Nyquist para el sustrato de acero inoxidable 316L sin recubrir.



**Figura 65.** Diagramas de Nyquist para recubrimientos monocapas depositados en atmósfera inerte (0 y 4 insertos de plata).

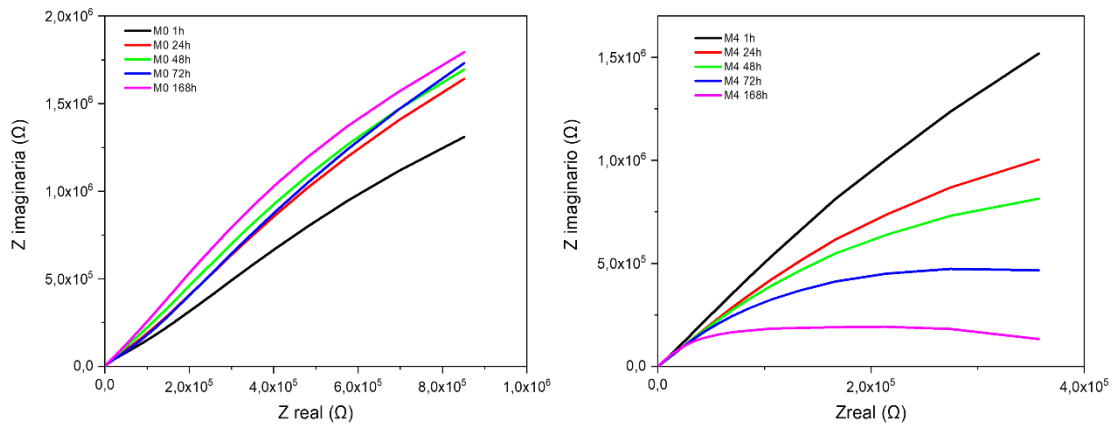
En cuanto a los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva sin plata no se observó un cambio significativo con el incremento del tiempo de inmersión, así como tampoco una tendencia marcada. Mientras tanto, los recubrimientos dopados

con 4 insertos de plata, evidenciaron una disminución de impedancia con el aumento del tiempo de inmersión en el electrolito (Figura 66). El deterioro del comportamiento frente a la corrosión de estos recubrimientos puede estar relacionado con la penetración del electrolito a través de posibles defectos presentes en el recubrimiento.



**Figura 66.** Diagramas de Nyquist para recubrimientos monocapas depositados en atmósfera reactiva (0 y 4 insertos de plata).

Como se observa en la Figura 67, los recubrimientos depositados en forma de multicapas sin plata presentaron un aumento de los valores de impedancia con respecto al incremento en los tiempos de inmersión. Mientras tanto, los recubrimientos multicapas dopados con 4 insertos de plata, presentaron un deterioro en las propiedades frente a la corrosión a medida que aumentó el tiempo de inmersión, que puede asociarse como ya se había mencionado a los posibles defectos del recubrimiento que permiten el paso del electrolito[142].

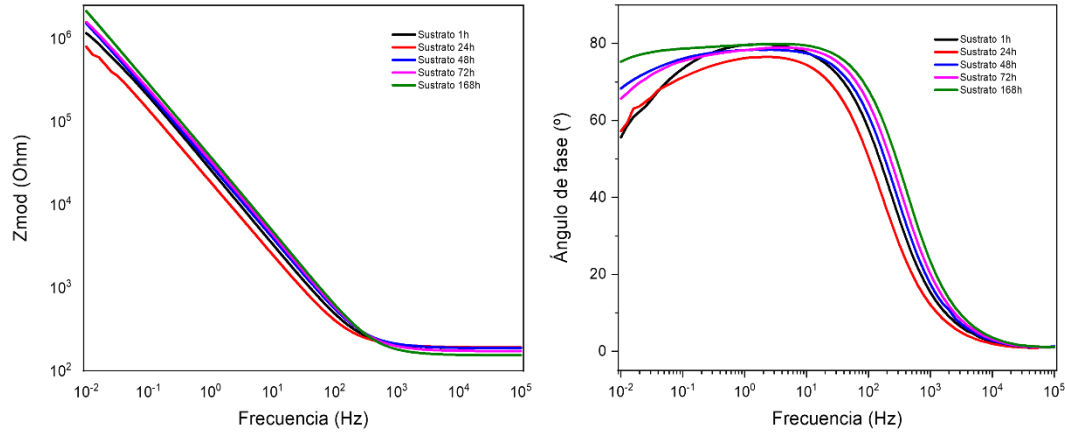


**Figura 67.** Diagramas de Nyquist para recubrimientos multicapas (0 y 4 insertos de plata).

A continuación, se presentan los gráficos de Bode de fase e impedancia, para el acero sin recubrir y para los recubrimientos depositados en forma de monocapas y multicapas, en los cuales, de manera general, se observa que las curvas presentan un desplazamiento desde zonas de alta frecuencia hacia zonas de bajas frecuencias, indicando que se están presentando cambios en el sistema.

Los diagramas de Bode (ángulo de fase e impedancia) del sustrato de acero inoxidable 316L sin recubrir a distintos tiempos de inmersión en solución de Ringer a 37°C se muestran en la Figura 68, donde se evidenció que el sustrato presenta mayores valores de impedancia a bajas frecuencias conforme incrementa el tiempo de inmersión, que puede atribuirse a la naturaleza pasivante de este material, debido a la capa que se forma sobre la superficie que lo protege de los efectos corrosivos e impide que haya interacción entre el sustrato y el electrolito. Así mismo, se observó que el sustrato 316L es altamente capacitivo, a altas frecuencias durante todos los tiempos de inmersión, lo cual corresponde a un comportamiento típico de metales pasivos y que ha sido reportado por otros autores. A frecuencias medias-bajas se evidencia que el sustrato es menos capacitivo, que puede atribuirse a defectos en la capa formada en la superficie [142]. Adicionalmente, se puede notar que se presentan valores más altos de ángulos de fase para mayores tiempos de inmersión, indicando una mayor estabilidad y uniformidad de la capa en la superficie, así mismo que las propiedades dieléctricas de la superficie son ideales, con un comportamiento cercano a un

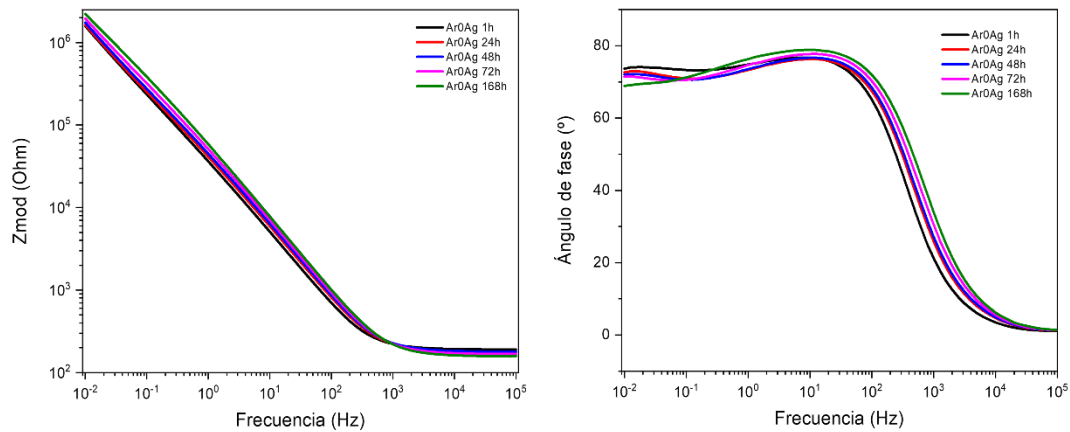
capacitor ideal [81]. Cabe resaltar, el carácter estable del 316L durante todo el período de inmersión, indicando su buen comportamiento frente a la corrosión en las condiciones de la prueba.



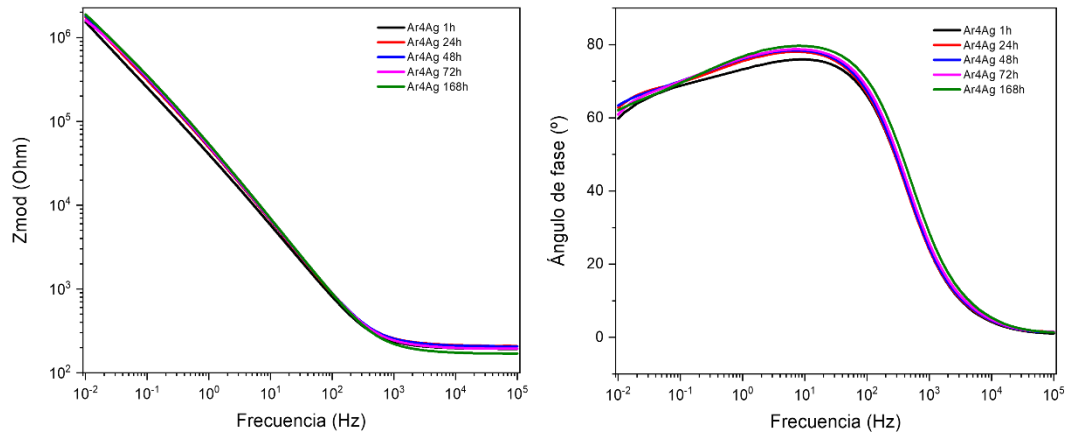
**Figura 68.** Diagramas de ángulo de fase para el sustrato 316L.

En cuanto al comportamiento electroquímico de los recubrimientos depositados en atmosfera inerte con 0 y 4 insertos de plata, no se evidencian cambios significativos con respecto al tiempo de inmersión (Figuras 69 y 70). Sin embargo, para los recubrimientos con 0 insertos de plata (Ar0Ag), se observa un aumento progresivo de la impedancia a bajas frecuencias ( $10^{-2}$ Hz), lo cual representa una mayor resistencia a la polarización del sistema asociada a la pasivación de los recubrimientos de acero inoxidable. De igual forma en los espectros de ángulos de fase, se observan dos constantes de tiempo, una a bajas frecuencias y otra en altas frecuencias. La primera está asociada a la interfase sustrato/solución al proceso electroquímico que se da en la interfase recubrimientos/sustrato a través de los poros o posibles fallas presentadas en el recubrimiento, y la segunda constante se atribuye a la interfase recubrimiento/solución, está relacionada con el carácter dieléctrico del recubrimiento [81][143].

Se puede notar que los valores de la segunda constante de tiempo, se incrementa a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Este mismo comportamiento es observado en los recubrimientos depositados con 4 insertos de plata, tanto para el diagrama de impedancias como para el diagrama de ángulo de fase.



**Figura 69.** Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte con 0 insertos de plata.

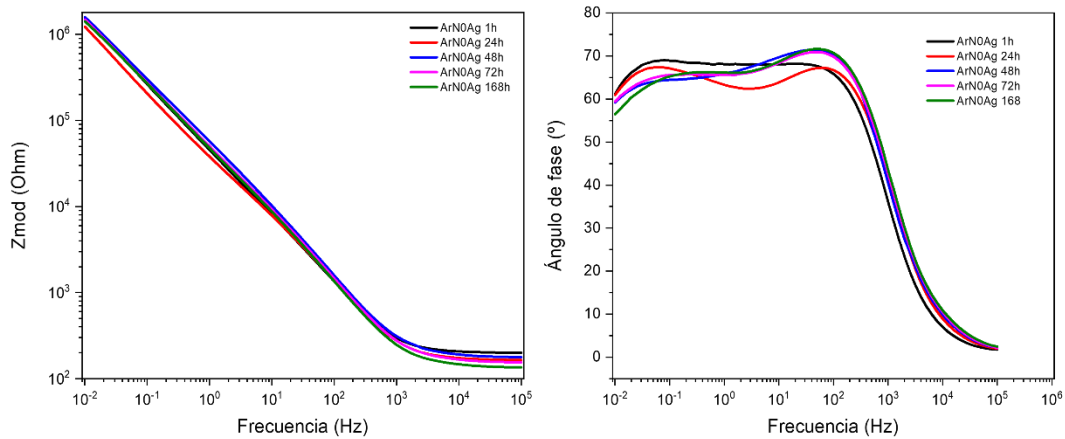


**Figura 70.** Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte con 4 insertos de plata.

En cuanto a los recubrimientos depositados en atmósfera reactiva con 0 insertos de plata (Figura 71), se evidenció que al igual que los recubrimientos depositados en atmósfera inerte, se presentó un incremento de la impedancia a bajas frecuencias a medida que se incrementó el tiempo de inmersión, indicando de igual manera un incremento en la resistencia a la polarización de los recubrimientos con el transcurso del tiempo. En cuanto a los gráficos de ángulo de fase, se identificaron dos constantes de tiempo, que como ya se había mencionado anteriormente corresponden a las interfases sustrato/solución y recubrimiento/solución. La constante de fase identificada a altas frecuencias incrementó con el aumento del

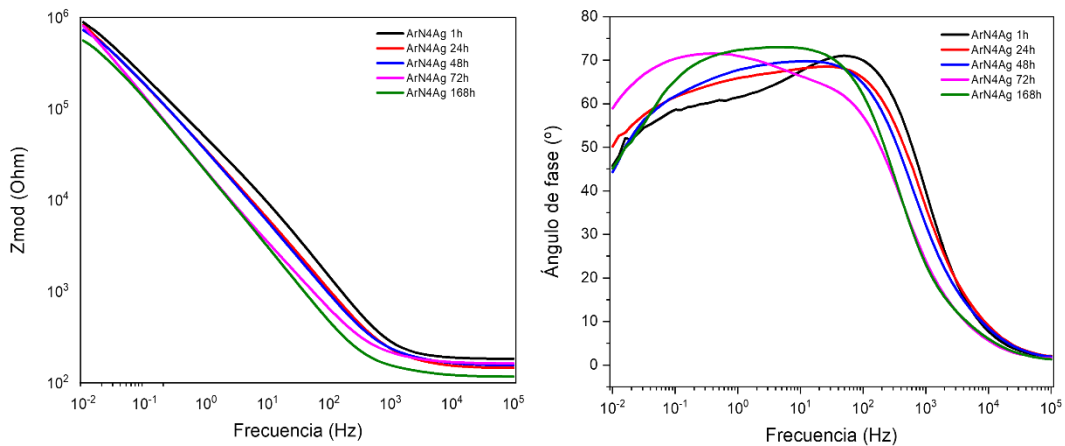


tiempo de inmersión en el electrolito indicando un comportamiento protector del recubrimiento frente al medio corrosivo.



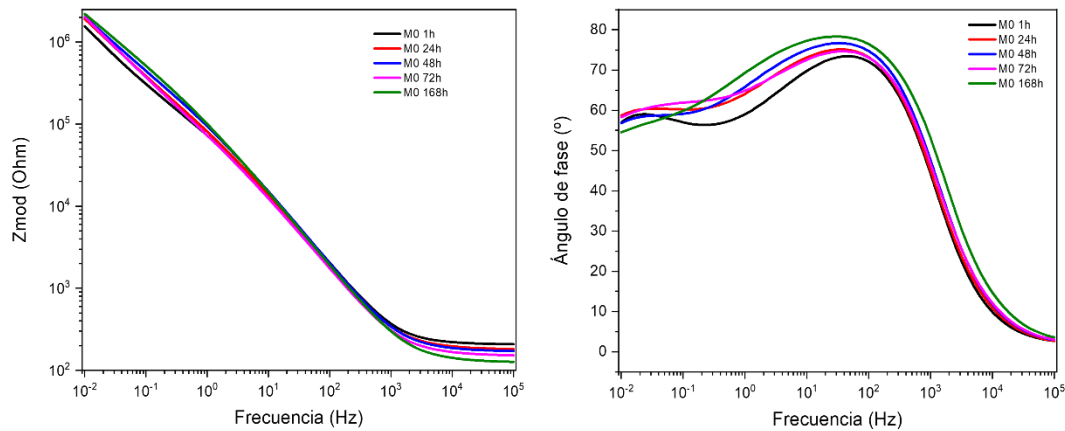
**Figura 71.** Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva con 0 insertos de plata.

Los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva dopados con 4 insertos de plata (Figura 72), presentaron una disminución de la impedancia a bajas frecuencias ( $10^{-2}$ Hz) conforme se incrementa el tiempo de inmersión en el electrolito, lo cual indica una disminución de la protección frente a la corrosión de estos recubrimientos. En cuanto al diagrama de Bode de ángulo de fase no se encontró una tendencia en el comportamiento presentado.



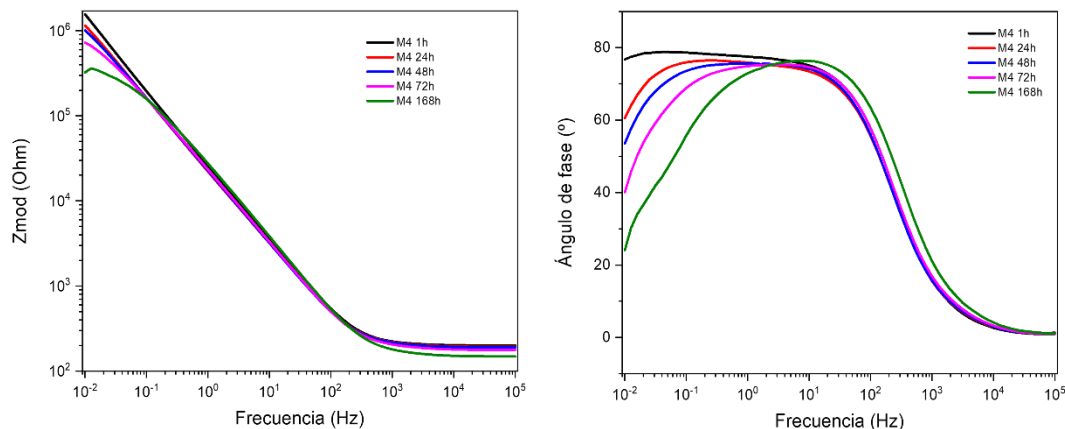
**Figura 72.** Diagramas de Bode para recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera reactiva con 4 insertos de plata.

Los recubrimientos depositados en forma de multicapas con 0 insertos de plata, presentaron una mejora en el comportamiento frente a la corrosión, evidenciado en un incremento de la resistencia a la polarización con el aumento del tiempo de inmersión, como se puede observar en el gráfico de Bode de impedancia, presentado en la Figura 73. Así mismo, en el gráfico de Bode de ángulo de fase se corroboró este comportamiento, con un incremento en el ángulo de fase con el incremento del tiempo de inmersión, revelando que no se presentó penetración del electrolito a través del recubrimiento, indicando que el recubrimiento se volvió más capacitivo [143].



**Figura 73.** Diagramas de Bode para recubrimientos multicapas de acero inoxidable con 0 insertos de plata.

En la Figura 74, se puede notar que para las multicapas depositadas con 4 insertos de plata, se presentó una disminución de los valores de impedancia a bajas frecuencias a medida que incrementaba el tiempo de inmersión. De igual manera, se presentaron menores ángulos de fase, a medida que aumentó el tiempo de inmersión, indicando un posible ingreso del electrolito a través de los defectos presentes en el recubrimiento, así a medida que aumenta el tiempo de inmersión, la altura del pico disminuye, lo que indica que la respuesta del recubrimiento se vuelve menos capacitiva.



**Figura 74.** Diagramas de Bode para recubrimientos multicapas de acero inoxidable con 4 insertos de plata.

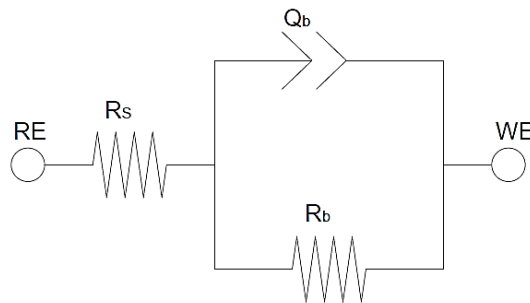
En los estudios de EIS se presenta comúnmente una dificultad para estimar los parámetros a partir de los datos, debido a que no alcanzan el límite a bajas frecuencias y se observa un semicírculo parcial. Esta situación generalmente se presenta cuando se evalúan metales pasivos, por ejemplo [144]. Por tal razón es indispensable el empleo de circuitos equivalentes que permitan simular el comportamiento presentado por estos materiales al evaluarse por medio de EIS. Por esta razón, con el fin de interpretar los resultados obtenidos en esta investigación por medio de la técnica de EIS, se emplearon circuitos eléctricos equivalentes para ajustar los datos experimentales empleando el software Echem Analyst. El comportamiento capacitivo fue simulado empleando elementos de fase constante (CPE) a cambio de condensadores puros que explican las heterogeneidades de las superficies del material [144][145][83]. El comportamiento del sustrato de acero inoxidable 316L fue simulado empleando el circuito de la Figura 75. En cuanto a los recubrimientos tanto monocapa como multicapas de acero inoxidable con y sin plata, se propuso el circuito presentado en la Figura 76, con base en la literatura consultada, el cual describe los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie [144]. Este circuito consta de dos circuitos en serie de combinaciones en paralelo  $R_cQ_c$  y  $R_bQ_b$ , los cuales a su vez están en serie con la resistencia de la solución  $R_s$ . Los elementos que hacen parte de los modelos fueron designados como:  $R_s$  que corresponde a la resistencia a la solución;  $R_c$ , correspondiente a la porosidad o defectos presentes

en el recubrimiento, a través de los cuales se da o se restringe el paso de los iones;  $R_b$  está asociado a la resistencia a la transferencia de carga del sistema Sustrato-electrolito, y los elementos de fase constante  $Q_c$  y  $Q_b$ , correspondientes al recubrimiento y a la doble capa, respectivamente [146].

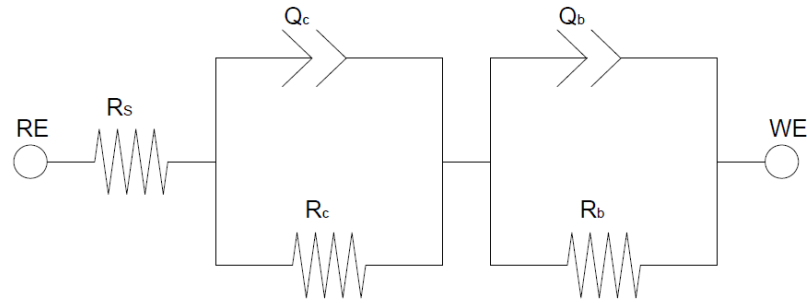
Teniendo en cuenta la literatura, se define la impedancia de un elemento de fase constante empleando la siguiente expresión:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q} \quad \text{Ecuación 7}$$

Siendo  $n$  un exponente de fase constante, que está relacionado con la desviación de un capacitor ideal, tomando valores entre 0 y 1. Así, la respuesta del sistema real se parece más a la ideal conforme el valor de  $n$  es más próximo a la unidad, indicando que la superficie es más homogénea [144]. Si  $n=1$ , representa una capacitancia ( $Q=C$ ), si  $n=0$  representa una resistencia ( $1/Q=R$ ) y si  $n=0,5$  representa una impedancia de Warburg ( $1/Q=W$ ). En este trabajo, el valor de  $n$ , presentó valores cercanos a la unidad en la mayoría de los casos, implicando un comportamiento cercano al ideal [145][147].



**Figura 75.** Circuito equivalente empleado para el sustrato de acero inoxidable 316L. Elaborado por autor.



**Figura 76.** Circuito equivalente empleado para los recubrimientos monocapas y multicapas de acero inoxidable con y sin plata. Elaborado por autor.

En la Tabla 19 se presentan los parámetros obtenidos a partir de la simulación con los circuitos equivalentes presentados en las Figuras 75 y 76, para un tiempo de inmersión de 168 horas. A partir de los resultados obtenidos se calculó el valor de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) a partir de la suma de  $R_c + R_b + R_s$ . En cuanto a los valores de  $n$  en cada uno de los  $Q_c$  para los recubrimientos, presentó valores cercanos a la unidad en la gran mayoría de muestras, presentando valores entre 0.8 y 0.9, indicando un comportamiento cercano a un capacitor ideal, asociados a una superficie más homogénea, con algunas imperfecciones, indicando además que las propiedades dieléctricas de la capa pasiva frente a la acción de los fenómenos de corrosión se conservan constantes. De igual manera, este resultado puede atribuirse a una baja difusión de las especies activas a través del recubrimiento. En cuanto a los valores de  $m$  correspondientes a la constante  $Q_b$ , se presentaron valores cercanos a 1, indicando que se presenta un fenómeno de pasivación en la interfase recubrimiento-sustrato, que puede ser atribuido a las propiedades del sustrato de acero 316L. Respecto a los valores de  $R_p$ , se encontró que los recubrimientos monocapas de acero inoxidable depositados en atmósfera inerte y los depositados en atmósfera reactiva sin plata, presentaron un valor cercano al presentado por el sustrato, mientras que los recubrimientos dopados con plata presentaron valores inferiores. La reducción en la resistencia a la polarización al adicionar plata a los recubrimientos puede atribuirse a que las

nanopartículas de plata pueden conferir mayor electroactividad al recubrimiento, al actuar como sitios activos para que ocurran las reacciones de disolución [25]. Este comportamiento de reducción de la resistencia a la polarización presentado al adicionar ciertos contenidos de plata a los recubrimientos también ha sido reportado por otros investigadores en recubrimientos de Zr-CN-Ag[83]. En cuanto a los recubrimientos multicapas depositados sin contenido de plata, presentaron un valor de  $R_p$  superior al sustrato y a los demás recubrimientos dopados con plata. El mayor valor de  $R_p$  es un indicador que en este tipo de recubrimientos se presenta un impedimento en el intercambio iónico entre el electrolito y el material, asociado posiblemente a la formación y crecimiento de una película pasiva en la superficie del material lo cual induce el bloqueo de la transferencia de carga, además del efecto que tienen las interfases de este tipo de recubrimientos al impedir que el electrolito se difunda rápidamente hasta la superficie del sustrato, incrementando la resistencia a la corrosión.

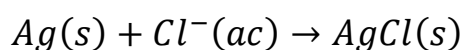
Con respecto a la capacitancia  $C_c$  relacionada con las propiedades de la superficie del recubrimiento, se evidenció un incremento al adicionar plata a los recubrimientos monocapas tanto en atmósfera inerte como en atmósfera reactiva, indicando una reducción del espesor de la película interna. Estos resultados pueden asociarse a un aumento en el área superficial efectiva [144][148] y un aumento de los sitios de reacción activos [149]. Por otro parte, el mejor comportamiento fue presentado por los recubrimientos multicapas sin plata los cuales presentaron los menores valores de  $C_c$  en comparación con los demás recubrimientos depositados. Algunos investigadores han planteado que bajos valores de  $C_c$  y altos valores de  $R_p$  son indicadores de una superficie con buenas propiedades frente a la corrosión debido a que la película pasiva formada en la superficie es más protectora [142][144][150]. Por consiguiente, se puede corroborar una vez más que el mejor comportamiento electroquímico es presentado por los recubrimientos multicapas sin plata, debido a que confieren mayor protección al sustrato frente al medio corrosivo empleado.

**Tabla 19.** Parámetros obtenidos por medio de EIS para recubrimientos monocapa y multicapa de acero inoxidable con y sin plata vs sustrato 316L.

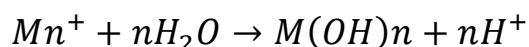
Muestra	Rs ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rc ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Rb ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Cc ( $\text{S} \cdot \text{s}^a / \text{cm}^2$ )	n	Cb ( $\text{S} \cdot \text{s}^a / \text{cm}^2$ )	m	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
Ar0Ag	31,03	3,16E+04	2,73E+06	4,80E-05	0,9	2,59E-05	0,9	2,76E+06
Ar1Ag	27,46	4,05E+04	2,09E+05	9,04E-05	0,9	7,45E-05	0,9	2,49E+05
Ar2Ag	22,34	2,49E+04	1,16E+05	5,15E-05	0,9	1,08E-04	0,9	1,41E+05
Ar3Ag	31,44	2,99E+05	1,09E+05	8,71E-05	1,0	4,45E-05	0,9	4,08E+05
Ar4Ag	33,73	3,66E+04	1,27E+06	4,47E-05	0,9	3,08E-05	0,9	1,31E+06
ArN0Ag	26,95	7,99E+03	1,18E+06	1,48E-05	0,9	1,31E-05	0,7	1,19E+06
ArN1Ag	25,54	3,38E+04	8,51E+05	1,40E-05	0,9	2,03E-05	0,9	8,85E+05
ArN2Ag	19,85	5,26E+05	3,74E+04	4,31E-05	0,9	6,39E-05	0,9	5,63E+05
ArN3Ag	21,79	1,90E+04	1,97E+05	6,35E-05	0,9	8,49E-05	0,9	2,16E+05
ArN4Ag	23,58	2,16E+05	3,04E+04	9,13E-05	0,8	1,28E-04	0,8	2,46E+05
M0	25,50	6,50E+04	6,26E+06	8,77E-06	0,9	8,32E-06	0,6	6,32E+06
M1	30,67	2,53E+05	6,13E+04	9,59E-05	0,9	5,67E-05	0,9	3,14E+05
M2	26,28	2,46E+04	2,62E+05	5,17E-05	0,9	5,90E-05	0,9	2,87E+05
M3	22,23	5,15E+05	3,05E+04	4,32E-05	0,9	7,06E-05	0,9	5,46E+05
M4	29,32	1,21E+06	6,27E+04	4,68E-04	0,9	4,16E-05	0,9	1,27E+06
Sustrato 316L	30,09	-	3,59E+06	-	-	2,68E-05	0,9	3,59E+06

### 3.5.3. Mecanismos de corrosión

Para describir los mecanismos de corrosión, se debe tener en cuenta en primer lugar que la reacción de corrosión ocurrirá principalmente en el recubrimiento de acero inoxidable y en el sustrato, mas no con la plata, debido a que los aniones presentes en el electrolito son cloruros y lactato, y la energía libre de Gibbs de una posible reacción de estos cloruros con la plata es positiva ( $\Delta G = +40,98 \text{kJ}$ ), indicando que dicha reacción no ocurrirá de forma espontánea. Una posible reacción de plata metálica (sólida) con iones cloruro del electrolito empleado (Solución de Ringer) sería:



Así, el proceso de corrosión está relacionado con las reacciones redox que se presentan entre los aniones y los iones metálicos del recubrimiento y el sustrato, por ejemplo, el Fe, el Ni y el Cr, las cuales se ven más favorecidas termodinámicamente. La solución de Ringer empleada como electrolito contiene iones cloruros y lactatos, ocasionando que iones metálicos  $Mn^+$  (Fe, Cr o Ni) del sustrato, así como también del recubrimiento y además los iones plata ( $Ag^+$ ) reaccionen con los iones  $(OH)^-$  del agua de la disolución dando lugar a hidróxidos de la forma:



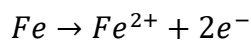
Por otra parte, la ionización de la plata indicaría que presenta un buen comportamiento antibacterial, teniendo en cuenta que si se encuentra en esto metálico no habrá actividad biológica. La reacción de los compuestos metálicos es posible siempre y cuando estos estén en forma de cationes (estado ionizado)[141]. Las posibles reacciones que se llevan a cabo en presencia de aniones son las correspondientes a la ionización de sales en presencia de agua:

1.  $NaCl + H_2O \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$
2.  $CaCl_2 + H_2O \rightarrow Ca^{+2} + 2Cl^- + H_2O$
3.  $C_3H_5O_2Na + H_2O \rightarrow Na^+ + C_3H_5O_2^- + H_2O$
4.  $KCl + H_2O \rightarrow K^+ + Cl^- + H_2O$

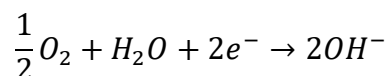
En cuanto al fenómeno de corrosión localizada o por picaduras identificado por medio de las imágenes de SEM realizadas a las muestras ensayadas por medio de polarización potenciodinámica (Figuras 58, 60 y 62), se encuentra relacionado inicialmente a un potencial de picado y un tiempo para que se inicie la picadura. El inicio de la picadura está asociado generalmente a la presencia de defectos en la película pasiva, por ejemplo, grietas, poros o fisuras que atraviesan la capa de óxido pasiva y llegan a la superficie del material. En el caso de la presente investigación, tanto recubrimiento como sustrato consistieron en acero inoxidable,



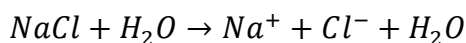
el cual es caracterizado por la presencia de una película pasiva en la superficie. Sin embargo, los aceros inoxidable austeníticos se caracterizan por ser propensos a la corrosión localizada o corrosión por picado. Teniendo en cuenta que el electrolito empleado contiene cloruro, se promueve la corrosión por picado, debido a que se desarrolla un potencial crítico de picaduras que es suficiente para desplazar el oxígeno de la capa protectora de óxido que se forma en este tipo de materiales. De esta manera, los iones  $\text{Cl}^-$  debilitan la película pasiva de la superficie y penetran a través de la capa del producto de corrosión, formando así un producto de corrosión soluble. El primer paso para la generación de picaduras está asociado a la formación de sitios anódicos que causan destrucción de la capa pasiva protectora de la superficie del metal. La reacción anódica comienza en la superficie metálica expuesta al electrolito. La superficie pasivada alrededor actúa como cátodo. La reacción anódica, donde ocurre la disolución del hierro, que es el elemento en mayor cantidad en estos materiales, está dada de la siguiente manera:



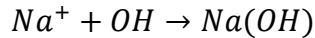
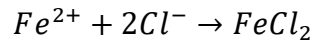
Los electrones generados en el ánodo fluyen hacia el cátodo (superficie pasivada) y generan la reacción catódica:



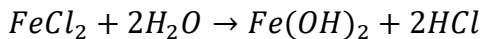
La disolución continua del metal da como resultado que el electrolito que se encuentra en el picado gane carga positiva, mientras que el electrolito que rodea el picado se cargue negativamente. Asumiendo que las sales, como el NaCl del electrolito, se encuentran disociadas por ionización en presencia de agua:



Se generan las siguientes reacciones



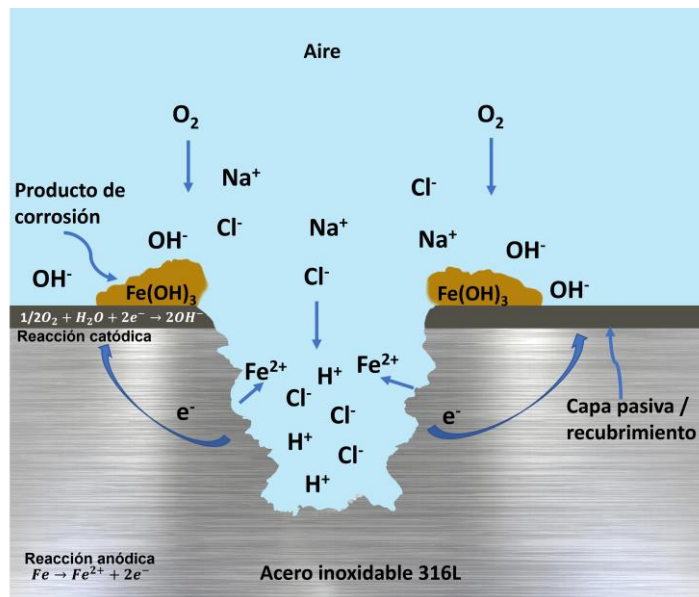
Finalmente, la neutralización de las cargas está dada por los iones negativos. Las cargas positivas también se mantienen neutralizadas por los iones hidroxilo ( $OH^{-}$ ) a través del proceso de hidrólisis. De esta manera, el picado cargado positivamente atrae iones negativos de cloro, lo que incrementa la acidez del electrolito.



Los cloruros producto de la disociación del ácido clorhídrico, vuelven a la semicelda aniónica y reinician el proceso. La repasivación es evitada por la presencia de iones de hidrógeno y contenido de cloruro. La velocidad de migración del ion cloruro aumenta con la velocidad de disolución en el ánodo. Estos procesos continúan hasta el punto de perforación del metal. Este es un proceso autocatalítico que avanza con el tiempo y conduce a una mayor disolución del metal [151][137][141]. En cuanto a los elementos de aleación que componen el acero inoxidable austenítico y los recubrimientos depositados de acero inoxidable, se conoce que el molibdeno beneficia la protección frente al fenómeno de corrosión por picado, debido a que las sales de cloruro de molibdeno que se pueden formar tienen baja solubilidad en medio acuoso, mientras que las sales de cloruros de cromo y de hierro son solubles. La formación de cloruros estables puede reducir la concentración de iones libres de cloruro dentro del picado para que haya fenómeno de repasivación [8]. Adicionalmente es importante resaltar que el empleo de nitrógeno en los recubrimientos depositados puede contribuir al mejoramiento de la resistencia al picado. El nitrógeno en los recubrimientos puede estabilizar la película de óxido superficial contra el ion cloruro y la disolución anódica dentro del picado puede inhibirse por un proceso de neutralización de los iones de  $Cl^{-}$  con

iones de  $NH_4^+$  en el inicio del picado. Adicionalmente, el ion nitrato formado puede reaccionar con iones de hierro inhibiendo el proceso de corrosión por picadura en ambientes como los asociados a fluidos biológicos simulados [5] [152].

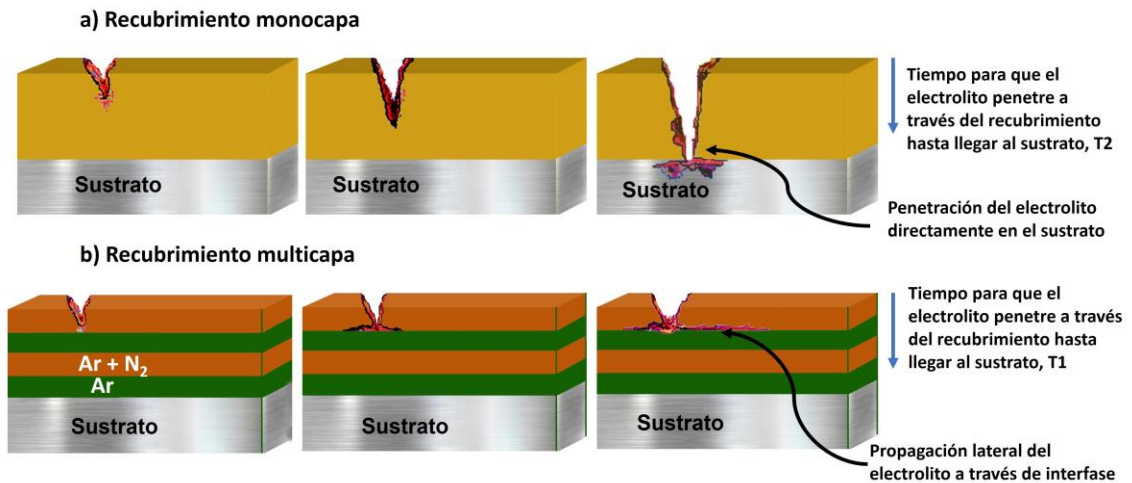
En la Figura 77 se presenta un esquema del mecanismo asociado a la corrosión localizada o por picaduras de un acero inoxidable en un medio que contiene sales de NaCl.



**Figura 77.** Esquema del proceso de corrosión por picado en un acero inoxidable. Elaborado por autor.

Por otra parte, la eficacia de la protección frente a la corrosión del sustrato con los recubrimientos multicapas frente a los recubrimientos monocapas, se puede atribuir a la disolución selectiva de varias capas que componen la multicapa, las cuales están compuestas por capas alternas con distinta composición, una capa depositada en atmósfera inerte (Ar) y otra depositada en atmósfera reactiva (Ar + N<sub>2</sub>), las cuales dan como resultado mejor protección contra la corrosión que el recubrimiento monocapa de aproximadamente el mismo espesor. Cuando el recubrimiento multicapa, entra en contacto con el electrolito, la capa superior se expone de manera directa y se corroe inicialmente. Las siguientes se mantienen protegidas hasta que ocurre la ruptura de la capa superior. Como se observa en la Figura 78b, el agente corrosivo penetra en las capas inferiores y el producto de

corrosión se esparce lateralmente en la interfase. Al romperse esta capa, la capa inmediatamente inferior queda expuesta al medio corrosivo, proceso que se repite capa tras capa. De esta manera, la trayectoria que debe tomar el electrolito se bloquea o expande, por lo tanto, a mayor número de capas en la multicapa, el electrolito tardará más en penetrar a través de todas las capas y llegar hasta el sustrato. Mientras tanto, en los recubrimientos monocapas el proceso corrosivo se da de forma continua hasta llegar al sustrato (Figura 78a). En consecuencia, en los recubrimientos multicapas la disminución de la tasa de corrosión, se puede atribuir a las interfases que separan las capas, las cuales retardan el paso del electrolito hasta llegar al sustrato, debido a que el electrolito tiende a extenderse lateralmente capa tras capa y no se difunde directamente como ocurre en el recubrimiento monocapa, por lo cual se requiere de un mayor tiempo para alcanzar el sustrato en el recubrimiento multicapa ( $T_1$ ) con respecto al recubrimiento monocapa ( $T_2$ ).



**Figura 78.** Representación esquemática del proceso de corrosión en recubrimientos: a) monocapas; b) multicapas. Elaborado por autor.

# Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones

## Conclusiones

- Se depositaron recubrimientos de acero inoxidable a partir de un blanco de acero inoxidable austenítico 316L en forma de monocapas en atmosfera inerte (empleando Ar) y monocapas en atmosfera reactiva (empleando Ar + N<sub>2</sub>), así como también recubrimientos en forma de multicapas compuestas por capas intercaladas depositadas en atmósfera inerte y reactiva. Se evidenció que la composición química de los recubrimientos fue similar a la presentada por el blanco empleado. Al dopar el blanco con diferente número de insertos de plata (1, 2, 3 y 4 insertos) se obtuvieron recubrimientos de acero inoxidable en forma de monocapas (en atmosfera inerte y reactiva) y multicapas con distintos contenidos de plata. El contenido de plata en los recubrimientos se incrementó principalmente cuando se emplearon más de 3 insertos de este elemento.
- En los recubrimientos depositados en atmosfera inerte se identificaron fases asociadas a la estructura cristalina BCC, mientras que en los recubrimientos depositados en atmosfera reactiva la estructura fue FCC asociada a austenita expandida a causa de la incorporación de nitrógeno en la red. En los recubrimientos multicapas se presentó la estructura BCC y FCC. Con el incremento del contenido de plata, los recubrimientos presentaron una disminución de la cristalinidad y un paso de morfología columnar a una morfología más compacta.
- La incorporación de plata en los recubrimientos de acero inoxidable mejoró propiedades mecánicas como la dureza hasta alcanzar valores de 13GPa en los recubrimientos monocapas depositados en atmosfera reactiva, sin

embargo, propiedades como la resistencia al desgaste se vieron afectadas, excepto para el caso de las multicapas de acero inoxidable, donde la tasa de desgaste disminuyó con el incremento en el contenido de plata. En todos los recubrimientos tanto monocapas como multicapas se obtuvieron menores valores de tasa de desgaste, en comparación con el sustrato, evidenciando la mejora en el comportamiento tribológico al emplear este tipo de materiales. En cuanto a la adherencia, los recubrimientos presentaron una buena adherencia al sustrato, siendo el mejor comportamiento el presentado por las multicapas, las cuales a todos los contenidos de plata no presentaron evidencias de delaminación del recubrimiento.

- La resistencia a la corrosión fue mejorada al depositar recubrimientos de acero inoxidable tanto monocapas depositadas en atmósfera inerte y en atmósfera reactiva, como forma de multicapas, todos en ausencia de plata mostrando un amplio rango de zona pasiva y una mejor resistencia a la polarización que el sustrato. Al incorporar plata, la resistencia a la corrosión se vio disminuida, siendo más notorio este comportamiento cuando los contenidos de plata son más altos, lo cual fue evidenciado por la ausencia de un comportamiento pasivo de los recubrimientos frente al medio empleado y la generación de fenómenos de corrosión localizada (picado). Al igual que en las propiedades mecánicas, el mejor comportamiento frente a fenómenos corrosivos fue presentado por los recubrimientos multicapas, en este caso sin la incorporación de plata.

## Recomendaciones

- De acuerdo con los resultados obtenidos, se considera importante tener en cuenta en futuros trabajos emplear plata no por medio del dopaje del blanco de acero inoxidable por medio de insertos, sino por medio de un sistema co-sputtering donde se emplee un blanco de plata y un blanco de acero inoxidable por separado con el fin de garantizar las condiciones de potencia adecuadas aplicadas a cada uno de ellos, que permitan obtener contenidos

de plata intermedios entre los obtenidos en el presente trabajo y de esta forma evaluar con más precisión el efecto de la incorporación de plata en las propiedades tribológicas y electroquímicas de estos recubrimientos de acero inoxidable.

- Adicionalmente es indispensable realizar pruebas que no fueron realizadas en la presente investigación, que permitan establecer el comportamiento antibacterial de los recubrimientos de acero inoxidable depositados con plata y de esta forma evaluar la posibilidad de emplear estos materiales en aplicaciones biomédicas.

# Anexos

## Anexo 1. Producción científica

### Artículos publicados

**“A Microstructural and Wear Resistance Study of Stainless Steel-Ag Coatings Produced through Magnetron Sputtering”**. En: *Coatings*, ISSN: 2079-6412 ed: Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI) v.8 fasc.11 p.1 - 12 , 2018, DOI: 10.3390/coatings8110381.

### Participación en congresos internacionales

- Ponente en: 45th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) – 2018. San Diego, CA.  
Poster: **Corrosion Resistance of Stainless Steel Coatings With and Without Silver Deposited by Sputtering**
- Ponente en: XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum - 2018. Quintana Roo - México.  
Poster 1: **Tribological properties of stainless steel coatings with silver deposited by sputtering**  
Poster 2: **Corrosion behavior of stainless steel multilayers with silver deposited by Sputtering**  
Poster 3: **Nanostructured coatings of BCC and FCC stainless steels deposited by sputtering**



Poster 4: **Wear Resistance of BCC and FCC stainless steel multilayer deposited by sputtering**

- Ponente en: XXVII International Materials Research Congress – 2018. Cancún - México.

Ponencia: **Wear resistance of stainless steel coatings deposited via sputtering**

**Pasantías realizadas:**

- Pasantía de investigación: Centro de Ciencias Tecnológicas, de la Universidad del Estado de Santa Catarina, Joinville, Brasil. Agosto 2016 - diciembre 2016.
- Pasantía de investigación: Instituto de Investigaciones en Materiales - UNAM - México Julio 2018 - noviembre 2018.

## Referencias

- [1] F. V. Anghelina, D. N. Ungureanu, V. Bratu, I. N. Popescu, and C. O. Rusanescu, "Fine structure analysis of biocompatible ceramic materials based hydroxyapatite and metallic biomaterials 316L," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 285, no. PARTA, pp. 65–71, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.06.102.
- [2] L. Wang *et al.*, "Surface modification of biomedical AISI 316L stainless steel with zirconium carbonitride coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 340, pp. 113–119, Jun. 2015, Accessed: Jun. 05, 2015. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321500522X>.
- [3] D. Gopi, S. Ramya, D. Rajeswari, and L. Kavitha, "Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 107, pp. 130–136, 2013, doi: 10.1016/j.colsurfb.2013.01.065.
- [4] A. P. López, C. P. G. García, P. J. A. Mejía, and M. E. M. Fernández, "Estudio in vitro de la citotoxicidad y genotoxicidad de los productos liberados del acero inoxidable 316L con recubrimientos cerámicos bioactivos," *Iatreia*, vol. 20, no. 1, pp. 12–20, 2007, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [5] D. Kuroda, S. Hiromoto, T. Hanawa, and Y. Katada, "Corrosion Behavior of Nickel-Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel in Simulated Biological Environments.," *Mater. Trans.*, vol. 43, no. 12, pp. 3100–3104, 2002, doi: 10.2320/matertrans.43.3100.
- [6] a Parsapour, M. H. Fathi, M. Salehi, a Saatchi, and M. Mehdikhani, "The Effect of Surface Treatment on Corrosion behavior of Surgical 316L Stainless Steel Implant," *Int. J. Iron Steel Soc. Iran*, vol. 28, no. 2, pp. 125–131, 2007.

- [7] S. Kannan, a. Balamurugan, and S. Rajeswari, "Hydroxyapatite coatings on sulfuric acid treated type 316L SS and its electrochemical behaviour in Ringer's solution," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 16–17, pp. 2382–2389, 2003, doi: 10.1016/S0167-577X(02)01239-9.
- [8] A. Parsapour, S. N. Khorasani, and M. H. Fathi, "Effect of Surface Treatment and Metallic Coating on Corrosion Behavior and Biocompatibility of Surgical 316L Stainless Steel Implant," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 2, pp. 125–131, 2012, doi: 10.1016/S1005-0302(12)60032-2.
- [9] A. Bourjot, M. Foos, and C. Frantz, "Basic properties of sputtered 310 stainless steel-nitrogen coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 43–44, no. PART 1, pp. 533–542, 1990, doi: 10.1016/0257-8972(90)90104-K.
- [10] A. Darbeida, A. Saker, A. Billard, and J. Von Stebut, "Optimization of the surface mechanical strength of AISI 31 6L physically vapour deposited nitrogen-doped coatings on AISI 31 6L substrates," vol. 60, pp. 434–440, 1993.
- [11] J. Schneider, C. Rebholz, A. Voevodin, a Leyland, and a Matthews, "Deposition and characterization of nitrogen containing stainless steel coatings prepared by reactive magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 47, no. 9, pp. 1077–1080, 1996, doi: 10.1016/0042-207X(96)00143-1.
- [12] S. R. Kappaganthu and Y. Sun, "Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 59–63, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.047.
- [13] S. R. Kappaganthu and Y. Sun, "Studies of structure and morphology of sputter-deposited stainless steel-nitrogen films," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, no. 4, pp. 737–744, 2005, doi: 10.1007/s00339-004-3144-6.
- [14] K. L. Dahm, A. J. Betts, and P. A. Dearnley, "Chemical structure and corrosion behaviour of S phase coatings," *Surf. Eng.*, vol. 26, no. 4, pp. 271–276, 2010, doi: 10.1179/026708410X12550773057947.
- [15] Y. Sun and S. R. Kappaganthu, "Effect of Nitrogen Doping on Sliding Wear

- Behaviour of Stainless Steel Effect of nitrogen doping on sliding wear behaviour of stainless steel coatings,” no. January 2004, 2004, doi: 10.1007/s11249-004-8092-y.
- [16] F. I. Alresheedi and J. E. Krzanowski, “Structure and morphology of stainless steel coatings sputter-deposited in a nitrogen/argon atmosphere,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 314, pp. 105–112, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.09.063.
- [17] J. Baranowska, S. Fryska, J. Przekop, and T. Suszko, “The properties of hard coating composed of S-phase obtained by PVD method,” vol. 33, no. 4, 2009.
- [18] S. Calderon Velasco, A. Cavaleiro, and S. Carvalho, “Functional properties of ceramic-Ag nanocomposite coatings produced by magnetron sputtering,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 158–191, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.005.
- [19] N. K. Manninen, F. Ribeiro, A. Escudeiro, T. Polcar, S. Carvalho, and A. Cavaleiro, “Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 440–446, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.048.
- [20] A. Taglietti *et al.*, “Antibiofilm activity of a monolayer of silver nanoparticles anchored to an amino-silanized glass surface,” *Biomaterials*, vol. 35, no. 6, pp. 1779–1788, 2014, doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.11.047.
- [21] P. J. Kelly *et al.*, “Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1606–1610, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.029.
- [22] J. C. Sánchez-López *et al.*, “Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag-TiCN bioactive coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2192–2198, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.059.
- [23] I. Ferreri, V. Lopes, S. Calderon V., C. J. Tavares, A. Cavaleiro, and S. Carvalho, “Study of the effect of the silver content on the structural and mechanical behavior of Ag-ZrCN coatings for orthopedic prostheses,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 42, pp. 782–790, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.06.007.

- [24] C. Dang, J. Li, Y. Wang, Y. Yang, Y. Wang, and J. Chen, "Influence of Ag contents on structure and tribological properties of TiSiN-Ag nanocomposite coatings on Ti-6Al-4V," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 394, pp. 613–624, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.10.126.
- [25] A. M. Echavarría, J. A. Calderón, and G. Gilberto Bejarano, "Characterization of the structure and electrochemical behavior of Ag-TaN nanostructured composite coating for biomedical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 345, no. September 2017, pp. 1–12, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.012.
- [26] J.R.Davis, "Alloy Digest Sourcebook: Stainless Steels," *Mater. Park. OH ASM Int.*, 2000.
- [27] M. Mcguire, "Austenitic Stainless Steels," *Stainl. Steels Des. Eng.*, pp. 69–78, 2008, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00081-4>.
- [28] R. a. Antunes, a. C. D. Rodas, N. B. Lima, O. Z. Higa, and I. Costa, "Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2074–2081, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.101.
- [29] T. Schmitz *et al.*, "Physical and chemical characterization of Ag-doped Ti coatings produced by magnetron sputtering of modular targets," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 44, pp. 126–131, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.08.024.
- [30] J. S. Möhler, W. Sim, M. A. T. Blaskovich, M. A. Cooper, and Z. M. Ziora, "Silver bullets: A new lustre on an old antimicrobial agent," *Biotechnol. Adv.*, no. 2017, p. #pagerange#, 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.05.004.
- [31] J. C. Martínez-espínosa, N. Amtanus-chequer, L. Funes-, J. L. González-solís, and P. P. Anda, "Síntesis y aplicación de materiales nanoestructurados para el estudio de muestras biológicas por métodos espectroscópicos," vol. 7, no. 87, 2012.
- [32] D. Campoccia, L. Montanaro, and C. R. Arciola, "A review of the biomaterials technologies for infection-resistant surfaces," *Biomaterials*, vol. 34, no. 34, pp. 8533–8554, 2013, doi: 10.1016/j.biomaterials.2013.07.089.

- [33] A. Ávalos, A. Haza, and P. Morales, "Nanopartículas de plata: aplicaciones y riesgos tóxicos para la salud humana y el medio ambiente," *Rev. Complut. Ciencias Vet.*, vol. 7, no. 2, pp. 1–23, 2013, doi: 10.5209/rev\_RCCV.2013.v7.n2.43408.
- [34] W. R. Fordham *et al.*, "Silver as a Bactericidal Coating for Biomedical Implants," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 253, pp. 52–57, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.013.
- [35] K. Wasa, I. Kanno, and H. Kotera, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition*. 2012.
- [36] S. D. E. Materiales, "Corriente Crítica y Mecanismos de Disipación en Películas y Superredes de Superconductores de Alta T<sub>c</sub>," 1995.
- [37] J. M. Albella, *Láminas Delgadas y Recubrimientos: Preparación y Propiedades y Aplicaciones*. 2003.
- [38] Z. Liu, G. Wang, and W. Gao, "Properties of 310S stainless steel coatings produced by unbalanced magnetron sputter deposition," *Mater. Charact.*, vol. 54, no. 4–5, pp. 466–472, 2005, doi: 10.1016/j.matchar.2005.02.001.
- [39] T. Burakowski and T. Wierzchoń, "Surface engineering of metals : principles, equipment, technologies," *CRC Ser. Mater. Sci. Technol.*, p. 592 p., 1999.
- [40] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. 2010.
- [41] P. Jurči and I. Dlouhý, "Coating of Cr-V ledeburitic steel with CrN containing a small addition of Ag," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 24, pp. 10581–10589, 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.054.
- [42] S. I. Shah, G. H. Jaffari, E. Yassitepe, and B. Ali, "Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2010.
- [43] M. Z. Ibrahim, A. A. D. Sarhan, F. Yusuf, and M. Hamdi, "Biomedical materials and techniques to improve the tribological, mechanical and biomedical properties of orthopedic implants – A review article," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 714. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.04.231.

- [44] D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, M. M. Sanders, J. M. Schakenraad, and J. R. Van Horn, "Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy," *Biomaterials*, vol. 18, no. 16, 1997, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00041-0.
- [45] J. C. Wataha, P. E. Lockwood, and A. Schedle, "Effect of silver, copper, mercury, and nickel ions on cellular proliferation during extended, low-dose exposures," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 52, no. 2, 2000, doi: 10.1002/1097-4636(200011)52:2<360::AID-JBM16>3.0.CO;2-B.
- [46] G. D. López, "Biodeterioration and corrosion of metallic implants and prostheses," *Medicina*, vol. 53, no. 3. 1993.
- [47] M. Díaz, P. Sevilla, A. M. Galán, G. Escolar, E. Engel, and F. J. Gil, "Evaluation of ion release, cytotoxicity, and platelet adhesion of electrochemical anodized 316 L stainless steel cardiovascular stents," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 87, no. 2, 2008, doi: 10.1002/jbm.b.31144.
- [48] S. Virtanen, I. Milošev, E. Gomez-Barrena, R. Trebše, J. Salo, and Y. T. Konttinen, "Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions," *Acta Biomaterialia*, vol. 4, no. 3. 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.12.003.
- [49] S. E. Rodil, "Modificación Superficial De Biomateriales Metálicos," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 29, no. 2, pp. 67–83, 2009, [Online]. Available: <http://www.rlmm.org/ojs/index.php/rlmm/article/view/1>.
- [50] A. M. Kandahari, X. Yang, K. A. Laroche, A. S. Dighe, D. Pan, and Q. Cui, "A review of UHMWPE wear-induced osteolysis: The role for early detection of the immune response," *Bone Research*, vol. 4. 2016, doi: 10.1038/boneres.2016.14.
- [51] M. Roy, G. A. Fielding, H. Beyenal, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, "Mechanical, in vitro antimicrobial, and biological properties of plasma-sprayed silver-doped hydroxyapatite coating," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 3, 2012, doi: 10.1021/am201610q.
- [52] X. Zhang, X. Huang, Y. Ma, N. Lin, A. Fan, and B. Tang, "Bactericidal behavior of Cu-containing stainless steel surfaces," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 24,

- 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.06.074.
- [53] P. S. M. Dunlop, C. P. Sheeran, J. A. Byrne, M. A. S. McMahon, M. A. Boyle, and K. G. McGuigan, "Inactivation of clinically relevant pathogens by photocatalytic coatings," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.004.
- [54] D. D. Kumar and G. S. Kaliaraj, "Multifunctional zirconium nitride / copper multilayer coatings on medical grade 316L SS and titanium substrates for biomedical applications," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 77, no. September 2017, pp. 106–115, 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2017.09.007.
- [55] A. Saker, C. Leroy, H. Michel, and C. Frantz, "Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 140, no. C, pp. 702–708, 1991, doi: 10.1016/0921-5093(91)90500-M.
- [56] M. J. Godbole, A. J. Pedraza, J. W. Park, and G. Geesey, "The crystal structures of stainless steel films sputter-deposited on austenitic stainless steel substrates," *Scr. Metall. Mater. States*, vol. 28, no. 10, 1993.
- [57] X. Zhang, A. Misra, R. K. Schulze, C. J. Wetteland, H. Wang, and M. Nastasi, "Critical factors that determine face-centered cubic to body-centered cubic phase transformation in sputter-deposited austenitic stainless steel films," *J. Mater. Res.*, vol. 19, no. 6, pp. 1696–1702, 2004, doi: 10.1557/JMR.2004.0215.
- [58] X. Zhang, O. Anderoglu, R. G. Hoagland, and a. Misra, "Nanoscale growth twins in sputtered metal films," *Jom*, vol. 60, no. 9, pp. 75–78, 2008, doi: 10.1007/s11837-008-0123-y.
- [59] X. Zhang *et al.*, "Nanoscale-twinning-induced strengthening in austenitic stainless steel thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 7, pp. 1096–1098, 2004, doi: 10.1063/1.1647690.
- [60] X. Zhang *et al.*, "Enhanced hardening in Cu/330 stainless steel multilayers by nanoscale twinning," *Acta Mater.*, vol. 52, no. 4, pp. 995–1002, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.10.033.
- [61] S. R. Kappaganthu and Y. Sun, "Formation of an MN-type cubic nitride phase



- in reactively sputtered stainless steel-nitrogen films,” *J. Cryst. Growth*, vol. 267, no. 1–2, pp. 385–393, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2004.03.066.
- [62] C. Borri, S. Caporali, F. Borgioli, and E. Galvanetto, “Nitrogen Rich Stainless Steel Coatings Obtained by RF Sputtering Process,” no. Ciwc, p. 6157, 2019, doi: 10.3390/ciwc2019-06157.
- [63] N. S. Cheruvu, R. Wei, M. R. Govindaraju, and D. W. Gandy, “Microstructure and oxidation resistance of nanocrystalline 304 SS-Al coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 6–7, pp. 751–755, 2009, doi: 10.1016/j.surfcoat.2009.09.066.
- [64] N. S. Cheruvu, R. Wei, and D. W. Gandy, “Influence of thermal exposure on the stability of metastable microstructures of sputter deposited nanocrystalline 304 and 310 stainless steel coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 5, pp. 1211–1219, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.10.035.
- [65] J. Baranowska and S. Fryska, “Characterisation of mechanical properties of S-phase coatings produced by magnetron sputtering deposition,” *Chem. List.*, vol. 105, no. 17, 2011.
- [66] J. Baranowska, S. Fryska, and T. Suszko, “The influence of temperature and nitrogen pressure on S-phase coatings deposition by reactive magnetron sputtering,” *Vacuum*, vol. 90, no. 1, pp. 160–164, 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.03.054.
- [67] S. Fryska and J. Baranowska, “The pressure influence on the properties of S-phase coatings deposited by reactive magnetron sputtering,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 123, no. 5, pp. 854–857, 2013, doi: 10.12693/APhysPolA.123.854.
- [68] S. Fryska and J. Baranowska, “Microstructure of reactive magnetron sputtered S-phase coatings with a diffusion sub-layer,” *Vacuum*, vol. 142, pp. 72–80, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.05.011.
- [69] P. Gutier, A. Darbei, A. Billard, C. Frantz, and J. Von Stebut, “Tribological behaviour of N- or O-doped austenitic stainless-steel magnetron sputter-deposited coatings,” vol. 114, pp. 148–155, 1999.
- [70] K. Dahm and P. Dearnley, “On the nature, properties and wear response of

- s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 214, no. 4, pp. 181–198, 2000, doi: 10.1177/146442070021400401.
- [71] P. A. Dearnley, “Corrosion wear response of S phase coated 316L,” *Surf. Eng.*, vol. 18, no. 6, pp. 429–432, 2002, doi: 10.1179/026708402225006277.
- [72] P. A. Dearnley and G. Aldrich-Smith, “Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels,” *Wear*, vol. 256, no. 5, pp. 491–499, 2004, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00559-3.
- [73] D. Formosa, X. Li, R. Sammons, and H. Dong, “Development and characterisation of novel anti-bacterial S-phase based coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 644, no. October, pp. 71–81, 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.10.054.
- [74] J. C. Sánchez-López *et al.*, “Influence of silver content on the tribomechanical behavior on Ag-TiCN bioactive coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2192–2198, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.059.
- [75] V. S. Dhandapani *et al.*, “Effect of Ag content on the microstructure, tribological and corrosion properties of amorphous carbon coatings on 316L SS,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 240, pp. 128–136, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.025.
- [76] L. Bai *et al.*, “Nanostructured titanium-silver coatings with good antibacterial activity and cytocompatibility fabricated by one-step magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, pp. 32–44, 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.07.064.
- [77] P. Ren *et al.*, “Toughness enhancement and tribochemistry of the Nb-Ag-N films actuated by solute Ag,” *Acta Mater.*, vol. 137, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.07.034.
- [78] J. S. Scholtz, J. Stryhalski, J. C. Sagás, A. A. C. Recco, M. Mezaroba, and L. C. Fontana, “Pulsed bias effect on roughness of TiO<sub>2</sub>:Nb films deposited by grid assisted magnetron sputtering,” *Appl. Adhes. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1186/s40563-015-0031-7.
- [79] H. Samir and V. Parra, “Recubrimientos funcionales de (Zr, Ag, Si) N y (Zr, Cu, Si) N producidos por la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo.”

- 2020.
- [80] L. Velasco Estrada, "Producción, Caracterización Microestructural y Estudio de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Nanoestructurados de Nb<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>N<sub>z</sub> Depositados con el Sistema de UBM.," p. 198, 2011.
- [81] M. Magda Torres, "Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas," 2010.
- [82] J. F. M. W. F. S. P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2005.
- [83] S. V Calderon, "Production and Characterization of ZrCN-Ag Coatings Deposited by Magnetron Sputtering," 2015.
- [84] ASTM, "Adhesives 1," *Astm*, pp. 1–13, 2015, doi: 10.1520/D0907-12A.2.
- [85] A. Technology, *Handbook of Adhesion Technology*. 2011.
- [86] P. Ducheyne, K. E. Healy, D. W. Grainger, D. W. Hutmacher, and C. J. Kirkpatrick, *Comprehensive biomaterials*. 2011.
- [87] A. J. Perry, "Scratch adhesion testing of hard coatings," *Thin Solid Films*, vol. 107, no. 2, pp. 167–180, 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90019-6.
- [88] L. J. O'Donnell, "Tribology Of 316l Austenitic Stainless Steel Carburized At Low Temperature," *Wear*, no. January, p. 120, 2010, [Online]. Available: [http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/ODonnell Lucas John.pdf?case1251912164](http://etd.ohiolink.edu/send-pdf.cgi/ODonnell_Lucas_John.pdf?case1251912164).
- [89] J. A. Salazar-Jiménez, "Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica)," *Rev. Tecnol. en Marcha*, vol. 28, no. 3, p. 127, 2015, doi: 10.18845/tm.v28i3.2417.
- [90] G. Ivonne and C. Gonz, "Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrO," 2013.
- [91] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *CORROSION AND CORROSION CONTROL*. 2008.
- [92] ISO, "ISO 10993-15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys," *61010-1 © Iec2001*, 2019.
- [93] M. J. Godbole, A. J. Pedraza, L. F. Allard, and G. Geesey, "Characterization

- of sputter-deposited 316L stainless steel films,” *J. Mater. Sci.*, vol. 27, no. 20, pp. 5585–5590, 1992, doi: 10.1007/BF00541627.
- [94] S. H. Elder, F. J. DiSalvo, L. Topor, and A. Navrotsky, “Thermodynamics of ternary nitride formation by ammonolysis: application to lithium molybdenum nitride (LiMoN<sub>2</sub>), sodium tungsten nitride (Na<sub>3</sub>WN<sub>3</sub>), and sodium tungsten oxide nitride (Na<sub>3</sub>WO<sub>3</sub>N),” *Chem. Mater.*, 1993, doi: 10.1021/cm00034a027.
- [95] A. Lippitz and T. Hübert, “XPS investigations of chromium nitride thin films,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 1-4 SPEC. ISS., pp. 250–253, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.091.
- [96] S. M. Aouadi, M. Debessai, and P. Filip, “Zirconium nitride/silver nanocomposite structures for biomedical applications,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 22, no. 3, p. 1134, 2004, doi: 10.1116/1.1752905.
- [97] A. Gies *et al.*, “Effect of silver co-sputtering on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films for lithium microbatteries,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 21, pp. 7271–7281, 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.12.165.
- [98] A. Siozios *et al.*, “Growth and annealing strategies to control the microstructure of AlN: Ag nanocomposite films for plasmonic applications,” *Surf. Coatings Technol.*, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.11.025.
- [99] J. A. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 1986, doi: 10.1116/1.573628.
- [100] T. Chen, L. Yu, H. Ju, Y. Geng, J. Xu, and S. Koyama, “Influence of Ag content on the microstructure, mechanical, and tribological properties of ZrN-Ag films,” *J. Nano Res.*, vol. 54, pp. 88–97, 2018, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.54.88.
- [101] Q. W. Ye *et al.*, “Electrochemical behavior of (Cr, W, Al, Ti, Si)N multilayer coating on nitrided AISI 316L steel in natural seawater,” vol. 46, no. April, pp. 22404–22418, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.323.
- [102] J. Wang *et al.*, “Detwinning mechanisms for growth twins in face-centered cubic metals,” *Acta Mater.*, vol. 58, no. 6, pp. 2262–2270, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.actamat.2009.12.013.

- [103] M. Calmunger, "Effect of Temperature on Mechanical Response of Austenitic Materials," no. December, p. 57, 2011.
- [104] Y. Zhao, I. C. Cheng, M. E. Kassner, and a. M. Hodge, "The effect of nanotwins on the corrosion behavior of copper," *Acta Mater.*, vol. 67, pp. 181–188, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2013.12.030.
- [105] P. Uttam, V. Kumar, K. H. Kim, and A. Deep, "Nanotwinning: Generation, properties, and application," *Mater. Des.*, vol. 192, p. 108752, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108752.
- [106] N. K. Manninen, F. Ribeiro, A. Escudeiro, T. Polcar, S. Carvalho, and A. Cavaleiro, "Influence of Ag content on mechanical and tribological behavior of DLC coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 232, pp. 440–446, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.05.048.
- [107] H. L. Huang, Y. Y. Chang, M. C. Lai, C. R. Lin, C. H. Lai, and T. M. Shieh, "Antibacterial TaN-Ag coatings on titanium dental implants," *Surf. Coatings Technol.*, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.07.096.
- [108] P. Basnyat *et al.*, "Mechanical and tribological properties of CrAlN-Ag self-lubricating films," *Surf. Coatings Technol.*, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.088.
- [109] S. M. Aouadi *et al.*, "Tribological investigation of zirconium nitride/silver nanocomposite structures," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 1, pp. 418–422, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.135>.
- [110] S. Xu *et al.*, "Morphology evolution of Ag alloyed WS<sub>2</sub> films and the significantly enhanced mechanical and tribological properties," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 238, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.074.
- [111] W. C. Lan, S. F. Ou, M. H. Lin, K. L. Ou, and M. Y. Tsai, "Development of silver-containing diamond-like carbon for biomedical applications. Part I: Microstructure characteristics, mechanical properties and antibacterial mechanisms," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.10.264.
- [112] H. L. Huang, Y. Y. Chang, J. C. Weng, Y. C. Chen, C. H. Lai, and T. M. Shieh, "Anti-bacterial performance of Zirconia coatings on Titanium implants," in *Thin*

- Solid Films*, 2013, vol. 528, doi: 10.1016/j.tsf.2012.07.143.
- [113] A. Leyland and A. Matthews, "On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour," *Wear*, vol. 246, no. 1–2, pp. 1–11, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
- [114] J. Buršik, V. Buršiková, P. Souček, L. Zábanský, and P. Vašina, "Characterization of Ta-B-C nanostructured hard coatings," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 175, no. 1, doi: 10.1088/1757-899X/175/1/012020.
- [115] P. Ren *et al.*, "Toughness enhancement and tribochemistry of the Nb-Ag-N films actuated by solute Ag," *Acta Mater.*, vol. 137, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2017.07.034.
- [116] D. W. Hoepfner, *Structural Integrity Considerations in Engineering Design*. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2011.
- [117] K. Holmberg and A. Matthews, *Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Elsevier Science, 2009.
- [118] B. Alemón, M. Flores, W. Ramírez, J. C. Huegel, and E. Broitman, "Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin," *Tribol. Int.*, vol. 81, no. 81, pp. 159–168, 2015, doi: 10.1016/j.triboint.2014.08.011.
- [119] E. Contreras, Y. Galindez, M. A. Rodas, G. Bejarano, and M. A. Gómez, "CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 332, no. July, pp. 214–222, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.086.
- [120] F. Pöhl, C. Harges, and W. Theisen, "Scratch behavior of soft metallic materials," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 390–403, 2016, doi: 10.3934/matersci.2016.2.390.
- [121] A. P. Tschiptschin, C. M. Garzon, and D. M. Lopez, "Scratch Resistance of High Nitrogen Austenitic Stainless Steels," *Tribol. Interface Eng. Ser.*, vol. 51, pp. 280–293, 2006, doi: 10.1016/S0167-8922(06)80051-9.

- [122] Organization Technical Barriers to Trade (TBT) Committee., "Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of," *ASTM Int.*, vol. 05, no. Reapproved 2015, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1520/C1624-05R15.Scope.
- [123] S. Fryska, J. Słowik, and J. Baranowska, "Structure and mechanical properties of chromium nitride/S-phase composite coatings deposited on 304 stainless steel," *Thin Solid Films*, vol. 676, pp. 144–150, 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.01.046.
- [124] S. J. Bull, "Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test," *Tribol. Int.*, vol. 30, no. 7, pp. 491–498, 1997, doi: 10.1016/S0301-679X(97)00012-1.
- [125] S. Kuiry, "Advanced Scratch Testing for Evaluation of Coatings," *Bruker*, pp. 1–36, 2012.
- [126] J. L. Mo and M. H. Zhu, "Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings," *Tribol. Int.*, vol. 42, no. 11–12, pp. 1758–1764, 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2009.04.026.
- [127] X. Yu, Y. Qin, C. B. Wang, Y. Q. Yang, and X. C. Ma, "Effects of nanocrystalline silver incorporation on sliding tribological properties of Ag-containing diamond-like carbon films in multi-ion beam assisted deposition," *Vacuum*, vol. 89, pp. 82–85, 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2011.11.007.
- [128] H. Ju *et al.*, "The influence of Ag contents on the microstructure, mechanical and tribological properties of ZrN-Ag films," *Vacuum*, 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.10.029.
- [129] F. Wu, L. Yu, H. Ju, I. Asempah, and J. Xu, "Structural, mechanical and tribological properties of NbCN-Ag nanocomposite films deposited by reactive magnetron sputtering," *Coatings*, vol. 8, no. 2, 2018, doi: 10.3390/coatings8020050.
- [130] Albano Cavaleiro and J. T. de Hosson, *Nanostructured Coatings*. 2006.
- [131] A. Gilewicz and B. Warcholinski, "Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings," *Tribol. Int.*, vol. 80, pp. 34–40, 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2014.06.012.

- [132] G. Rasool and M. M. Stack, "Wear maps for TiC composite based coatings deposited on 303 stainless steel," *Tribol. Int.*, vol. 74, pp. 93–102, 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2014.02.002.
- [133] D. Con, J. Manuel, and G. Bernal, "DIAMOND LIKE CARBON DIAMANTE Y CIRCONIA," pp. 1–136, 2019.
- [134] M. H. Fathi, M. Salehi, a. Saatchi, V. Mortazavi, and S. B. Moosavi, "In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants," *Dent. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 188–198, 2003, doi: 10.1016/S0109-5641(02)00029-5.
- [135] A. Ruden, "Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por magnetron sputtering reactivo DC," 2011.
- [136] W. Ye, Y. Li, and F. Wang, "The improvement of the corrosion resistance of 309 stainless steel in the transpassive region by nano-crystallization," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 4, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2008.08.073.
- [137] F. L. A. Vega, "Sintetizar y caracterizar de la resistencia a la corrosión de recubrimientos cerámicos de (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) producidos mediante la técnica sol-gel y depositados sobre las aleaciones de acero inoxidable AISI 316L y de titanio Ti6Al4V.," *Prog. Phys. Geogr.*, vol. 14, no. 7, p. 450, 2017, doi: 10.1177/0309133309346882.
- [138] C. Pan, L. Liu, Y. Li, and F. Wang, "Pitting corrosion of 304ss nanocrystalline thin film," *Corros. Sci.*, vol. 73, 2013, doi: 10.1016/j.corosci.2013.03.022.
- [139] Y. S. Song, J. H. Lee, K. H. Lee, and D. Y. Lee, "Corrosion properties of N-doped austenitic stainless steel films prepared by IBAD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 195, no. 2–3, pp. 227–233, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.06.024.
- [140] S. Calderon Velasco, V. Lopez, C. F. Almeida Alves, A. Cavaleiro, and S. Carvalho, "Structural and electrochemical characterization of Zr-C-N-Ag coatings deposited by DC dual magnetron sputtering," *Corros. Sci.*, vol. 80, 2014, doi: 10.1016/j.corosci.2013.11.036.
- [141] M. M. AMADO, "Resistencia a la corrosión y al desgaste de recubrimientos



- nanoestructurados de Zirconia ( $ZrO_2$ ) – Plata (Ag) y/o Alúmina ( $Al_2O_3$ ) obtenidos con técnica de ‘Sputtering’ reactivo con magnetrón desbalanceado,” 2019.
- [142] R. A. Antunes, A. C. D. Rodas, N. B. Lima, O. Z. Higa, and I. Costa, “Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopedic applications,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 2074–2081, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.101.
- [143] S. E. Rodil, B. S. Valdez, and I. G. Fuente, “Corrosion behaviour of TaN thin PVD films on steels,” no. June, 2006, doi: 10.1179/174327806X107941.
- [144] J. L. V. Gutiérrez, “Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo,” 2007.
- [145] H. Alejandro and Macías, “Ti-W-Si-N depositados mediante la Recubrimientos nanoestructurados de Ti-W-Si-N depositados mediante la técnica de co-sputtering magnetrón reactivo,” 2020.
- [146] K. P. Premkumar, N. Duraipandy, M. Syamala, and N. Rajendran, “Antibacterial effects , biocompatibility and electrochemical behavior of zinc incorporated niobium oxide coating on 316L SS for biomedical applications,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 427, pp. 1166–1181, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.08.221.
- [147] F. Heakal, O. S. Shehata, and N. Tantawy, “Integrity of Metallic Medical Implants in Physiological Solutions,” no. April, 2014.
- [148] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini, and R. Giardino, “In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications,” vol. 26, pp. 739–744, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.03.012.
- [149] E. Martin and O. Savadogo, “Electrochemical characterization of anodic biofilm development in a microbial fuel cell,” no. May, 2013, doi: 10.1007/s10800-013-0537-2.
- [150] M. Danişman, “The corrosion behavior of nanocrystalline nickel based thin films,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 171, pp. 276–280, 2016, doi:

10.1016/j.matchemphys.2016.01.018.

- [151] K. V. Akpanyung and R. T. Loto, "Pitting corrosion evaluation: A review," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1378, no. 2, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1378/2/022088.
- [152] J. Buhagiar and H. Dong, "Corrosion properties of S-phase layers formed on medical grade austenitic stainless steel," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 23, no. 2, pp. 271–281, 2012, doi: 10.1007/s10856-011-4516-z.