



22 de enero del 2018

ESTUDIO DE LA RUGOSIDAD EN PELICULAS DE PLATINO E IRIDIO PARA LA ADHESIÓN CELULAR

CLAUDIA LORENA MAMBUSCAY LOZANO

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL
TÍTULO DE INGENIERA DE MATERIALES**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
RECUBRIMIENTOS DUROS Y APLICACIONES INDUSTRIALES R.D.A.I.
2018**



22 de enero del 2018

ESTUDIO DE LA RUGOSIDAD EN PELICULAS DE PLATINO E IRIDIO PARA LA ADHESIÓN CELULAR

CLAUDIA LORENA MAMBUSCAY LOZANO

**TRABAJO DE GRADO PRESENTADO PARA OPTAR POR EL
TÍTULO DE INGENIERA DE MATERIALES**

Director: Héctor Sánchez Stepha. Ph. D

Codirector: Julio Cesar Caicedo Angulo. Ph. D

Grupo: Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA DE MATERIALES
RECUBRIMIENTOS DUROS Y APLICACIONES INDUSTRIALES R.D.A.I.
2018**

Nota de aceptación:

Aprobado por el Comité de Grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad del Valle para optar al título de Ingeniero de Materiales.

Hector Sanchez Stepha
Director del trabajo de grado

Jurado 1

Jurado 2

**Santiago de Cali, Enero de
2018**

CONTENIDO

1.	AGRADECIMIENTOS	9
2.	RESUMEN.....	10
3.	INTRODUCCIÓN.....	11
4.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
5.	OBJETIVOS	13
5.1.	OBJETIVO GENERAL	13
5.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
5.3.	OBJETIVOS ESTRATÉGICOS	13
5.4.	OBJETIVOS DE COMUNICACIÓN	13
6.	CAPITULO I: ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEORICO.	14
6.1.	ESTADO DEL ARTE	14
6.2.	MARCO TEORICO.....	16
6.2.1.	GENERALIDADES DE PELÍCULAS DELGADAS	16
6.2.1.1.	CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	17
6.2.2.	MÉTODO DE DEPOSICIÓN	21
6.2.2.1.	PROCESO DE SPUTTERING.	21
6.2.2.2.	SPUTTERING MAGNETRÓN.	22
6.2.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	24
6.2.3.1.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	24
6.2.3.2.	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL	25
6.2.3.3.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	26
6.2.3.4.	CARACTERIZACIÓN ADHESIVA	28
6.2.3.5.	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA	28
6.2.3.6.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA	30
6.2.3.7.	CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE	31
6.2.4.	MATERIALES	34
7.	CAPITULO II: METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES.	37
7.1.	PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.....	37
7.2.	DEPOSICIÓN DE PELICULAS DELGADAS.....	37
7.3.	CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.....	40

7.4.	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	40
7.5.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	41
7.6.	CARACTERIZACIÓN ADHESIVA DEL RECUBRIMIENTO.....	42
7.7.	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.....	42
7.8.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	43
7.9.	CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE DEL MATERIAL.....	43
7.9.1.	DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.....	43
7.9.2.	CRECIMIENTO CELULAR.	44
8.	CAPITULO III: ANALISIS Y RESULTADOS	45
8.1.	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	45
8.2.	CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	45
8.3.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	47
8.4.	CARACTERIZACIÓN ADHESIVA DEL RECUBRIMIENTO.....	49
8.5.	CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.....	51
8.6.	RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.	53
8.7.	CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE DEL MATERIAL.....	56
8.7.1.	DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.....	56
8.7.2.	CRECIMIENTO CELULAR.	58
9.	CONCLUSIONES.....	59
10.	PERSPECTIVA.....	60
11.	REFERENCIAS.....	61
12.	ANEXOS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Imágenes SEM de películas de Pt y Pt/Ir y espectro XRD del platino variando el contenido de iridio [14]......	14
Figura 2.	Curvas de voltimetría cíclica y curvas de polarización potenciodinámicas en 0.5M [14].	15
Figura 3.	Imágenes SEM de películas de Pt y Pt/Ir [19].	15
Figura 4.	Características del sistema recubrimiento/sustrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto [27].	17
Figura 5.	Etapas de crecimiento de la película delgada mediante técnicas de fase vapor [27].	18
Figura 6.	Modelo de Volmer-Weber [27].	18

Figura 7. Modelo de Frank-van der Merwe [27].	18
Figura 8. Modelo de Stranski-Krastanov [27].	18
Figura 9. Zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura [27].	19
Figura 10. Diagrama de Thornton, microestructura de las capas en función de la temperatura reducida (T/T_{fus}) para diferentes presiones de Sputtering [27].	21
Figura 11. a) Sistema de deposición Sputtering, b) Etapas del proceso Sputtering [27].	22
Figura 12. Esquema de la configuración de los electrodos en el magnetrón Sputtering planar [27].	23
Figura 13. Magnetron sputtering AJA ATC 1500, laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales-RDAI, Universidad del Valle. (RDAI)	24
Figura 14. Resolución analítica vs rango de detección [32].	24
Figura 15. Ley de Bragg, a) onda constructiva y b) onda no constructiva [35].	25
Figura 16. Perfil de un trazo de la muestra en la dirección X. [37].	26
Figura 17. Esfuerzo tensil y compresivo en el comportamiento de una muestra ...	26
Figura 18. Esquema del proceso de nanoindentación [38].	27
Figura 19. Curva típica de carga y descarga obtenida de un ensayo de nanoindentación [27].	27
Figura 20. a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test". b) Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada [39].	28
Figura 21. Ball on disk. [27].	29
Figura 22. Desarrollo de la fricción en el tiempo. [37].	29
Figura 23. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba [44].	30
Figura 24. Diagrama de polarización para un acero al carbono. [45].	31
Figura 25. Respuesta al implante en diferentes intervalos de tiempo y las distintas reacciones que ocurren durante la adhesión celular sobre el implante. [48].	32
Figura 26. Influencia de la energía superficial del material con el crecimiento celular. [48]	33
Figura 27. Curva de vacío, Presión vs tiempo.	39
Figura 28. Corriente vs Voltaje del Pt, Ir.	39
Figura 29. Ubicación de las muestras.	40
Figura 30. Determinación del ángulo de mojado. [48]	44
Figura 31. Difracción de rayos X para el PtIr.	45
Figura 32. Parámetros de rugosidad a) R_a , R_q y b) R_{sk} , R_{ku} del acero y el recubrimiento.	46
Figura 33. Imagen 3D de la morfología del sustrato con: a) rugosidad baja (R_B), b) rugosidad media (R_M) y c) rugosidad alta (R_A).	46
Figura 34. a) Dureza, módulo de Young y b) resistencia a la deformación plástica del acero y el recubrimiento.	48
Figura 36. Curvas carga descarga de acero (a,c, e) y el recubrimiento (b, d, f).	49

Figura 37. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RB.	50
Figura 38. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RM.	50
Figura 39. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RA.	51
Figura 40. Coeficiente de fricción vs ciclos del acero y el recubrimiento a diferentes rugosidades: a) RB, b) RM y c) RA.	52
Figura 41. Pista de desgaste de recubrimiento a diferente rugosidades.	53
Figura 42. Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad baja (RB) en a) salmuera y b) solución de Hank.	54
Figura 43. Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad media (RM) en a) salmuera y b) solución de Hank.	54
Figura 44. Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad alta (RA) en a) salmuera y b) solución de Hank.	54
Figura 45. Micrografía SEM del recubrimiento después del ensayo de corrosión.	56
Figura 46. Agua destilada sobre acero 316L con diferentes rugosidades.	57
Figura 47. a) Adhesión y b) crecimiento celular de osteoblastos.	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de solución de Hank [53].	34
Tabla 2. Propiedades del platino e iridio. [55]	35
Tabla 3. Características del Pt- 10%Ir. [55]	35
Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero 316L [56]	36
Tabla 5. Parámetros del sistema Magnetron Sputtering.	37
Tabla 6. Parámetros de disposición Pt-Ir.	38
Tabla 7. Parámetros de medición, ensayo perfilometría.	41
Tabla 8. Parámetros de nanoindentación.	42
Tabla 9. Parámetros ensayo tribología.	42
Tabla 10. Parámetros del ensayo de corrosión.	43
Tabla 11. Parámetros de tensión superficial de los fluidos de prueba.	44
Tabla 12. Relación Ra/Rq y Rz/Ra	47
Tabla 13. Velocidad, corriente y voltaje de corrosión en NaCl al 3,5 %.	55
Tabla 14. Velocidad, corriente y voltaje de corrosión en solución de hank.	55
Tabla 15. Resultados EDS del PtIr RB.	55
Tabla 16. Resultados EDS del PtIr RM.	56
Tabla 17. Resultados EDS del PtIr RA.	56
Tabla 18. Angulo, tensión superficial, componente polar y dispersiva del sustrato.	57
Tabla 19. Tensión interfacial entre el sólido y la sangre.	57

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1 Ley de Bragg.	25
Ecuación 3 Esfuerzos residuales, (ecuación de Stoney).	26
Ecuación 4 Calculo de la dureza.	27
Ecuación 5 Rigidez de contacto	27
Ecuación 6 Modulo de elasticidad	27
Ecuación 7 Presión de cedencia	288
Ecuación 8 Velocidad de corrosión	31
Ecuación 9 Tensión superficial (sistema en equilibrio)	32
Ecuación 10 Tensión superficial del solido.	33
Ecuación 11 Tensión interfacial del solido- Sangre	33

1. AGRADECIMIENTOS

Agradezco enormemente a Dios por darme la oportunidad de vivir día a día, porque a través de mis seres queridos se manifiesta brindándome fortaleza, paciencia, amor, inteligencia y sabiduría para así cumplir con mis sueños y mis metas.

A mi madre porque con sus consejos y buenos deseos me anima a seguir adelante a enfrentar el mundo.

A mis amigos, mi novio y compañeros de trabajo gracias por aceptarme como soy y brindarme la oportunidad de vivir nuevas experiencias.

Al laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales (RDAI), en el cual aprendí a utilizar nuevos equipos, asistí a diferentes congresos y pude llevar a cabo la elaboración de mi tesis.

A Carolina Ortega, Juan David Triviño y a los profesores Juan Manuel Gonzalez, Irvin Castro, Federico Sequeda, Julio Caicedo, Héctor Sanchez y Jurados por compartir sus conocimientos y al macroproyecto (investigación y producción de tejidos, órganos y biodispositivos para uso en medicina regenerativa SICOP 761775) por llevar a cabo la ejecución de mi proyecto de grado.

A la Universidad del Valle, la escuela de Ingeniería de Materiales, la escuela de odontología, bienestar universitario, la Universidad de Texas Dallas, Universidad militar, el centro de ingeniería y desarrollo industrial (CIDESI) y Fundación Univalle por brindarme su apoyo y la oportunidad de formarme y crecer académicamente durante estos años.

2. RESUMEN

En el presente trabajo se estudió las propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas, corrosivas y biocompatibles de recubrimientos de platino iridio (Pt-10%Ir) depositado por magnetrón CO-Sputtering sobre acero 316L modificando la rugosidad del sustrato. Las propiedades superficiales fueron estudiadas por medio de perfilometría de contacto, permitiendo clasificar las muestras como rugosidad baja (RB), media (RM) y alta (RA) a partir de los valores de rugosidad promedio (Ra); a partir de difracción de rayos X (DRX) se determinó que al ingresar los átomos de Ir en la red el Pt, se generaron esfuerzos tipos compresivos en la estructura del Pt mostrando que la orientación preferencial de crecimiento de la película se encuentra en los planos (111) y (220). Las propiedades mecánicas fueron determinadas a partir de nanoindentación instrumentada, observando que la dureza (H) y módulo de Young (E) de la película aumenta pero la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) disminuye; al tener una película con estas propiedades, se presenta mayor deformación plástica, observándose en la técnica de rayado dinámico que no se presenta una falla adhesiva característica del material. Por medio del ensayo de pin on disk se determinó que el comportamiento del coeficiente de fricción en los recubrimientos es menor que el acero, la pista de desgaste fue observada por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM), mostrando desgaste tipo abrasivo y micro soldaduras en la pista de desgaste. Las propiedades corrosivas fueron estudiadas por medio de pendientes tafel, en donde la velocidad de corrosión de la película aumenta con la rugosidad protegiendo la superficie del acero, a partir de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se observó pequeñas zonas de la superficie corroída. Por último, las propiedades biocompatibles se estudiaron a partir del ángulo de mojado observando que el ángulo disminuye a medida que aumenta la rugosidad, presentando una mejor superficie para el crecimiento celular.

Palabras clave: Magnetrón Co-Sputtering, rugosidad, biocompatibilidad, resistencia a la deformación plástica.

3. INTRODUCCIÓN

Los biodispositivos son instrumentos biológicos o sintéticos que se insertan en un organismo con el fin de reemplazar o mejorar su funcionamiento. En el siglo XIX los implantes metálicos biocompatibles dieron lugar al desarrollo inicial de la industria del metal, conduciendo a aplicaciones ortopédicas como dispositivos temporales, tornillos, placas óseas e implantes permanentes; aunque existe la fabricación de muchos metales y aleaciones, pocos son biocompatibles y pueden lograr una realización duradera como materiales de implantes [1].

El desarrollo de nuevos biomateriales, se ha basado en la modificación de las propiedades biológicas y mecánicas de la superficie seleccionada, por lo que numerosas investigaciones muestran que la topografía de una superficie influye en la morfología y la adhesión celular [2]; una forma de obtener este tipo de modificación se basa en técnicas como granallado, grabado con ácido y pulverización por plasma; por otra parte el uso de películas delgadas, también permite modificar la superficie de un material generando una mejora en sus propiedades. Los métodos para la deposición de película delgada se pueden dividir en dos grupos según la naturaleza del proceso de deposición, químico (CVD) o físico (PVD) [3].

Uno de los metales biocompatibles que existen es el platino (Pt), que al alearse con el iridio (Ir) a concentraciones que van del 5% al 30% de Ir, proporciona la ductilidad necesaria en productos como alambres, tubos y piezas mecanizadas que de otro modo no podrían fabricarse a partir de elementos puros de metales preciosos [4]; estudios demuestran que para aplicaciones como los stent, la aleación de Pt- 10% Ir presenta mayor maleabilidad, una mejor adaptación a las estructuras arteriales tratadas y una mayor biocompatibilidad [5], también puede utilizarse para tornillos, placas, entre otros biodispositivos temporales o permanentes debido a su alta estabilidad química con el cuerpo humano.

Por lo tanto, en este trabajo se evaluará la influencia de la rugosidad sobre las propiedades superficiales, químicas, mecánicas, tribológicas, corrosivas y biocompatibles de la película de Pt-10%Ir comparada con el sustrato de acero inoxidable 316L.

4. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los biodispositivos son instrumentos biológicos o sintéticos que se insertan en un organismo con el fin de reemplazar o mejorar su funcionamiento; existen diferentes tipos de biodispositivos que cumplen distintas funciones, entre ellas están los implantes dentales, implantes bioactivos, stents entre otros. El uso de materiales metálicos para implantes médicos se remonta al siglo XIX, que conduce a la época en que la industria del metal comenzó a expandirse durante la revolución industrial [6]. Desde entonces, los materiales metálicos han predominado en la cirugía ortopédica, que juega un papel importante en la mayoría de los dispositivos ortopédicos, incluyendo dispositivos temporales (placas de hueso, pernos y tornillos) y los implantes permanentes (prótesis articulares) [7].

La topografía y la rugosidad superficial generan una gran influencia en la ingeniería tisular, estudios han demostrado que no solo se ve influenciados por las características topográficas comparables con el tamaño celular ($1 \times 10^4 \mu\text{m}$) [8] [9], sino por la rugosidad superficial que afecta la adhesión como la diferenciación de los osteoblastos. Las características de la superficie pueden diseñarse mediante técnicas tales como granallado, grabado con ácido y pulverización de plasma. Los implantes microtexturados han demostrado una osteointegración mejorada en comparación con los implantes lisos mediante pruebas in vivo [10] [11] [12].

El acero inoxidable 316L es muy utilizado para la realización de biodispositivos debido a sus buenas propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad; sin embargo, la liberación de iones de níquel, cromo y molibdeno de los implantes de acero inoxidable causa una reacción alérgica e inflamatoria en el cuerpo [1]. Por otra parte, el platino y su aleación con el iridio presenta una alta biocompatibilidad, buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, sin embargo los costos para la fabricación de un biodispositivos con estos materiales es elevado; por lo que generar un recubrimiento de platino e iridio sobre acero inoxidable 316L, permitirá reducir la liberación de iones, aumentar la biocompatibilidad del material y disminuir los costos de producción.

Este estudio permitirá evaluar el comportamiento morfológico, corrosivo, mecánico, tribológico y biocompatible de películas de platino e iridio sobre sustratos de acero inoxidable 316 L, para futuras aplicaciones biomédicas.

5. OBJETIVOS

5.1. OBJETIVO GENERAL

Depositar películas delgadas de Pt-Ir, por medio de la técnica de Magnetron Co-Sputtering variando la rugosidad del sustrato con el fin de obtener crecimiento celular, evaluando las propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas, corrosivas, adhesivas y biocompatibles de la película.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estructura cristalográfica por medio de difracción de rayos x (XRD).
- Estudio superficial de las películas de Pt - Ir por medio de perfilometría de contacto, y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).
- Estudiar las propiedades mecánicas, adhesión y resistencia al rayado de las películas por medio de Nanoindentación instrumentada y la técnica de scratch.
- Determinar el comportamiento de la película ante la corrosión, por medio de pendientes de Tafel.
- Estudio de la tensión superficial con ángulo de mojado.
- Pruebas in vitro para determinar la biocompatibilidad del material.

5.3. OBJETIVOS ESTRATÉGICOS

- Encontrar la rugosidad de la superficie ideal para obtener mayor crecimiento celular y las mejores propiedades de la película.

5.4. OBJETIVOS DE COMUNICACIÓN

- Realizar ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros).

6. CAPITULO I: ESTADO DEL ARTE Y MARCO TEORICO.

6.1. ESTADO DEL ARTE

El platino e iridio son materiales ampliamente utilizados en la fabricación de electrodos [13], para el metal como para la aleación, se presentan reacciones reversibles farádica que tienen lugar en la superficie del electrodo, además de la carga capacitiva [14].

Las aleaciones de Pt/Ir se utilizan como un material de electrodo de estimulación debido a su alta dureza, estabilidad a la corrosión y capacidad de inyección mejorada de carga en comparación con platino puro [15]. Las películas finas de platino-iridio se pueden aplicar a dispositivos microelectrónicos por galvanoplastia [16], reacción química [17], o técnicas de pulverización catódica [18]; el último método permite la deposición de elementos y compuestos con un rendimiento adaptado a través de la variación de los parámetros de pulverización como la energía, la presión, la distancia entre el objetivo y el sustrato, flujo de gas de la composición, la rugosidad, la estabilidad y la capacidad de almacenamiento de carga (CSC) [14].

Estudios realizado por G. Topalov y otros investigadores, sobre una serie de películas delgadas de Pt Ir previsto para aplicarlos como catalizadores en pilas de combustible provenientes de metales puros fueron depositados por la técnica dc co – sputtering generando diferentes relaciones de metal, la influencia de la potencia en la pulverización catódica en la composición de la película, la morfología y la estructura de la superficie fueron analizados por EDX, XRD y SEM (figura 1), en donde la actividad catalítica hacia la reacción de reducción de oxígeno (ORR) evaluada en soluciones de ácido sulfúrico por medio de voltimetría cíclica y curvas de polarización potenciodinámicas (figura 2) revelan la eficiencia catalítica de las películas de Pt-Ir con 11% de Ir, la cual es mayor en comparación con Pt puro [14].

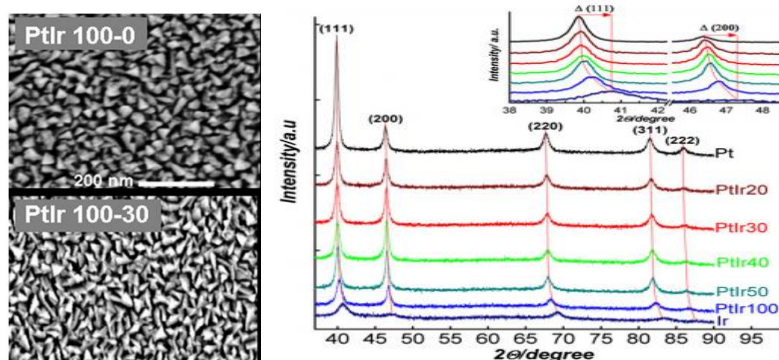


Figura 1. Imágenes SEM de películas de Pt y Pt/Ir y espectro XRD del platino variando el contenido de iridio [14].

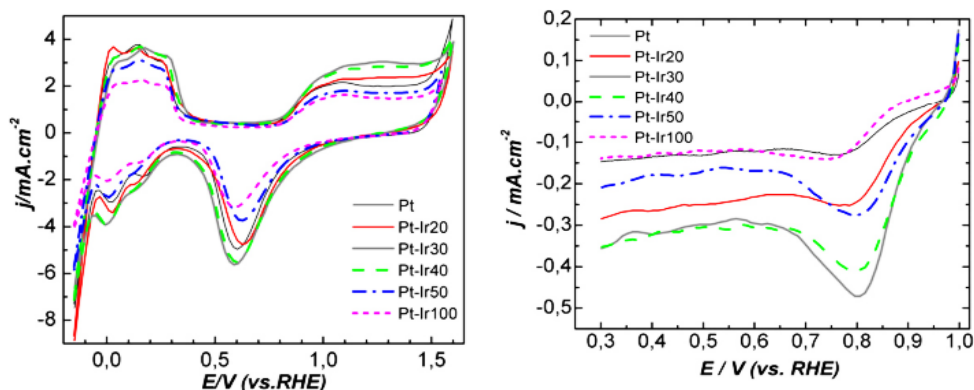


Figura 2. Curvas de voltimetría cíclica y curvas de polarización potenciodinamicas en 0.5M [14].

El estudio de la actividad electrocatalítica de películas de platino e iridio (Pt/ Ir) depositadas por la técnica co-sputtering respecto al ORR (reacción de reducción de oxígeno) realizada por Ivan Radev y otros investigadores, permitió establecer la influencia de la fuente de Ir para la pulverización catódica en la composición del electrocatalizador, tamaño de grano, morfología de la película y las interacciones atómicas como la actividad de electrocatalizador y rendimiento del electrodo en un solo PEMFC (protón Exchange membrane fuel cell); la posibilidad de mejorar la actividad del platino hacia la ORR mediante aleaciones con Ir en comparación con el Pt puro presentó disminución del tamaño de las partículas de Pt, mayor porosidad película, contracción de la retícula de metal y las transferencias de carga intra-atómicos; observando que el efecto del equilibrio óptimo entre estos ORR y la pérdida de actividad electrocatalítica indicaron que el contenido óptimo de Ir para los electrocatalizadores estudiados fueron las películas de PtIr30 (10,7%wt) en comparación con Pt puro [19].

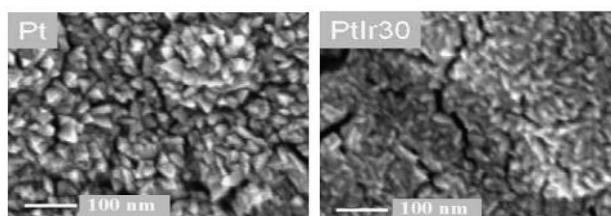


Figura 3. Imágenes SEM de películas de Pt y Pt/Ir [19].

Con base al estudio realizado por Arturo Abundes Velasco y otros investigadores realizaron el reporte de casos y controles de cuatro pacientes tratados en el Hospital de Cardiología CMN IMSS y uno estudiado y tratado en el Hospital General de Salubridad de Culiacán Sinaloa, a los que se les realizó la aplicación del stent de platino, ya que es un metal biocompatible, con menor tendencia a la adhesión plaquetaria y a la trombosis. [20].

El stent lo fabricaron con un alambre de platino de diámetro 0,08 pulgadas (90% de platino y 10% de iridio), con el fin de que se pueda montar en cualquier catéter de balón de angioplastia periférica y alcanzar longitudes de 12, 16, 20, 30 y 40 mm, y diámetros de 5, 6, 8, 10 y 12 mm; en comparación con los stents de acero, el stent de platino / iridio presentó una fuerza inferior radial que es suficiente para

el tratamiento de obstrucción aterosclerosis y proporcionó ventajas como: mayor maleabilidad, mejor adaptación a las estructuras arteriales tratadas y una mayor biocompatibilidad, donde todos los pacientes tratados resultaron con éxito angiográfico y clínico durante su hospitalización y sin ninguna complicación, con resolución de la obstrucción [20].

Por otra parte, el estudio titulado “Effect of surface processing on the attachment, orientation, and proliferation of human gingival fibroblasts on titanium” realizado por M. Kononen y colaboradores, en donde obtuvieron 3 tipos de rugosidades por diferentes medios como electropulido, granallado y sandblasting con valores de Ra 140, 410 y 800 nm respectivamente sobre titanio; determinaron que la textura superficial y las propiedades fisicoquímicas obtenidas por electropulido son mayores en promoción de la unión y proliferación de fibroblastos gingivales. [21]

B. Nebea y colaboradores, estudiaron las alteraciones inducidas por la topografía en las estructuras de adhesión afectan la mineralización en los osteoblastos humanos en titanio, en donde evaluaron 4 rugosidades obtenidas por pulido, maquinado, sandblasting utilizando partícula de vidrio y alúmina con rugosidades Ra de 0.19, 0.540, 1.22 y 6.07 μm respectivamente; observando que las superficies más rugosas con bordes afilados, afectó la organización del citoesqueleto de actina en las células MG-63, sin embargo para las rugosidades obtenidas por maquinado y pulido presentaron una buena formación de citoesqueleto y formación de tesina [2].

6.2. MARCO TEORICO

6.2.1. GENERALIDADES DE PELÍCULAS DELGADAS

Los recubrimientos de película delgada son considerados como una deposición atomista de un material sobre un sustrato, ya sea metálico, cerámico, polimérico o compuesto, a partir del cual, los fenómenos de la superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades del material. La película formada puede ser cristalina o amorfa, con una estructura homogénea o de múltiples capas abarcando espesores de 25 nm hasta 3 μm . Estos recubrimientos de películas delgadas son utilizados para modificar las propiedades físicas, químicas y la morfología de una superficie o sustrato, ya que se protege el sustrato contra la corrosión, oxidación y desgaste [22]. Los procesos de deposición pueden ser físicos (métodos de pulverización), químicos (gases o fases líquidas) y físico-químicos, los procesos que combinan estos dos métodos son la descarga glow y Sputtering [23].

Existen dos parámetros importantes en el comportamiento de las capas delgadas, las fuerzas de enlaces, la microestructura y morfología del material. Estas razones son esenciales para entender el efecto de la superficie y la presencia de defectos [24].

Los pasos básicos para una buena deposición y formación de una película delgada son:

1. Síntesis o creación de las especies de deposición.
2. Transporte desde la fuente al sustrato.
3. Deposición sobre el sustrato y el crecimiento de la película posterior [25]

En la figura 4, podremos observar el sistema recubrimiento/ sustrato, que abarca las regiones de mayor importancia. Se puede analizar las *propiedades de la superficie* (estabilidad en contacto con el ambiente), *propiedades del volumen*, (composición, estructura y morfología apropiada) y *propiedades de la intercara* (propiedades del recubrimiento frente al sustrato, considerando la adherencia de la capa) [26].

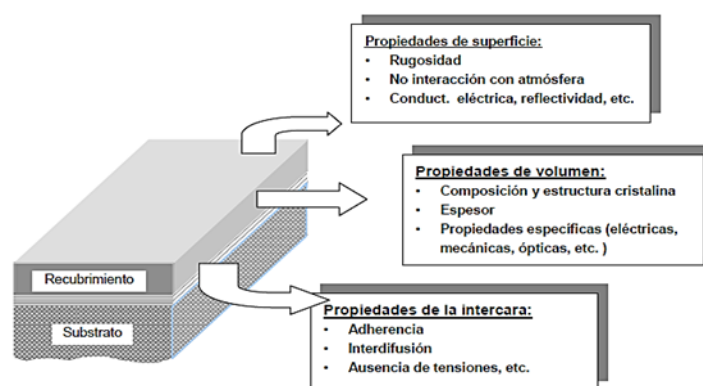


Figura 4. Características del sistema recubrimiento/sustrato, mostrando las propiedades exigidas para cada región del conjunto [27].

6.2.1.1. CRECIMIENTO Y NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Los átomos se dirigen a la superficie del sustrato con una cierta energía, llamada energía cinética de los átomos de llegada, que incide durante el crecimiento, hay una interacción fuerte entre la deposición de átomos y el sustrato, llamada dinámica de colisión de mezclas, esta nucleación (deposición de átomos) se forma en la superficie del sustrato y corresponde a una transición de fase en la que los átomos se depositan en un ambiente de alto vacío, que dan lugar a grupos estables (núcleos), es decir que tienen mayor probabilidad de crecer que disociarse, pero estas partículas no están en equilibrio termodinámico con el material por tanto son absorbidos. Las etapas globales para el crecimiento de las películas son (figura 5):

1. Llegada y acomodación de átomos sobre la superficie.
2. Adsorción/desorción de los átomos sobre la superficie.
3. Difusión superficial de los átomos adsorbidos sobre la superficie.
4. Nucleación con formación de agregados atómicos.
5. Crecimiento de la película continua.

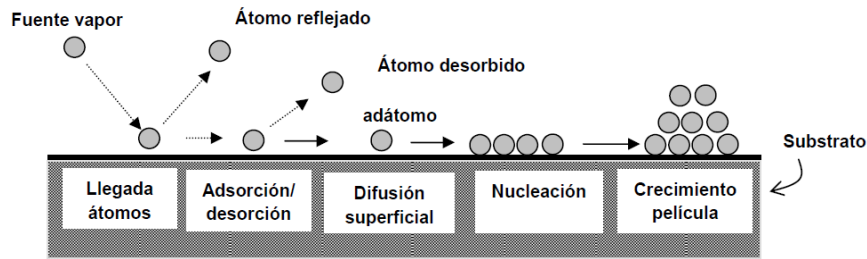


Figura 5. Etapas de crecimiento de la película delgada mediante técnicas de fase vapor [27].

Los átomos que se aglomeran sobre la superficie y obtienen estabilidad termodinámica comienzan su crecimiento, estos se difunden sobre la superficie del sustrato produciendo islas (crecimiento de núcleos), las cuales deben ser suficientemente grandes para que exista coalescencia de manera que pueda iniciar el crecimiento vertical y permitir la deposición de nuevos átomos, cuando hay contacto entre dichas islas se forma la película continua [23] [25]. Los átomos pueden ubicarse en diferentes configuraciones espaciales, relacionados con su energía de adsorción (E_{ads}) y su energía de enlace (E_{enl}), por lo que es posible clasificar los crecimientos en tres tipos:

- a) Modelo de **Volmer-Weber**, con $E_{ads} < E_{enl}$. Los átomos al difundirse sobre la superficie tienden a unirse para formar pequeños núcleos, donde se inicia crecimiento a partir de estos núcleos en forma de aglomerados o islas que coalescen para acabar formando una capa continua (figura 6).

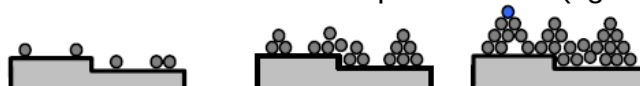


Figura 6. Modelo de Volmer-Weber [27].

- b) Modelo de **Frank- van der Merwe**, con $E_{ads} > E_{enl}$. Los átomos son adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad de puntos de adsorción es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie en forma homogénea, con la formación de una monocapa. El crecimiento continúa después de “monocapa en monocapa” (figura 7).

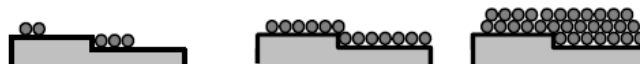


Figura 7. Modelo de Frank-van der Merwe [27].

- c) Modelo de **Stranski-Krastanov**, Existe también el caso intermedio, en el cual primero se forma una o varias monocapas y después se continúa en forma de islas sobre las primeras monocapas (figura 8).

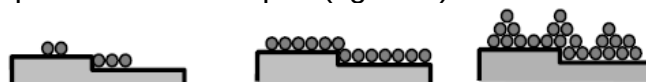


Figura 8. Modelo de Stranski-Krastanov [27].

Los tipos de crecimiento ayudan a determinar cómo es el comportamiento de los átomos de llegada, con base a su energía cinética y su posición en la superficie del sustrato.

Una vez que una película continua se ha formado, procede todo el análisis de las propiedades tanto físicas como químicas para toda la zona de su superficie, ésta a su vez depende de factores que influyen en la tasa de crecimiento, tasa de nucleación y movilidad de los adátomos (los átomos o moléculas adsorbidas) en la superficie [23]. Todas las energías del proceso se escalan proporcionalmente a la temperatura de fusión (T_{fus}) del material que forma la capa, por lo cual los materiales con T_{fus} elevada tienen energías de activación más elevadas en cada uno de los procesos. Además, según sea la temperatura del proceso de deposición (T), predominará uno u otro de los mecanismos de nucleación y crecimiento mencionados. Estos mecanismos determinan el modo de crecimiento, por lo que es lógico esperar que la morfología y estructura de las capas y por tanto sus propiedades, dependan en última instancia de la relación T/T_{fus} , independientemente de la naturaleza del material que se está depositando. Tomando la temperatura de deposición como única variable, se observan diferentes zonas de temperaturas en el crecimiento de capas continuas (figura 9) [26]. En el modelo original, desarrollado para el proceso de pulverización de metales, se determinan tres zonas de temperatura. Posteriormente, Thornton consideró también el crecimiento de capas mediante la técnica de sputtering, añadiendo una zona intermedia de temperaturas (denominada zona de transición o zona T), como se describe a continuación:

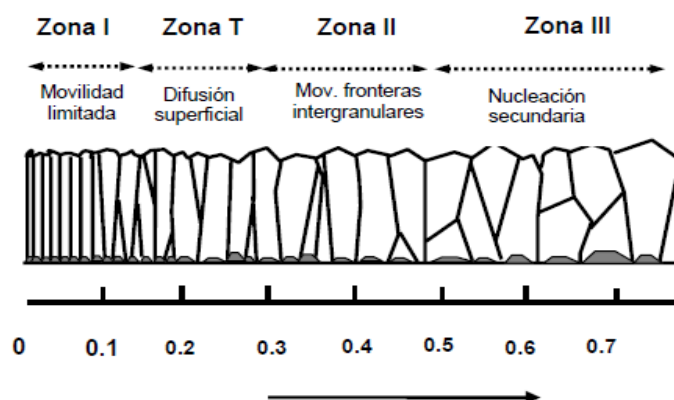


Figura 9. Zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura [27].

1. Zona I ($0 < T/T_{fus} < 0.1$):

Para temperaturas bajas de deposición, los adátomos quedan atrapados en el punto de llegada a la superficie, ya que tienen poca energía para desorberse o difundirse. Debido a ello, existe una alta densidad de nucleación ya que los fenómenos de coalescencia y de crecimiento de granos están prácticamente inhibidos. Además, se producen efectos de 'sombreado' en la superficie, originados por la rugosidad, cuando los átomos alcanzan la superficie con una cierta inclinación. Se obtienen así estructuras alargadas, con muchas vías intermedias, que apuntan en la dirección de llegada de los átomos. El fenómeno se ve favorecido cuando la presión de la fase vapor es alta, es decir, a presiones entre 1-30 mtorr, en caso tal que las presiones sean iguales o superen los 30 mtorr, las películas tendrán un comportamiento poroso, por el contrario, si son

iguales o menores a 1 mtorr, las películas serán densas, es decir, habrá un buen anclaje de la película con la superficie del sustrato; todos estos tipos de morfología son debidos a la interacción con los átomos del gas en el sistema. Estas estructuras alargadas se presentan tanto en el caso de materiales amorfos como cristalinos.

2. Zona T, o de ‘transición’ ($0.1 < T/T_{fus} < 0.3$):

Si la llegada de los átomos ocurre en dirección normal y no hay efecto de rugosidad (superficies planas), puede existir difusión superficial. La formación de la película comienza por el desarrollo de una estructura de granos muy pequeños reflejando la densidad inicial de núcleos. Cuando la capa se hace continua, la difusión superficial hace posible la migración de adátomos entre granos vecinos de forma que los cristales, que por su orientación ofrecen una energía superficial más baja, incorporan más material y crecen sobre los cristales vecinos con energía superficial más alta. El crecimiento competitivo de los cristales hace que en las proximidades de la superficie tengan forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor. Todo ello da como resultado final una red densa de cristales de tipo columnar, con buenas propiedades mecánicas y eléctricas.

3. Zona II ($0.3 < T/T_{fus} < 0.5$):

En esta región de temperaturas, el crecimiento está determinado completamente por la migración a lo largo de las fronteras intergranulares. Esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de grano es mayor debido a fenómenos de coalescencia entre núcleos. La estructura es de tipo columnar, densa, formada por granos microcristalinos, cuyo diámetro medio aumenta con la relación T/T_{fus} llegando a alcanzar el espesor de la capa; Como en el caso anterior las capas presentan buenas propiedades mecánicas.

4. Zona III ($0.5 < T/T_{fus} < 1$):

La estructura está dominada por fenómenos de difusión interna y de recristalización, ocasionados por segregación de impurezas hacia la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de cristales y dan lugar a fenómenos de nucleación secundaria, la morfología de las capas evoluciona desde granos de tipo columnar (T bajas) a tipo ‘equiaxial’ (T altas).

En el caso de capas depositadas mediante la técnica de pulverización catódica, la interacción de los átomos pulverizados desde el blanco con los átomos del gas de la descarga, reduce la energía de llegada de los átomos a la superficie. Thornton tuvo en cuenta este hecho añadiendo la presión de trabajo. Así, cuando la deposición se realiza a presiones bajas del orden de 10^{-6} torr, los átomos pulverizados llegan a la superficie del sustrato con menor energía contrario si la deposición se hace a presiones altas. En este modelo se asume también el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber, aunque en este caso el proceso de difusión de los adátomos está determinado no solo por la temperatura de la superficie sino también por la energía de llegada de los átomos: mayor energía de llegada implica a su vez mayor longitud de difusión y viceversa [26]. En el

diagrama de Thornton (figura 10) muestra las temperaturas de transición, se observa cómo cambia la estructura modificando la presión y temperatura, por lo tanto es de gran ayuda para modificar la síntesis de algunos procesos de crecimiento de capas [27].

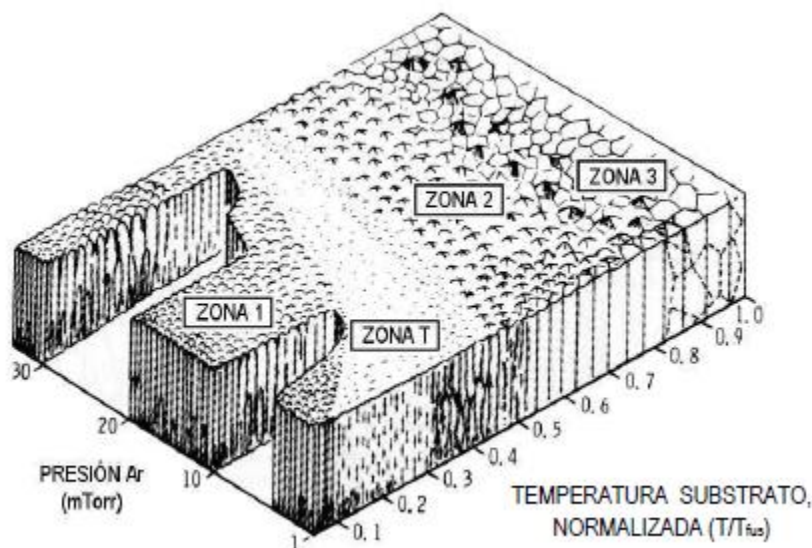


Figura 10. Diagrama de Thornton, microestructura de las capas en función de la temperatura reducida (T/T_{fus}) para diferentes presiones de Sputtering [27].

6.2.2. MÉTODO DE DEPOSICIÓN

Existen diferentes métodos de deposición para obtener una película delgada, entre estos están los procesos en donde hay un cambio químico en la superficie del material base como el CVD (chemical vapor deposition) o procesos que requiere de un ambiente de baja presión donde hay una transferencia de material a nivel atómico como el PVD (physical vapor deposition); también existen técnicas como plateado iónico y técnicas de pulverización, tales como pulverización catódica por láser pulsado (PLD), pulverización catódica por arco y Sputtering [28].

6.2.2.1. PROCESO DE SPUTTERING.

Sputtering es un proceso de transferencia del momento. Cuando una partícula golpea una superficie, los procesos que siguen al impacto dependerán de la energía de la partícula incidente, el ángulo de incidencia y la unión energética de la superficie. Las partículas incidentes son iones, ya que pueden ser acelerados por una aplicación de potencial eléctrico. Si la energía cinética con la que la que chocan con la superficie es inferior a unos 5 eV, es probable que se refleje o se absorba, cuando la energía cinética es superior a la de los átomos de la superficie, los átomos se ven obligados a tomar nuevas posiciones. Los iones incidentes con energía cinética por encima de un umbral, por lo general de 10 a 30 eV, pueden lograr evaporar átomos del blanco, los átomos evaporados tienen mayor energía que los átomos depositados en el superficie del sustrato, este comportamiento de energías es esencial en el análisis de la densidad, microestructura y adherencia,

por tal motivo el procedimiento con pulverización catódica permite recubrimientos con estructuras cristalográficas de excelente calidad. [29].

El plasma (gas ionizado) proporciona una fuente in situ de gas "activado" y de energía iónica de especies que pueden ser utilizados para mejorar diversos procesos físicos y químicos que pueden influir en el crecimiento y las propiedades de las películas (figura 11a). Los procesos asistidos por plasma ofrecen la posibilidad de deposición en el sustrato a relativamente baja temperatura. Las principales funciones de los plasmas en diversos procesos están relacionados con la activación y el fortalecimiento de las reacciones que son necesarias para la deposición de las películas y la modificación de la cinética de crecimiento, por lo tanto la modificación de la estructura y la morfología de los depósitos [29]. Las etapas del proceso sputtering se establecen en la figura 11.b. El proceso de Co-Sputtering consiste en depositar o pulverizar dos o más cátodos con el fin de obtener un material de composición mixta o gradual. La homogeneidad en la mezcla de los recubrimientos depende de un sistema de rotación del sustrato [30].

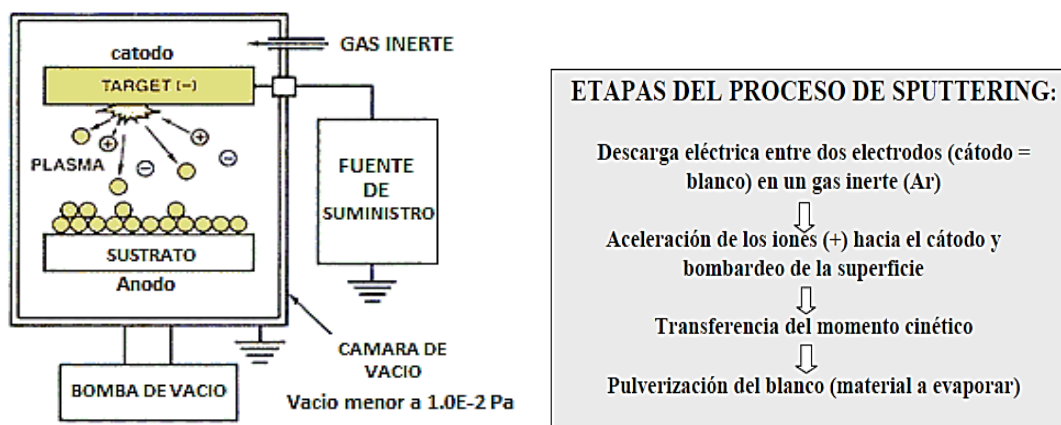


Figura 11. a) Sistema de deposición Sputtering, b) Etapas del proceso Sputtering [27].

6.2.2.2. SPUTTERING MAGNETRÓN.

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones, para aumentar la tasa de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga. De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar una mayor proporción de átomos del gas de proceso, con el subsecuente aumento de la corriente iónica resultando en una mayor tasa de deposición. [31] El campo magnético es generado por imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo como se observa en la figura 12.

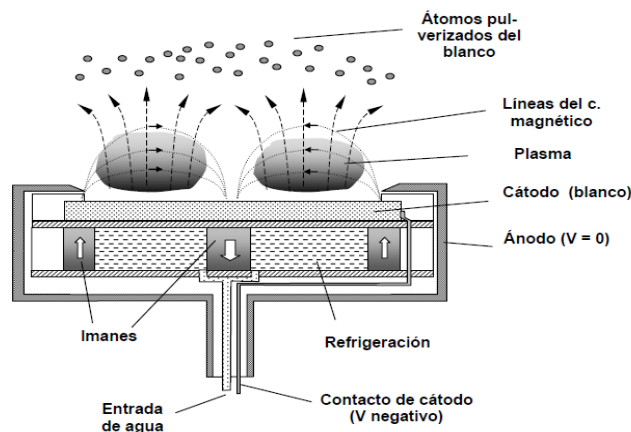


Figura 12. Esquema de la configuración de los electrodos en el magnetrón Sputtering planar [27].

Ventajas del sistema de magnetrón Sputtering frente a otras técnicas de deposición:

- Evita arcos eléctricos.
- Velocidades altas de deposición.
- Alta densidad de plasma sobre el sustrato.
- Operación larga y estable.
- Posibilidad de escalado (El aumento del tamaño del cátodo no cambia las características del proceso).

Los parámetros de deposición que se utilizan para la técnica de PVD Magnetron Sputtering son los siguientes:

Densidad de Potencia del blanco: Establece la tasa de pulverización del material, en la cual dependiendo de las características del material puede ser corriente directa-DC (blancos conductores) o alterna-RF (blancos no conductores). Debido a las diferencia que existen entre diversos sistemas (diámetro del blanco), suele utilizarse la densidad del potencia del blanco, medida como la potencia por unidad de área (Wcm^{-2}).

Temperatura de sustrato: La aplicación de temperatura permite la eliminación de contaminantes en la superficie del sustrato mejorando la adhesión de la película, durante el proceso aumenta la energía superficial del sustrato aumentando la movilidad de los átomos que llegan a la superficie del recubrimiento, obteniendo una película homogénea y con bajos esfuerzos intrínsecos.

Flujo de gases: Variable que controla la cantidad de gas dentro del reactor y en el caso de Sputtering reactivo el control de los gases reactivos permite la obtención de la estequiometría del compuesto deseado, esta variable se mide en Centímetros Cúbicos Estándar por Minuto (Standard Cubic Centimeter Per Minute sccm).

Presión de Background: Presión inicial requerida para el proceso de Sputtering para reducir la cantidad de impurezas tales como oxígeno u otros gases durante la deposición.

Los recubrimientos de platino e iridio serán depositados en el laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI (figura 13).



Figura 13. Magnetron sputtering AJA ATC 1500, laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales-RDAI, Universidad del Valle. (RDAI)

6.2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las técnicas de caracterización nos permite estudiar los materiales, según sus características químicas y físicas, sin embargo, cada técnica tiene sus limitaciones, lo cual hace necesario el uso diferentes métodos para obtener un análisis completo (figura 14) [32].

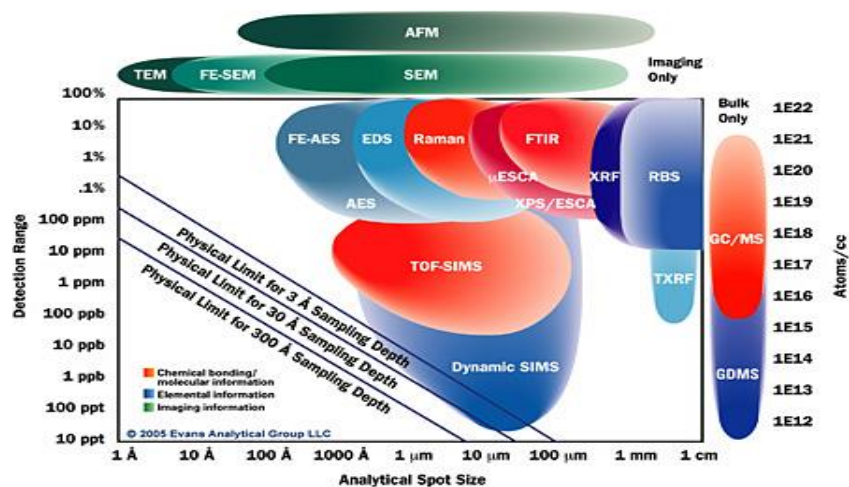


Figura 14. Resolución analítica vs rango de detección [32].

6.2.3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Los recubrimientos de películas delgadas, forman estructuras cristalinas o amorfas que dependen de la naturaleza de los enlaces, la composición química y parámetros de deposición. Los sólidos cristalinos presentan un ordenamiento periódico de largo alcance de los átomos, iones o moléculas. Las distancias y los ángulos formados por las partículas de las geometrías de los sistemas cristalinos pueden ser determinados por medio de difracción de rayos X (DRX), utilizando la Ley de Bragg [33].

Difracción de rayos X: Técnica no destructiva aplicada al estudio de materiales cristalinos, permitiendo obtener información acerca de las fases y estructuras

cristalinas del material en cuestión. Para el estudio de películas delgadas es de gran importancia en la obtención de propiedades estructurales tales como microdeformaciones, orientación preferencial (textura), distancias atómicas, tamaño de cristalito, parámetros de red y cambios de fases frente a variaciones de temperatura [34]. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado como se observa en la ecuación 1; si la ley no se cumple, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja densidad (figura 15) [33].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde n es el orden de difracción, d_{hkl} el espaciamiento interplanar en un determinado plano, λ la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ el ángulo de Bragg [33].

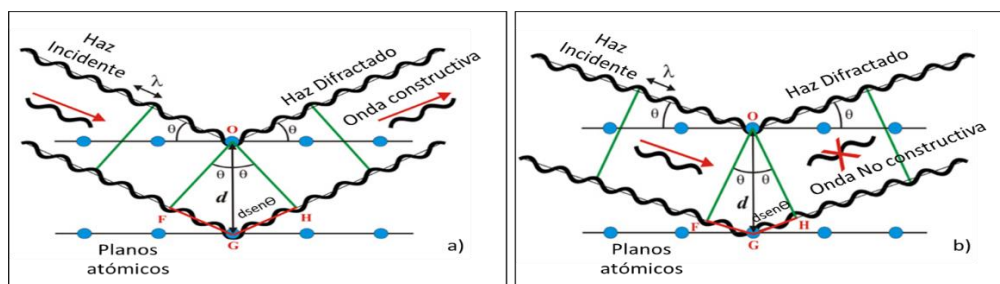


Figura 15. Ley de Bragg, a) onda constructiva y b) onda no constructiva [35].

6.2.3.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

El análisis superficial se puede realizar por diferentes métodos, entre estos están la perfilometría de contacto y la microscopia electrónica de barrido.

Perfilometría de contacto: Se realiza utilizando un perfilómetro de contacto el cual, cuando se hace un barrido la punta se somete a una variación en el eje vertical a causa de las irregularidades de la muestra. Con esta técnica se puede determinar el espesor, la rugosidad y los esfuerzos residuales de la película depositada [36].

La rugosidad de una superficie se describe a partir de diferentes parámetros como: rugosidad promedio (R_a), rugosidad cuadrática media (R_q), la altura vertical desde el valle más profundo para la mayor aspereza (R_t), la distancia desde la altura media de la mayor aspereza (R_p), la distancia de la media de los cinco puntos más bajos a los cinco puntos más altos del perfil (R_z), para una superficie formada por mesetas y valles profundos y finos, presenta una distribución desviada hacia arriba está determinado por un factor de asimetría negativo (R_{sk}), para una superficie con muchos picos sobre un plano, se presenta una distribución hacia abajo, el cual está determinado por un factor de asimetría (R_{sk}) positivo, la planitud de la distribución de alturas está dada por la curtosis (R_{ku}), entre otros parámetros. Su interpretación está unido a la longitud del perfil (L) y la altura de las asperezas (z) existentes en la superficie como se observa en la figura 16.

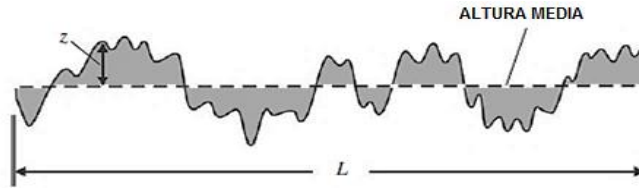


Figura 16. Perfil de un trazo de la muestra en la dirección X. [37]

Una forma experimental de medir los esfuerzos residuales es a partir de la ecuación de Stoney, que basado en un sistema plano compuesto de una película delgada de espesor h_f , depositada sobre un sustrato relativamente grueso, de espesor h_s , relacionando la curvatura $K = \frac{L^2}{8B}$ del sistema y el esfuerzo $\sigma(f)$ de la película [36].

$$\sigma(f) = \frac{E_s h_s^2 k}{6 h_f (1 - \nu_s)} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde L y B son la longitud del perfil y B el máximo de la curva, los subíndices f y s denotan la película delgada y el sustrato, respectivamente; y E y ν son el módulo de Young y razón de Poisson. La ecuación 2 ha sido utilizada extensamente en la literatura para inferir el cambio de esfuerzos residuales, compresivo o tensil y se diferencian en la forma en que se deforma la muestra como se observa en la figura 17.

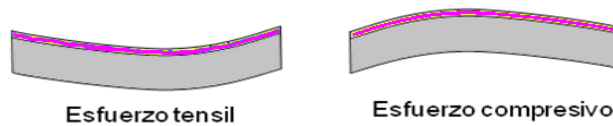


Figura 17. Esfuerzo tensil y compresivo en el comportamiento de una muestra

Microscopia electrónica de barrido (SEM): Consiste en un pequeño haz de electrones que explora la superficie de la muestra, proporcionando alta resolución e imágenes a largo del área observada. La intensidad y el ángulo de emisión de los electrones dependen tanto de la topografía de la superficie como del material, generando una variación en la escala de grises en la imagen proyectada [40].

6.2.3.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las propiedades mecánicas se determinan a partir de diferentes ensayos, sin embargo en el campo de las películas delgadas, las propiedades mecánicas pueden determinarse a partir de la nanoindentación.

Nanoindentación: Es una técnica que permite medir la dureza y módulo de elasticidad en una película delgada; se basa en la medida de la deformación plástica (huella) producida en la superficie del recubrimiento después de la aplicación de una carga sobre un indentador (figura 18).

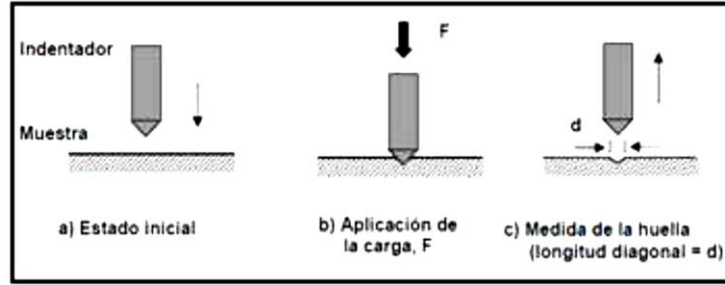


Figura 18. Esquema del proceso de nanoindentación [38].

La dureza se calcula a partir de la ecuación 3, donde H_v es la dureza, F_{max} es la carga máxima, h_r es la profundidad residual y el valor 26.43 hace referencia al factor de forma (área proyectada) del indentador utilizado:

$$H_v = \frac{F_{max}}{26,43 h_r} \quad \text{Ecuación 3.}$$

También por medio del análisis de datos se puede obtener el módulo de elasticidad a través de la ecuación 4, donde S es la rigidez de contacto, A el área proyectada de la huella de indentación, E módulo de elasticidad y ν el módulo de Poisson [27].

$$S = \frac{2(A/\pi)^{\frac{1}{2}} \times E}{(1-\nu^2)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Basado en las curvas de carga y descarga (figura 19), el módulo de elasticidad del material ($E_{material}$), se obtiene de la ecuación 4 de donde se calcula el módulo de elasticidad reducido y en módulo de elasticidad del material como se observa en la ecuación 5. Donde E_{red} es el módulo de elasticidad reducido o compuesto, $\nu_{material}$ y $\nu_{indentador}$ son los módulos de Poisson del material y el indentador respectivamente:

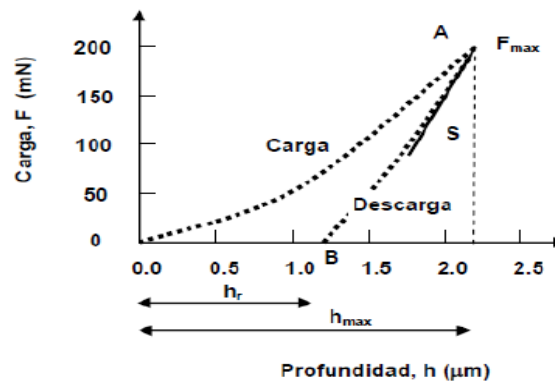


Figura 19. Curva típica de carga y descarga obtenida de un ensayo de nanoindentación [27].

$$\frac{1}{E_{red}} = \frac{1-\nu_{material}^2}{E_{material}} + \frac{1-\nu_{indentador}^2}{E_{indentador}} \quad \text{Ecuación 5}$$

Al determinar las propiedades de dureza y módulo elástico, se puede determinar la resistencia a la deformación plástica, conocida como la razón del cubo de la dureza (H^3) y el cuadrado del módulo elástico (E^2). Esta razón parte la ecuación de presión de cedencia P_y en un contacto entre una bola rígida (punta del indentador berckovich) contra una plano elasto-plástico sugerida por Pharr, donde r es el radio de la esfera:

$$P_y = 0,78r^2 \left(\frac{H^3}{E^2} \right) \text{ Ecuación 6}$$

6.2.3.4. CARACTERIZACIÓN ADHESIVA

Para determinar la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato, se evalúa por medio de la técnica de rayado dinámico o Scratch.

Rayado dinámico: Esta técnica consiste en generar un rayado controlado con una punta afilada en un área seleccionada. El material de la punta (diamante o de metal duro (WC)) se dibuja a través de la superficie cubierta bajo una carga constante, incremental o progresiva (figura 20), a una carga crítica, el recubrimiento comienzan a fallar, generalmente para recubrimientos de películas delgadas, aparecen microgrietas en la película durante el rayado antes de la falla de adhesión final [39].

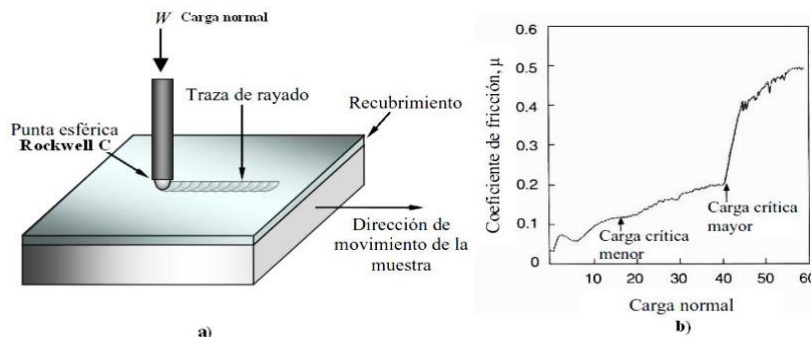


Figura 20. a) Esquema de la prueba de rayado "Scratch Test". b) Grafica típica del coeficiente de fricción en función de la carga aplicada [39].

6.2.3.5. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA

La tribología es la ciencia que estudia los fenómenos que se producen cuando dos superficies en contacto se mueven una respecto a la otra. La interacción de dos superficies se manifiesta mediante disipación de energía (coeficiente de rozamiento), modificación de características básicas (rugosidad), alteración de propiedades físicas (dureza) y/o pérdida de material (desgaste).

Ensayo de ball on disk: La técnica consiste en determinar el coeficiente de fricción y el volumen del material desgastado en una muestra, por la acción de una punta redondeada de un material duro sometido a una carga, el cual se desliza periódicamente sobre la superficie de la muestra [40]. La figura 21 muestra un sistema de ball on disk, a medida que se desarrolla la prueba empiezan a actuar los distintos mecanismos de fricción, en las cuales atraviesa distintas etapas antes de alcanzar el estado de equilibrio como se muestra en la figura 22.

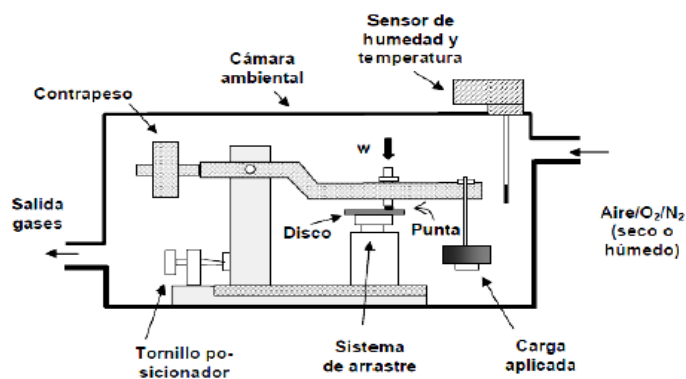


Figura 21. Ball on disk. [27]

Etapa 1: Inicialmente, la fuerza fricción es debida al pulimiento de las asperezas de las superficie. La adhesión no es significativa en este periodo, debido a las deformaciones de las asperezas que afecta el coeficiente de fricción por lo que en esta etapa el coeficiente está influenciado por las condiciones superficiales y ambientales.

Etapa 2: El pulimiento de la superficie influye en la eliminación de las impurezas, debido a esto se presenta un leve incremento en el coeficiente de fricción por la interacción química ocasionada por el par tribológico.

Etapa 3: El coeficiente de fricción aumenta debido a la cantidad de partículas de desgaste atrapadas entre el par tribológico; la continua deformación de asperezas y el efecto de la adhesión aumentan debido a las grandes áreas limpias en la interface, algunas de las partículas de desgaste quedan atrapadas entre las superficie generando arado.

Etapa 4: El número de partículas de desgaste atrapadas entre las superficies se mantiene constante debido a que el número de partículas atrapadas que entra es el mismo que el número de partículas que salen de la interfaz, de tal forma la adhesión también se mantiene constante y hay continua deformación de asperezas, ya que el desgaste por delaminación crea nuevas superficies rugosas. La etapa 4 representa la fricción en estado estacionario cuando dos materiales idénticos se deslizan entre sí o cuando los mecanismos de la fase 5, no son significativos.

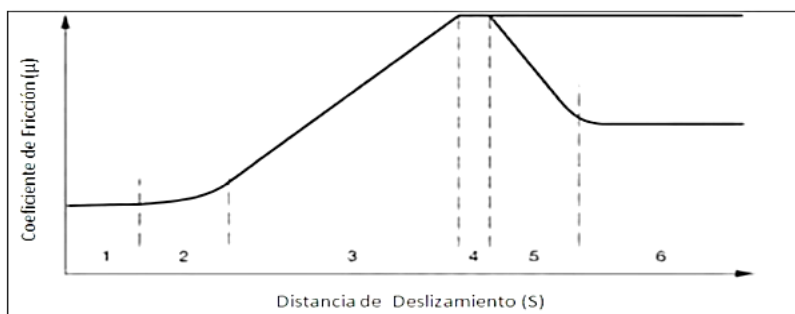


Figura 22. Desarrollo de la fricción en el tiempo. [37]

Etapa 5: En algunos casos, cuando un espécimen muy duro se desliza sobre otro espécimen suave, las asperezas de la superficie dura se eliminarán progresivamente, creando una superficie lisa tipo espejo. La fuerza de fricción disminuye debido a la disminución de la deformación de asperezas y del pulimiento, porque las partículas de desgaste no pueden anclar tan fácilmente a una superficie pulida.

Etapa 6: El coeficiente de fricción se estabiliza lentamente y alcanza un valor de estado estacionario cuando la superficie dura se convierte en una tipo espejo al igual que la superficie suave [37] .

6.2.3.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA

El análisis químico se realiza por medio de espectroscopía de energía dispersada (EDS), para identificar los elementos presentes en el material y el análisis electroquímico por medio de curvas tafel para determinar la resistencia a la corrosión.

Espectroscopía de energía dispersiva (EDS): Esta técnica permite identificar los elementos que componen el material; el principio de funcionamiento se basa en detectar rayos X que son generados cuando un haz de electrones incidente de suficiente energía, accede hasta las capas internas del átomo pudiendo expulsar un electrón de estas capas, cada rayo x es característico del átomo que ha participado en la interacción y es lo que permitirá identificar el material a nivel elemental. La medida de la longitud de onda o de la energía del fotón emitido, permite determinar los elementos que están presentes en la muestra, es decir, realizar un análisis cualitativo [41] [42].

Ensayo de corrosión por medio de curvas de polarización (TAFEL): Los diagramas de polarización, son gráficos de potencial (V) Vs corriente (I) o densidad de corriente (ρ) en escala logarítmica, los cuales predicen el comportamiento a la corrosión. Para establecer un esquema de polarización, los electrodos habituales que se emplean son: el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia y el contra electrodo como se observa en la figura 23 [44].

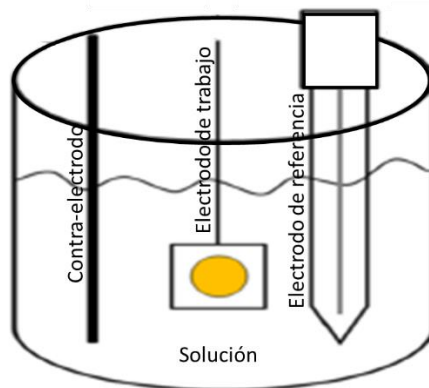


Figura 23. Esquema de la celda de corrosión utilizada en la prueba [44].

En los recubrimientos duros la resistencia a la corrosión es determinada por los defectos en la película, la habilidad de pasivación del sustrato, la microestructura y la magnitud de la corriente catódica del recubrimiento.

Experimentalmente se establece un esquema de polarización, en donde primero se obtiene el potencial de corrosión, cuando la corriente aplicada es cero. El electrodo de trabajo se polariza, ya sea anódicamente o catódicamente para establecer una de las líneas (figura 24). El procedimiento se repetirá con la corriente aplicada invertida, para obtener la segunda línea discontinua. Ya establecido el potencial contra $\log(I)$ en los sitios más nobles y activos del potencial de corrosión, el diagrama polarización está construido para un metal [45], en donde el valor de $\log(I)$ del cruce de las pendientes de las curvas anódica y catódica es directamente proporcional a la velocidad de corrosión. La corriente de corrosión puede ser relacionada directamente con la velocidad de corrosión a través de la ley de Faraday:

$$V_{corr}(mpy) = 0.13(I_{corr}) \frac{W_e}{\rho} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde W es el equivalente electroquímico al peso molecular del metal dividido en el número de electrones involucrados en la reacción anódica, ρ es la densidad del material de prueba en g/cm^3 y 0.13 es una constante que incluye la constante de Faraday y el factor de conversión necesario para dar la tasa de corrosión en milésimas de pulgada por año (MPY), cuando I_{corr} es expresada en $\mu\text{A/m}^2$ [46].

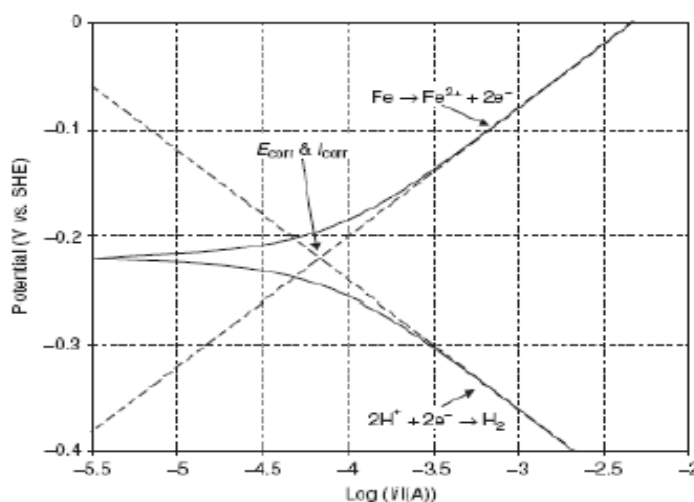


Figura 24. Diagrama de polarización para un acero al carbono. [45]

6.2.3.7. CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE

La biocompatibilidad es la propiedad que presentan ciertos materiales que al ser aplicados sobre tejidos o fluidos corporales de un ser vivo, no inducen reacciones alérgicas ni inflamatorias, manteniendo su integridad y funcionalidad en el tiempo [47], hay ausencia de una reacción fisicoquímica nociva del biomaterial implantado con los tejidos y los fluidos biológicos corporales (soluciones fisiológicas). [47].

Las características superficiales del implante como rugosidad, grado de pulido, porosidad, potencial eléctrico, humectación y comportamiento hidrofóbico o hidrófilo. Son factores decisivos que afectan su biocompatibilidad y determinarán la interacción del implante con las bacterias y su capacidad de formación del biofilm; puesto que éste es el primer contacto con el cuerpo humano que va a determinar el proceso de asimilación o rechazo del implante, así como la velocidad del proceso curativo y, finalmente, la falla o éxito de la implantación. La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico, creando en forma progresiva irritación, inflamación o infección, a tal grado crítico que el implante debe removerse para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la funcionalidad de los órganos [47]. En la figura 25 se muestra el momento en el cual el implante entra en contacto con los tejidos, donde se generan una serie de reacciones en el microambiente biológico debido a la interacción del material implantado con los fluidos del cuerpo, proteínas y varias células [48].

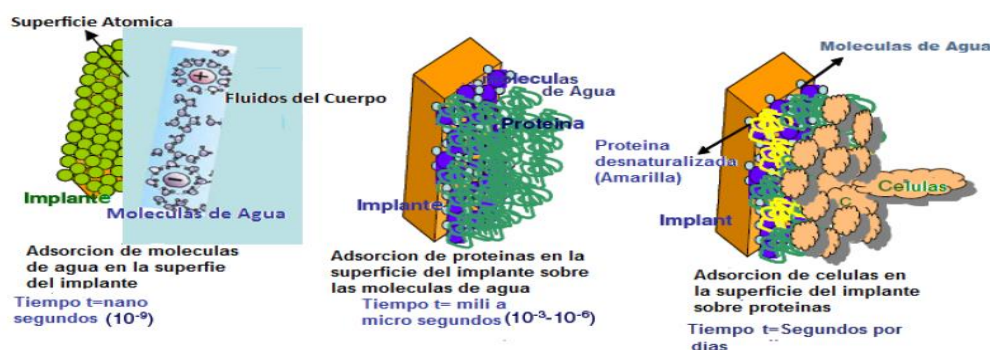


Figura 25. Respuesta al implante en diferentes intervalos de tiempo y las distintas reacciones que ocurren durante la adhesión celular sobre el implante. [48]

Las pruebas de caracterización de biocompatibilidad se clasifican en In Vitro, In vivo y pruebas de uso como la determinación de la energía superficial por medio de ángulo de mojado. [49]

Ensayo de tensión superficial a partir de ángulo de mojado: El estudio de la energía superficial es de gran importancia para determinar el comportamiento de la célula sobre el material, ya que a partir de ella se puede estimar el efecto en la adhesión de células por la componente polar de la energía superficial que determina el carácter hidrofóbico o hidrofílico de las superficies la cual puede ser medida por medio de ángulo de mojado. [50]

Teniendo en cuenta que la energía superficial se define como el aumento de energía libre por unidad de área para crear una nueva superficie y esto es directamente proporcional a la tendencia de absorber moléculas, el análisis del ángulo de contacto consiste en medir el ángulo de contacto entre una gota de un líquido cuando se coloca sobre una superficie, esta se extenderá hasta llegar a un equilibrio de fuerzas en el que la suma de las tensiones interfaciales en el plano es cero. [48] Este fenómeno se describe en la ecuación 8.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{ls} - \gamma_{lv} \cos \theta = 0 \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde γ_{sv} es la tensión superficial sólido-vapor, γ_{ls} representa la tensión líquido-sólido y γ_{lv} representa la tensión líquido-vapor. El ángulo de contacto θ es inversamente proporcional a la capacidad de mojabilidad de la superficie [51].

La tensión superficial de los materiales se basa en el modelo matemático de Owens -Wendt - Kaeble (ecuación 9), para lo cual se requiere dos líquidos con tensiones superficiales conocidas al igual que sus contribuciones polar y dispersiva, donde θ es el ángulo de contacto del líquido con la superficie del sólido, la tensión superficial del líquido (dinas/cm²) y la componente de dispersión γ_l^d y polar γ_l^p de los líquidos y sólidos. A partir del sistema de ecuaciones formado se calcula la componente dispersiva γ_s^d y polar γ_s^p del sólido; la tensión superficial del sólido se calcula como la suma de ambas componentes.

$$\frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2} = \left[(\gamma_l^d \gamma_s^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{Ecuación 9}$$

A partir de la ecuación 9, se puede determinar la tensión interfacial entre el sólido y la sangre la cual está dada por la ecuación 10.

$$\gamma_{\text{Sólido-Sangre}} = \left[(\gamma_{\text{Sangre}}^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_{\text{Sólido}}^p)^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left[(\gamma_{\text{Sangre}}^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_{\text{Sólido}}^d)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad \text{Ecuación 10}$$

La figura 26 muestra la influencia de la energía superficial del material sobre el crecimiento celular.

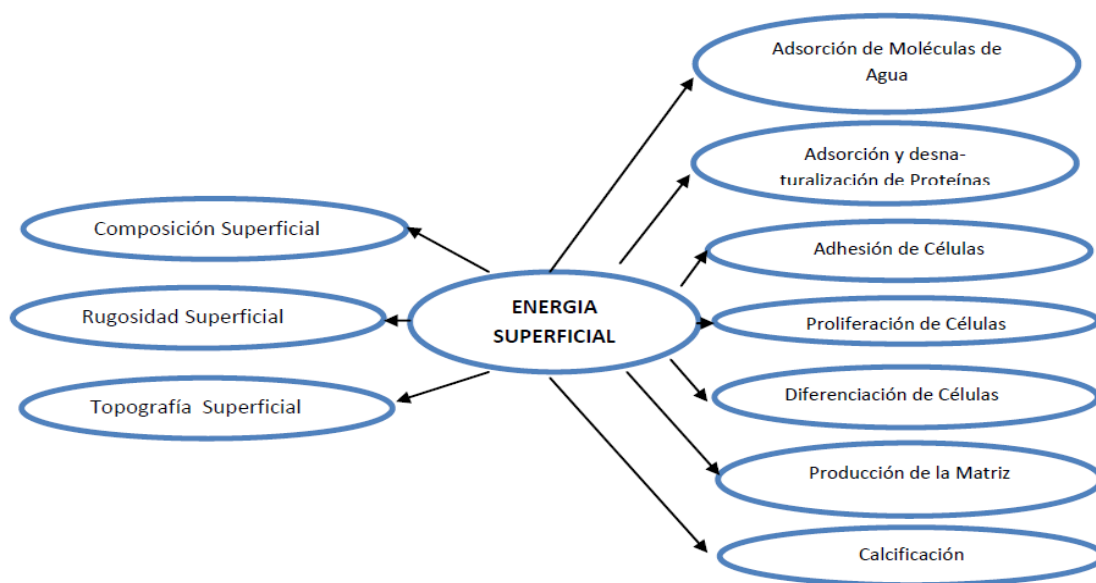


Figura 26. Influencia de la energía superficial del material con el crecimiento celular. [48]

Crecimiento celular, pruebas in vitro: Estas pruebas se realizan en tubos de ensayo o en una placa de cultivo, fuera de un organismo vivo. Son ensayos diversos, pero en general se realizan colocando el material en contacto directo con poblaciones celulares o bacterias y miden: el grado de citotoxicidad o crecimiento celular, funciones metabólicas de la célula y el efecto del material sobre el material genético de la célula (mutagénesis) [49]. Un ejemplo de las células utilizadas para

determinar la adhesión y proliferación celular de una superficie son los Osteoblastos y hemoblastos. [52]

Para las pruebas in vitro, se utiliza la solución de Hank (tabla 1), la cual es un medio de cultivo estándar usado en la investigación biomédica para la conservación celular con ambientes rico en cloruro [53] y simula el fluido sanguíneo.

Tabla 1. Composición de solución de Hank [53].

Reactivo	Concentración (g/L)
NaCl	8
KCl	0,4
NaHCO ₃	0,35
C ₆ H ₁₂ O ₆	1,0
NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	0,25
MgCl ₂ 6H ₂ O	0,19
Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O	0,06
MgSO ₄ 7H ₂ O	0,06

6.2.4. MATERIALES

Los materiales a utilizar como recubrimiento de este proyecto son el platino e iridio los cuales serán depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L.

- **Platino:** El platino es un metal noble perteneciente al grupo 10 de la tabla periódica es un metal de transición blanco grisáceo, blando, dúctil, resistente a la corrosión y biocompatible con el cuerpo humano siempre y cuando este no forme sales; es muy empleado en joyería, industria eléctrica y electrónica, como catalizador de automóviles entre otras aplicaciones. En la tabla 2 muestra las propiedades del platino. El precio del platino en Colombia es de \$102911,33 el gramo [54].

Los metales del grupo del platino (platino, paladio, iridio, rodio, osmio y rutenio) se encuentran ampliamente distribuidos sobre la tierra. El platino no es afectado por la atmósfera aun en ambientes industriales con contenido de azufre. Conserva su brillantez y no exhibe película de óxido cuando se calienta, aunque se forma una película fina adherente debajo de los 450°C (842°F). El platino puede ser maquinado en alambres finos y láminas delgadas. [55]

- **Iridio:** El iridio es un elemento químico de aspecto blanco plateado y pertenece al grupo de los metales de transición. El número atómico del iridio es 77. Entre las características que tiene el iridio, así como las del resto de metales de transición se encuentra la de incluir en su configuración electrónica el orbital d, parcialmente lleno de electrones. Propiedades de este tipo de metales, entre los que se encuentra el iridio son su elevada dureza, el tener puntos de ebullición y fusión elevados y ser buenos conductores de la electricidad y el calor, en la tabla 2 se puede observar las propiedades del iridio.

Tabla 2. Propiedades del platino e iridio. [55]

Símbolo químico	Pt	Ir
Número atómico	78	77
Grupo	10	9
Periodo	6	6
Aspecto	blanco grisáceo	blanco plateado
Bloque	d	d
Densidad	21450 kg/m ³	22560 kg/m ³
Masa atómica	195.078 u	192.217 u
Radio medio	135 pm	135 pm
Radio atómico	177	180
Radio covalente	128 pm	137 pm
Configuración electrónica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²
Estados de oxidación	2, 4 (basicidad media)	2, 3, 4, 6 (basicidad media)
Estructura cristalina	cúbica centrada en las caras	cúbica centrada en las caras
Estado	sólido	Sólido
Punto de fusión	2041.4 K	2739 K
Punto de ebullición	4098 K	4701 K
Calor de fusión	19.6 kJ/mol	26.1 kJ/mol
Presión de vapor	0,0312 Pa a 2045 K	1,47 Pa a 2716 K
Electronegatividad	2,28 (Pauling)	2,20 (Pauling)
Calor específico	130 J/(kg·K)	130 J/(kg·K)
Conductividad eléctrica	9,66 × 10 ⁶ /m Ω	19,7 × 10 ⁶ /mΩ
Conductividad térmica	71,6 W/(m·K)	147 W/(m·K)

Las aleaciones de platino e iridio presentan sus mejores propiedades tanto físicas como químicas cuando el contenido de iridio en el platino es del 10%. En la tabla 3 se observa algunas de las propiedades de esta aleación. Tanto el platino como el iridio presentan una estructura cristalina FCC, la cual tiene un grupo espacial Fm3m.

Tabla 3. Características del Pt- 10%Ir. [55]

Característica	Descripción
Densidad g/cm ³	21,53
Dureza vickers	131
Esfuerzo tensil Mpa	380
Punto de fusión °C	1790

- **Acero inoxidable 316L:** Acero inoxidable austenítico aleado al Cromo-Níquel-Molibdeno. La adición de Molibdeno le confiere una alta resistencia a la corrosión por picado (pitting). No es templable ni magnético. Gran resistencia a

la acción corrosiva de reactivos químicos (en especial al ácido sulfúrico) y a la atmósfera marina. Su aplicación es frecuente en la industria alimenticia, papelera y construcción. El grado 316L, tiene un más bajo contenido de carbono, lo cual aumenta la temperatura de resistencia a la corrosión intergranular, además de mejorar su soldabilidad. Es utilizado en refinerías, en la Industria alimenticia, minera, pesquera, química, farmacéutica y en la agroindustria. Algunos usos son silos de almacenamiento de pulpa y cemento, estanques para ácido sulfúrico y combustibles. Estanques para fermentación y sistemas de drenaje. Pasarelas, plataformas, escaleras, barriles, ciclones y sistemas de filtración de aire. Ductos y spools de grandes diámetros y equipos hospitalarios, En la tabla 4 se puede observar las propiedades mecánicas del acero. [56]

Tabla 4. Propiedades mecánicas del acero 316L [56]

Esfuerzo de fluencia (MPa)	170
Esfuerzo de tracción (MPa)	485
Elongación (%)	40
Dureza Brinell (HB)	217

7. CAPITULO II: METODOLOGÍA Y DETALLES EXPERIMENTALES.

7.1. PREPARACIÓN DEL SUSTRATO.

El acero inoxidable AISI 316L se adquirió de manera comercial en forma de barra cilíndrica con 25,4 mm de diámetro, la cual es cortada y rectificada para obtener cilindros de 5 mm de espesor, la superficie de las muestras se preparó con base a la norma ASTM E3-11, utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) con una serie de granulometría creciente (80 a 2500), luego se realizó un pulido con paño hasta alcanzar un acabado tipo espejo.

Después, se modificó la superficie del sustrato por medio de micro sandblasting, por medio de un equipo marca SANDSTORM Expert, utilizando un particulado de alúmina (Al₂O₃) con un tamaño de partícula ~ 50 µm, la cual se proyectó a una presión de 6 Psi y tiempo constante, se tomaron diferentes distancias de proyección que de acuerdo a la literatura, las distancias adecuadas para obtener rugosidades promedio entre los 140 nm y 540 nm fue de 5 cm y 3 cm respectivamente. A partir de la modificación de la superficie del acero, se clasificaron las muestras como rugosidad baja (RB), media (RM) y alta (RA); en donde RB pertenece a una superficie tipo espejo, RM la superficie obtenida a una distancia de proyección de 5 cm y RA a una distancia de proyección de 3 cm.

Por último, las muestras de acero 316L, silicios y sílice fundida (dynasil), orientados en la dirección (111) y (100) respectivamente, se prepararon para la deposición sometidos a una limpieza en un equipo de ultrasonido Modelo UD50SH-2L, por 15 minutos en alcohol isopropílico, eliminando manchas de grasa o polvos que aparecen durante la manipulación.

7.2. DEPOSICIÓN DE PELICULAS DELGADAS.

La síntesis de los recubrimientos de platino e iridio en forma de película delgada se realizó utilizando la técnica de Magnetron Co-Sputtering, por medio de un equipo marca AJA International ATC 1500, en la tabla 5 se observa los parámetros del sistema Magnetron Sputtering.

Tabla 5. Parámetros del sistema Magnetron Sputtering.

Distancia entre electrodos (cm)	17
Diámetro del cátodo (cm)	5,08
Geometría de los cañones	Planares, diámetro: 5,08 cm, altura: 0,68cm
Velocidad de rotación del sustrato (rpm)	30
Temperatura (°C)	Temperatura de cuarto (RT)
Sistema de vacío	Bomba mecánica marca Marathon, Bomba turbo molecular marca Varian 170.
Sensores de presión	Sensor Baratron Convectron para presiones desde 750 Torr hasta 1×10^{-2} torr, sensor manómetro capacitivo para rangos de presiones desde 1×10^{-2}

	hasta 1×10^{-4} Torr, sensor de tipo Galga iónica para presiones entre 1×10^{-4} hasta 1×10^{-11} torr.
Gas	Argón grado 5.0 de alta pureza
Presión base (torr)	6×10^{-6}
Presión de trabajo (torr)	3×10^{-3}
Fuente de Potencia	ATX 1500, rango hasta 25W/cm ²
Fuente bias	Advance Energy rango hasta 1KV

Los blancos de platino (Pt) e iridio (Ir) con 99,999% y 99,99% de pureza respectivamente; comprados de manera comercial a la compañía PLASMATERIALS, tienen un diámetro de 5,08 cm y 3 mm de espesor, para llevar a cabo la deposición de la película de Pt-10%Ir se realizó una capa semilla de platino con un espesor de aproximadamente 100 nm; en la tabla 6 se muestran los parámetros de deposición:

Tabla 6. Parámetros de deposición Pt-Ir.

Material	Blanco Precursor	Presión de trabajo (mTorr)	Flujo de Ar (SCCM)	Potencia del blanco (W)	Voltaje BIAS (V)	Tiempo de deposición (min)
Platino (Pt)	99,999% Pt	3×10^{-3}	10	50	-100	39
Iridio (Ir)	99,99% Ir	3×10^{-3}	10	20	-100	39

Antes de la deposición se realiza una limpieza in situ llamado “plasma cleaning” donde utilizando una descarga luminiscente con potencia menor a la potencia de deposición (voltaje bias), se realiza un bombardeo iónico de poca energía sobre el sustrato logrando remoción de partículas e impurezas que no fueron eliminadas durante la limpieza por ultrasonido y produciendo mayor densidad de puntos de adsorción para promover una nucleación homogéneas a lo largo de toda la superficie. El blanco también se ve expuesto a la formación de plasma sobre su superficie y por tanto se somete a pulverización limpiando impurezas remanentes en su superficie.

La necesidad de disponer de una atmósfera controlada y realizar un proceso de deposición libre de impurezas, se debe alcanzar una presión de vacío de 6×10^{-6} Torr, lo que requiere 6 horas de evacuación previa. En la figura 27 muestra la variación de la presión con respecto al tiempo del sistema de evacuación del equipo utilizado para depositar los recubrimientos.

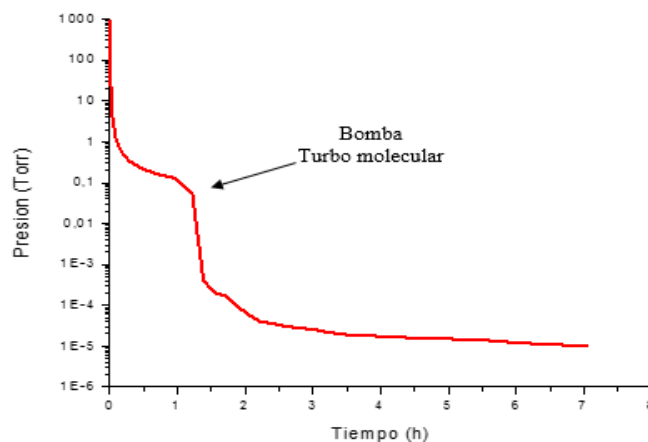


Figura 27. Curva de vacío, Presión vs tiempo.

A partir de las curvas corriente (I) voltaje (V) (figura 28) se observó el comportamiento del plasma, ya que si se aplica altas potencias podría poner en riesgo la integridad del cátodo y formar arco durante la deposición; como los blancos de platino e iridio presentan un espesor de 3 mm, el cual es menor que la geometría de los cañones, se aumentó suavemente la potencia del blanco hasta alcanzar los 50 Watts para evitar un posible choque térmico o fractura del cátodo.

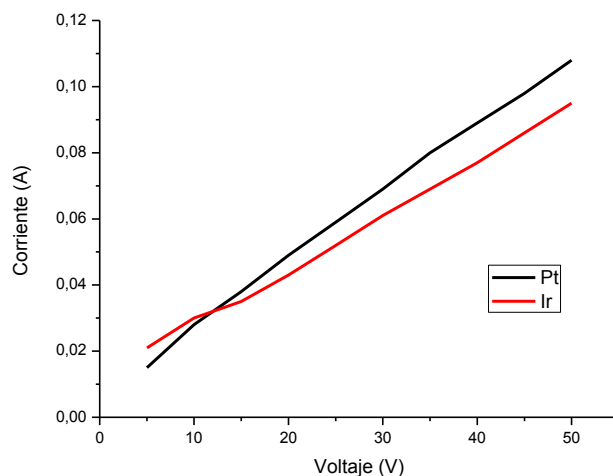


Figura 28. Corriente vs Voltaje del Pt, Ir.

El proceso de deposición, se realiza teniendo en cuenta los procedimientos ubicados en el manual de usuario del laboratorio de recubrimientos duros y aplicaciones industriales RDAI para el uso del magnetrón. Las probetas se ubican de manera simétrica sobre el porta-sustrato, con el fin de tener una distribución de espesores equivalente en cada superficie recubierta (figura 29). De acuerdo a las condiciones de deposición mencionadas anteriormente, se obtuvo una película con 10,02% en peso de Ir y 89,98% en peso de Pt (Ver anexo 1).

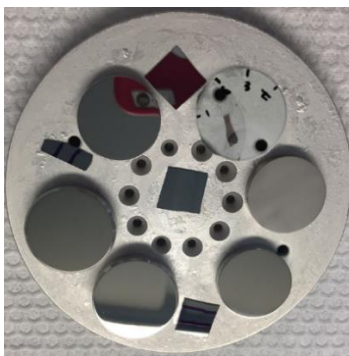


Figura 29. Ubicación de las muestras.

7.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL.

La caracterización química del material se realizó por medio de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), para determinar la composición química elemental de los recubrimientos depositados, se realiza un mapeo químico en el microscopio electrónico Marca JEOL Modelo JSM 6490LV, el cual cuenta con una sonda para microanálisis químico marca INCAPenta FETx3.

La caracterización estructural se realizó por medio de difracción de rayos X (DRX), en el centro de ingeniería y desarrollo industrial (CIDESI), utilizando un equipo Rigaku Smart Lab, Se usó una fuente de rayos X de Cu α con una longitud de onda λ de 1,54 Å, utilizando un filtro de níquel, los datos fueron obtenidos bajo condiciones de ángulo de incidencia rasante de 2°, en un rango de 2 θ de 20° a 90° con un tamaño de paso de 0,020°. Los parámetros de red de las estructuras fueron obtenidas por medio del software PDXL y la base de datos ICDD.

7.4. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

La caracterización superficial se realizó por medio de perfilometría de contacto, en donde se calculó el espesor de la película, los esfuerzos intrínsecos y la rugosidad de los recubrimientos utilizando un equipo KLA Tencor D-120 perteneciente al laboratorio RDAI, el cual posee, un software (AlphaStep Development series) para realizar las mediciones, una sonda stylus (aguja) con punta de diamante que le permite obtener perfiles con resoluciones desde 10 Å hasta 100µm. Los parámetros utilizados en el ensayo para determinar el espesor de la película, los esfuerzos intrínsecos y la rugosidad del acero antes y después del recubrimiento, se encuentran adjuntos en la tabla 7.

- Para medir el espesor del recubrimiento, se hicieron perfiles sobre el sustrato de silicio con los parámetros mencionados en la tabla 7, la línea hecha para el escalón se hizo con un marcador no borrable, que al depositar la película sobre los silicios marcados, el recubrimiento que quedará sobre el trazo del marcador sería fácilmente removido utilizando un aplicador de algodón con alcohol.

Tabla 7. Parámetros de medición, ensayo perfilometría.

Medición	Espesor	Esfuerzos residuales	Rugosidad
Material	Silicio (111)	Dynasil (100)	Acero 316L
Distancia (mm)	2	20	6,4
Velocidad (mm/s)	0,1	0,2	0,05
Fuerza (mg)	10	10	10
Rango μm	400	400	400
Distancia entre perfiles (mm)	1	-	0,32
Orientación de la medición ($^{\circ}$)	0	Cada 45	0
Número de perfiles	10	4	20

- Para determinar los esfuerzos, se realizaron perfiles cada 45° sobre sustrato de dynasil con y sin recubrimiento utilizando los parámetros mencionados anteriormente; a partir de la ecuación de Stoney el equipo calcula el esfuerzo, ingresando el perfil antes y después del recubrimiento, el espesor de la película en Armstrong, el espesor y la constante elástica del dynasil.
- La rugosidad del sustrato con y sin recubrimiento se realizó teniendo en cuenta los parámetros mencionados en la tabla 7, se realizó una matriz de medición, con el fin de obtener una mayor certeza de la rugosidad superficial; a través de los perfiles obtenidos y con ayuda del software Apex 3D basic, se calcula los parámetros 2D de rugosidad promedio (R_a), rugosidad cuadrática media (R_q), la altura máxima del perfil al interior de una longitud básica (R_z), el factor de asimetría (R_{sk}) y la curtosis (R_{ku}) definidos por la norma ISO 4287.

7.5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Las propiedades mecánicas (dureza, módulo de elasticidad, resistencia a la deformación plástica) se determinaron mediante Nanoindentación utilizando un equipo NANOVEA M1 Hardness Tester perteneciente al laboratorio de Recubrimiento Duros y Aplicaciones Industriales RDAI. Por medio de un indentador Berkovich de punta de diamante acoplado a una cabeza de nanoindentación y un marco de control de desplazamientos NANOVEA SERIES con una complianza de $0.00035 \mu\text{m/mN}$.

La obtención y análisis de datos se realizó utilizando el software NANOVEA, complianza, penetración inicial y área de contacto, utilizando ajustes polinomiales a los datos obtenidos inicialmente mediante un patrón de sílice fundida. De acuerdo al modelo de Oliver y Pharr se realizó indentaciones por debajo del 10% del espesor de recubrimiento. Las condiciones del ensayo se observan en la tabla.

Tabla 8. Parámetros de nanoindentación.

Carga de contacto inicial (mN)	0,015
Compliance del equipo ($\mu\text{m}/\text{mN}$)	0,00035
Tipo de indentador	Berkovich de punta de diamante
Matriz	5x5
Número de puntos en la carga	30
Número de puntos en la descarga	50
Carga aplicada para el acero (mN)	15
Carga aplicada para el recubrimiento (mN)	10

7.6. CARACTERIZACIÓN ADHESIVA DEL RECUBRIMIENTO.

Las propiedades adhesivas del recubrimiento se determinó a partir del ensayo de rayado dinámico (Scratch), con base a la norma ASTM C1624-05, utilizando un equipo NANOVEA M1 con un acople para el rayado dinámico (Nanoindentador scratch tester) y un software NANOVEA SCRATCH TESTER. El tipo de indentador utilizado fue Rocwell C, con punta de diamante de 200 μm de diámetro, con una fuerza de 0,1- 35 N y una distancia de 3,5 mm.

7.7. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.

Con base a la norma ASTM G99-05 se realizó la caracterización tribológica evaluando el coeficiente de fricción y desgaste del acero y el recubrimiento, utilizando un equipo CSEM Instruments Tribometer con un sistema Ball on Disk (BOD) perteneciente al laboratorio R.D.A.I. de la universidad del valle; el equipo contiene un software (CSEM-XTribo 2.5) el cual permite recopilar los datos del ensayo, a continuación, las condiciones experimentales del ensayo se adjuntan en la tabla 9. El contrapar de alúmina fue escogido por su alta estabilidad química, ya que no reacciona con la superficie del material, la carga de 1 N se debe a la carga aproximada que ejerce una persona de 80 Kg sobre los meniscos de la rodilla.

Tabla 9. Parámetros ensayo tribología.

Contra par	Alúmina (Al_2O_3)
Radio contra par (mm)	6
Radio (mm)	3
Velocidad (cm/s)	5
Carga (N)	1
Numero de ciclos	5000
Distancia (m)	100
Humedad relativa (%)	56
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	18,7
Limpieza	Alcohol isopropílico

7.8. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Con base a la norma ASTM G59-97 se determinó la resistencia a la corrosión de los materiales en dos medios diferentes (salmuera y solución de Hanks), utilizando un potenciostato galvanostato marca PG-TEKCORR 4.1 USB, perteneciente al laboratorio RDAI, en donde se realizó un ensayo potenciodinámico, con las Curvas Tafel se halló la velocidad de corrosión en mMPY (miles de milésimas de pulgada por año); en la tabla 10 se describen las condiciones del ensayo.

Tabla 10. Parámetros del ensayo de corrosión.

Solución	Salmuera (H ₂ O+NaCl 3,5%)	Solución de Hanks
Electrodo de referencia	Ag/AgCl	Ag/AgCl
Contra electrodo	Grafito	Grafito
Temperatura (°C)	28	28
PH	7	7,2
Área (cm ²)	1	1
Velocidad	1mV/seg	1mV/seg
Dirección	Catódica	Catódica
Barrido de voltaje	100mV – 900mV	100mV – 900mV

7.9. CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE DEL MATERIAL.

La caracterización biocompatible de los recubrimientos se realizó a partir de la tensión superficial por medio de ángulo de mojado.

7.9.1. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

La tensión superficial de los materiales se obtuvo por el método del ángulo de mojado, considerando la norma ASTM D7490 que se basa en el modelo matemático de Owens -Wendt - Kaelble (ecuación 9), utilizando dos líquidos con tensión superficial, componentes polar y dispersiva conocida, como lo son el agua destilada y glicerol (tabla 11). También se determinó la tensión interfacial entre el sólido y la sangre a partir de la ecuación 10.

Para llevar a cabo el experimento, se limpió la muestra con alcohol isopropílico, luego se deposita una gota del líquido sobre la superficie del material, esta se deja caer sobre la muestra y por medio de una cámara de alta resolución (marca Nikon d7100 con lente sigma 70 – 300 macro), se toma una imagen digital del sistema, posterior a ello se realiza el cálculo del ángulo de mojado por un software de medida (Meazure) como se observa en la figura 30.

Tabla 11. Parámetros de tensión superficial de los fluidos de prueba.

Fluido	Componente Dispersiva (dyn/cm)	Componente Polar (dyn/cm)	Tensión superficial (dyn/cm)
Agua destilada	21,8	51,0	72,8
Glicerol	33,6	29,7	63,3
Sangre	11,2	36,3	47,5

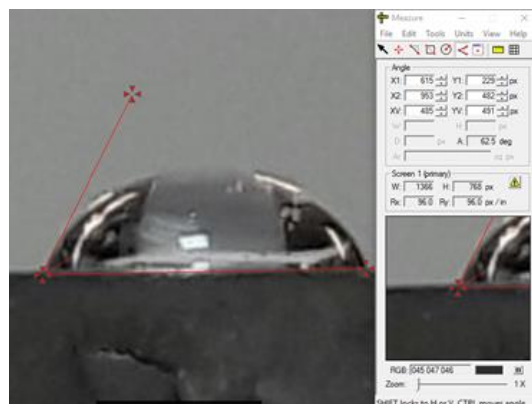


Figura 30. Determinación del ángulo de mojado. [48]

7.9.2. CRECIMIENTO CELULAR.

La manipulación de las células de osteoblastos de conejo se realizó bajo condiciones de esterilidad utilizando una cámara de flujo laminar horizontal; primero se descongelaron las células colocándolas en un baño termoregulado durante 5 minutos o hasta que no haya contenido de hielo, la preparación de subcultivos para las células de osteoblastos, se realizó por medio de placas de petri en donde las células fueron incubadas a 37° C con un pH 7,4 y una concentración de CO₂ de 5% para simular las condiciones del cuerpo humano.

Para determinar la adhesión celular, primero se esterizaron las muestras a ensayar, luego se sembró e incubó las células por 24 horas. Para retirar las células sin adherir, se lavó la superficie de las muestras con agua estéril; las células que permanecieron adheridas a la superficie fueron fijadas y teñidas con 300 µL de una solución compuesta por 0,1 % de azul de toluidina y 3,5 % de paraformaldehído. Por último, se midió la absorción óptica mediante un ensayo inmunoabsorbente ligado a enzimas [52].

Para el ensayo de crecimiento celular, se sembraron células osteoblasticas las cuales tuvieron tiempos de incubación de 12, 24 y 48 horas. Al final de cada periodo, la cantidad de células presentes fue medida por medio de absorbancia.

8. CAPITULO III: ANALISIS Y RESULTADOS

8.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.

Para la caracterización estructural del material, en la figura 31 se observa el patrón característico de una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC), El pico presente alrededor de los 50° corresponde al sustrato de silicio.

De acuerdo al patrón de difracción descrito en la carta No 01-001-1194, se identificaron los planos del patrón de difracción del platino (Pt), observándose que el crecimiento preferencial del material se encuentra en los planos (111) y (200); al ingresar el Ir en la estructura del Pt, se genera un desplazamiento hacia la derecha de los picos de difracción, lo cual indica una contracción de la red cristalina debido a la inclusión de los átomos de Ir, provocando un cambio en las intensidades de los planos del Pt, tomando como crecimiento preferencial los planos (111) y (220) [14].

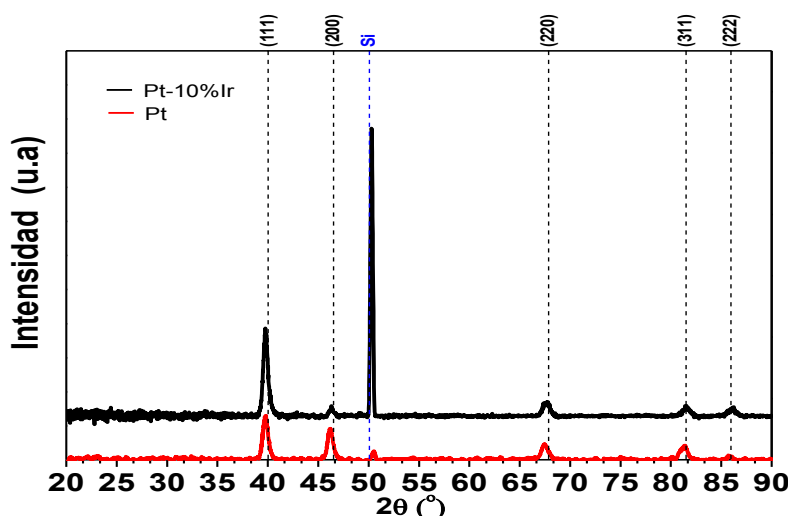


Figura 31. Difracción de rayos X para el PtIr.

8.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

Las películas de Pt-Ir con capa semilla presentaron un espesor de $694,87 \pm 35,42$ nm; Los esfuerzos residuales de la película fueron tipo compresivos con un valor de $485,47 \pm 165,76$ MPa; la rugosidad del acero y el recubrimiento con rugosidad baja o superficie tipo espejo (RB), rugosidad media (RM) y rugosidad alta (RA) se determinó a partir de la rugosidad promedio (Ra), la rugosidad media cuadrática (Rq), la altura máxima del perfil al interior de una longitud básica (Rz), factor de asimetría (Rsk) y curtosis (Rku). De acuerdo a la figura 32a, se puede observar que Ra y Rq se mantiene constante para las muestras de acero con y sin recubrimiento, ya que el error del recubrimiento se encuentra dentro del rango de error del acero.

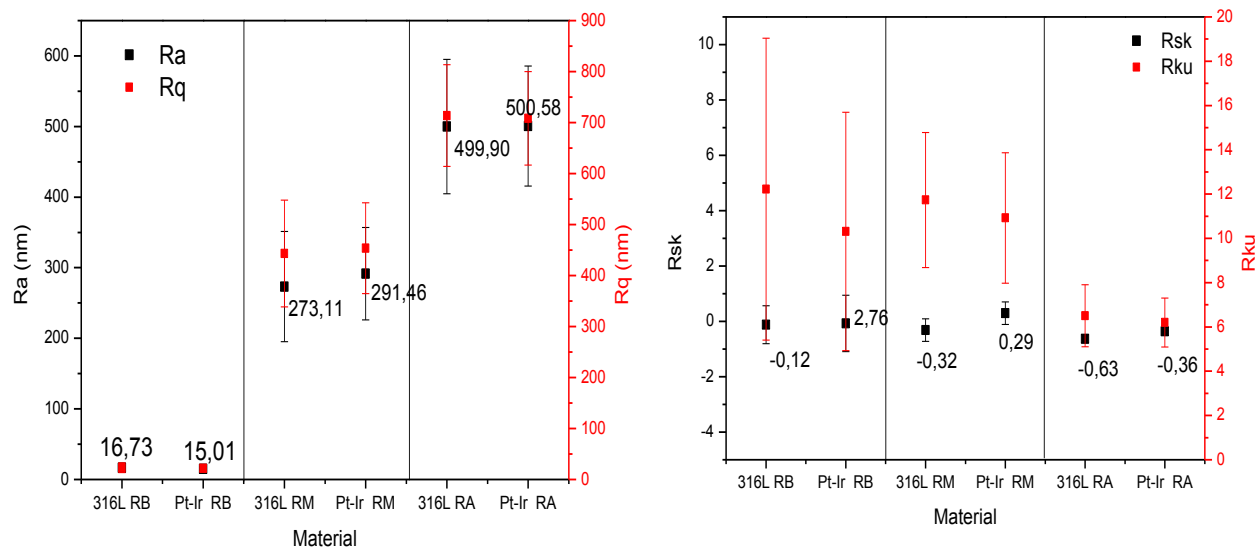


Figura 32. Parámetros de rugosidad a) Ra, Rq y b) Rsk, Rku del acero y el recubrimiento.

Para las muestras RB, la curtosis (Rku), presenta una alta desviación debido a la poca uniformidad de la superficie (figura 32b), ya que, en la morfología del sustrato (figura 33a) se observa picos altos y valles profundos distribuidos en la superficie de manera aleatoria; por otro lado, el factor de asimetría (Rsk) con el recubrimiento (PtIr RB) tiende a ser más positivo, esto se debe a que las mesetas y valles profundos y finos que presentaba el acero antes del recubrimiento fueron llenados con la película generando una superficie con picos más uniforme.

A pesar de la modificación en la superficie del sustrato (RM y RA), en la figura 32b se observa que la curtosis disminuye a medida en que aumenta la rugosidad, ya que los picos presentes en la superficie del acero son más frecuentes (figura 33 b y c) a comparación de RB.

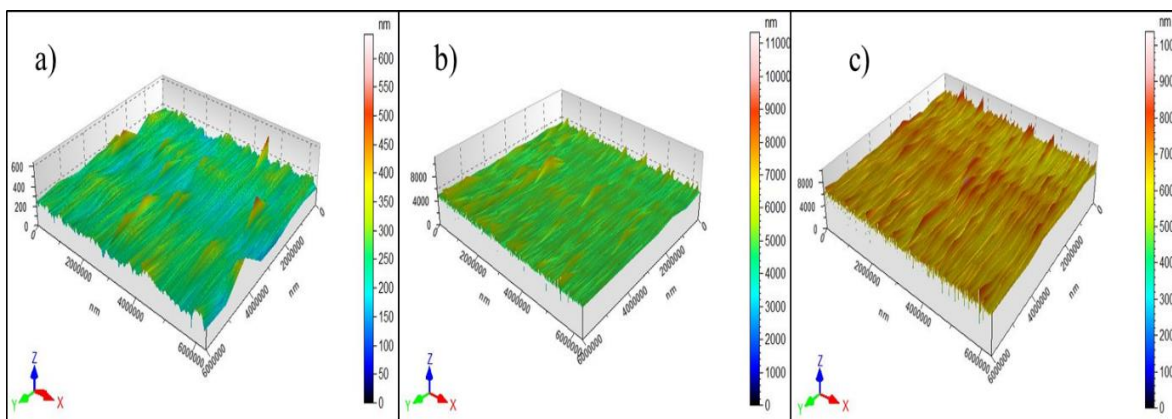


Figura 33. Imagen 3D de la morfología del sustrato con: a) rugosidad baja (RB), b) rugosidad media (RM) y c) rugosidad alta (RA).

De acuerdo a lo anterior, se debe tener en cuenta que el cambio de la morfología es de gran importancia para la adhesión celular, ya que está ligada a una morfología superficial apropiada, que al aumentar la rugosidad del implante, el área de contacto entre el implante y el tejido aumenta, presentando una mayor

adhesión celular, lo que se vuelve un factor importante dentro de los materiales biocompatibles, los cuales están en contacto directo con los tejidos de un sistema vivo. [57] Por lo tanto, los arreglos cito esqueléticos como la orientación, migración y producción celular están directamente influenciados por la topografía de la superficie [58].

Por otra parte, como la desviación típica de la distribución de altura corresponde a la rugosidad media cuadrática (R_q) y R_a a la rugosidad promedio, la relación R_q/R_a hace referencia al coeficiente de variación (CV), teniendo en cuenta que para un $CV=1$ se presenta una distribución normal de los datos, para $CV < 1$ se presenta poca variación y para un $CV > 1$ existe una alta variación en los datos; de acuerdo a la tabla 12, se presenta una alta variación, dando a inferir que se tiene una superficie poco homogénea.

Tabla 12. Relación R_a/R_q y R_z/R_a .

Material	R_q/R_a	R_z/R_a
316L RB	1,38	11,35
PtIr RB	1,45	11,78
316L RM	1,62	15,21
PtIr RM	1,56	14,06
316L RA	1,43	10,81
PtIr RA	1,42	10,64

El parámetro R_a y R_q no es suficiente para evaluar la calidad de la superficie, ya que no ofrece información sobre orden, forma y la distribución de picos y valles. La relación que ayuda a determinar la calidad de la superficie está dada por R_z/R_a , la cual es útil para estudiar superficies desgastadas, en donde un valor bajo de este parámetro podría indicar menor desgaste abrasivo y el tribosistema puede continuar funcionando en buenas condiciones, de lo contrario, la superficie se caracteriza con picos altos y valles profundos aumentando el desgaste abrasivo del material, generando fallas en el tribosistema [59]. Por lo tanto, como el acero y la película (tabla 12), presentan valores relativamente altos de esta relación, se puede inferir que en un tribosistema el material puede sufrir desgaste abrasivo.

8.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

La dureza (H), módulo de Young (E) y la resistencia a la deformación plástica (H^3/E^2) del acero y el recubrimiento a diferente rugosidad se muestra en la figura 34. El aumento de la dureza para la rugosidad RM y RA se debe a la deformación plástica que sufre el material a la hora de modificar la superficie, sin embargo, debido a los valles que presenta la muestra se genera una variación en los datos de dureza como el módulo de elasticidad, esto se ilustra en las curvas carga descarga del material (figura 35).

Por otra parte, en general la resistencia a la deformación plástica de la película es menor que el acero, lo cual se puede inferir que la película presenta mayor

plasticidad, al presentar una estructura cristalina con un número elevado de sistemas de deslizamiento, haciendo que el material sea bastante dúctil debido a las extensas deformaciones plásticas que puede conseguirse en estos sistemas [33].

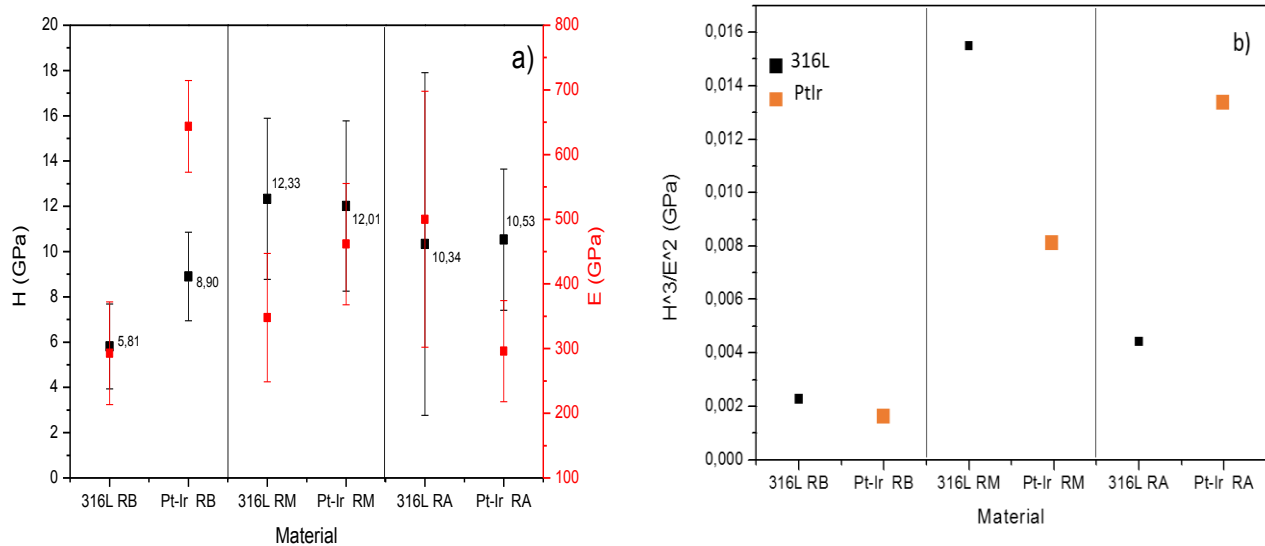
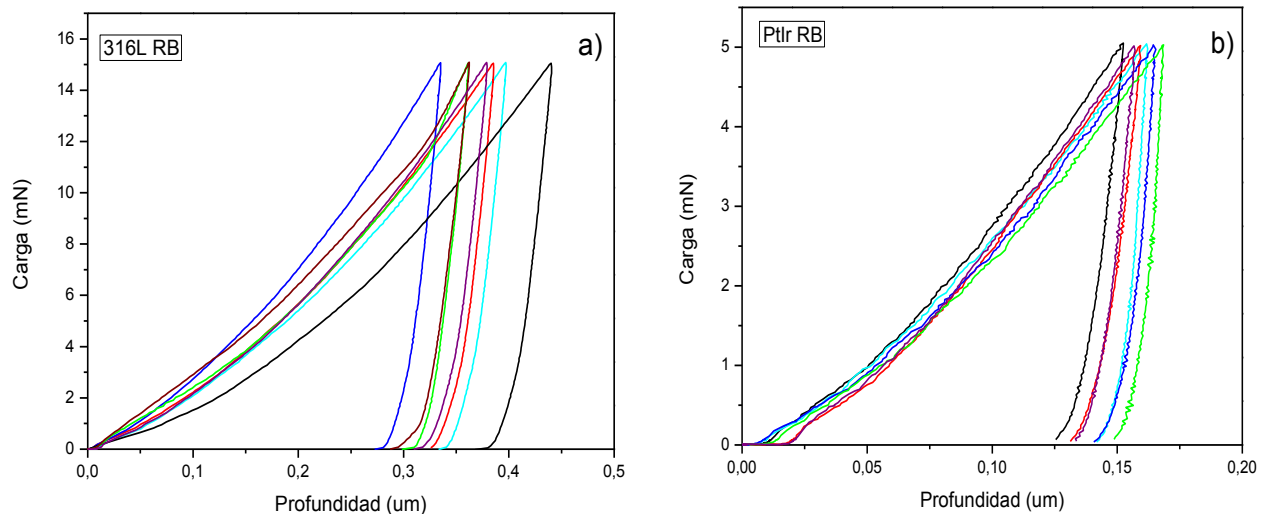


Figura 34. a) Dureza, módulo de Young y b) resistencia a la deformación plástica del acero y el recubrimiento.

En las curvas carga descarga (Figura 35) se observa que la dispersión o variabilidad de los datos aumenta a medida que incrementa la rugosidad, esto se debe principalmente al método de ensayo, en donde al tener una punta berkovich piramidal y realizar una matriz de indentación, la punta puede indentar en picos o valles presentes en la superficie del material, generando durezas muy altas o muy bajas que no son característicos del material.



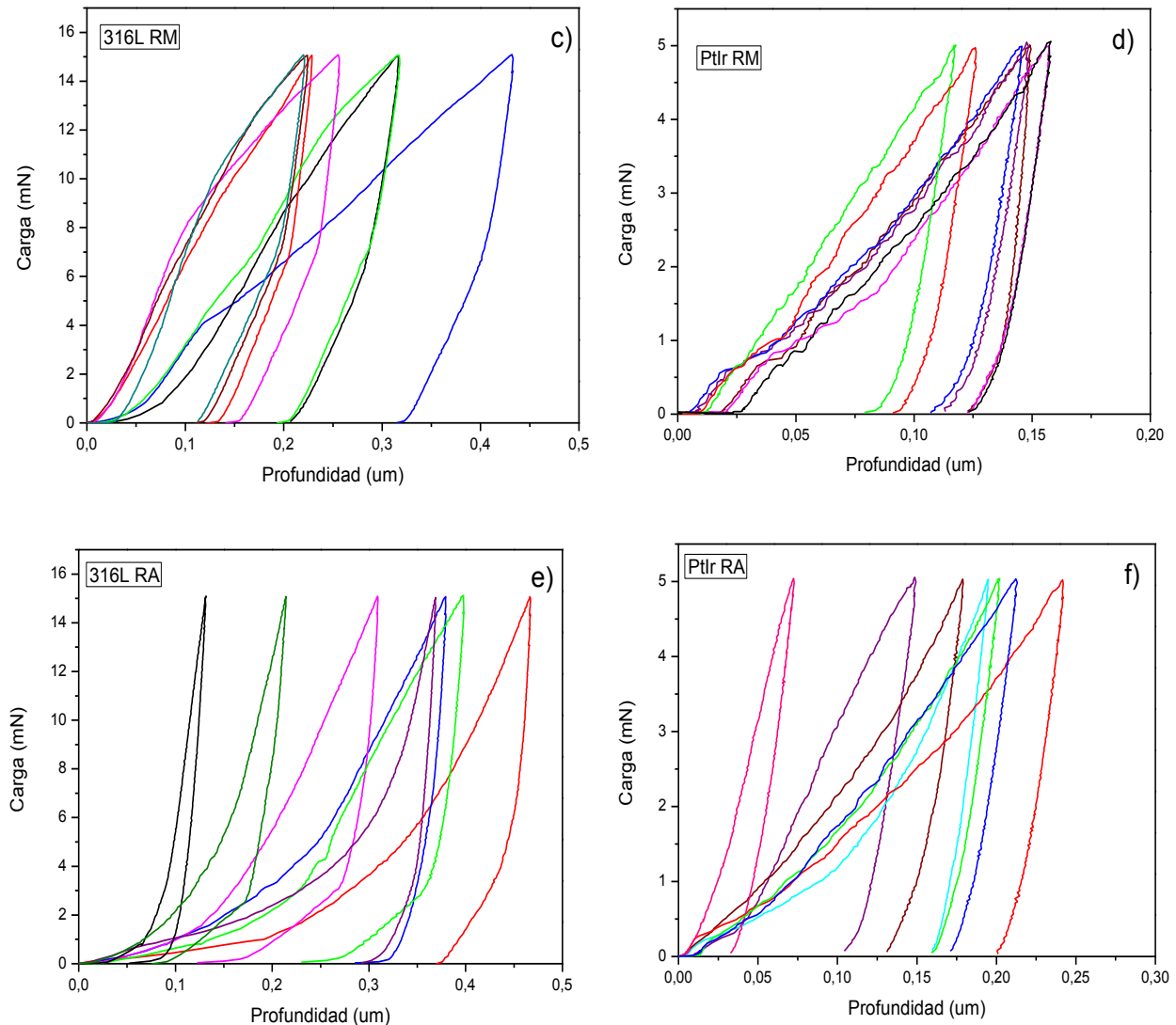


Figura 35. Curvas carga descarga de acero (a,c, e) y el recubrimiento (b, d, f).

8.4. CARACTERIZACIÓN ADHESIVA DEL RECUBRIMIENTO.

La caracterización adhesiva del recubrimiento se determinó a partir de la carga crítica del material y el tipo de falla presente, ya que la carga crítica se presenta cuando se observa un cambio de pendiente en la curva de coeficiente de arrastre vs distancia y es proyectada sobre la fuerza normal, dando como resultado la carga a la cual el material comienza a fallar.

En la figura 37 se puede apreciar la curva de coeficiente de arrastre y fuerza normal vs distancia para el material RB, en donde se observa la carga crítica a la cual el material tiende a fallar; como el recubrimiento presenta menor resistencia a la deformación plástica, este tiende a deformarse con mayor facilidad, generando una falla tipo cohesiva del material. La primera falla cohesiva se encuentra

alrededor de los 0,3 mm con una carga de 3,83 N, en donde se observa espaleación de recuperación sin desprendimiento de película; a medida en que aumenta la carga, el material tiende a deformarse más, generando mayores espalaciones, hasta que llega a un punto en que empieza a generarse grietas grandes y profundas paralelas al movimiento del indentador, las cuales pueden apantallarse con la deformación del material.

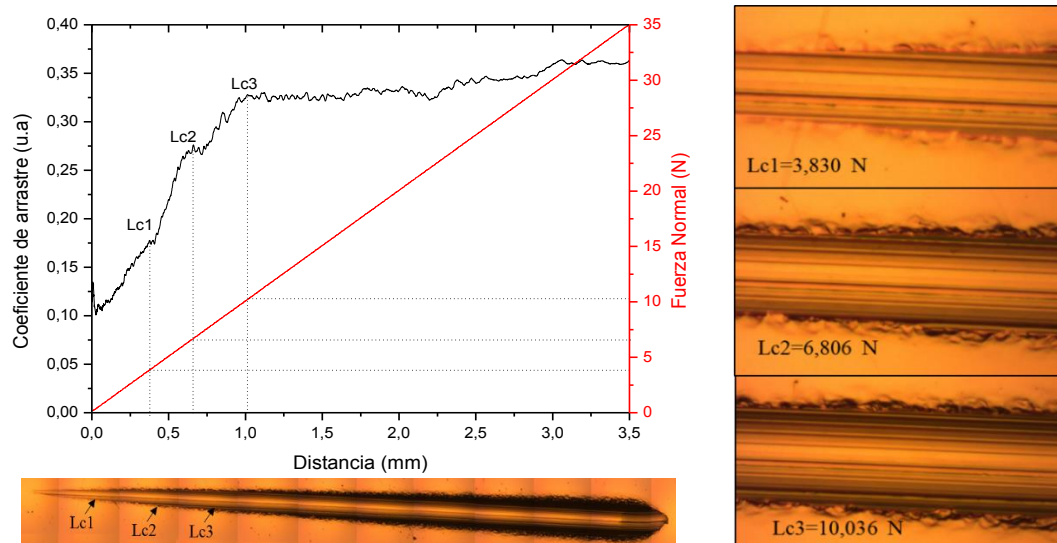


Figura 36. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RB.

Para RM, la curva de la figura 38, presenta una variación del coeficiente de arrastre desde que inicia la prueba debido al rompimiento de asperezas presentes en la superficie del material, por lo que a una carga de 2,21 N y una distancia de 0,22 mm se presentan grietas e incrustaciones de material en medio de la pista de rayado lo cual es característico de fallas tipo cohesiva.

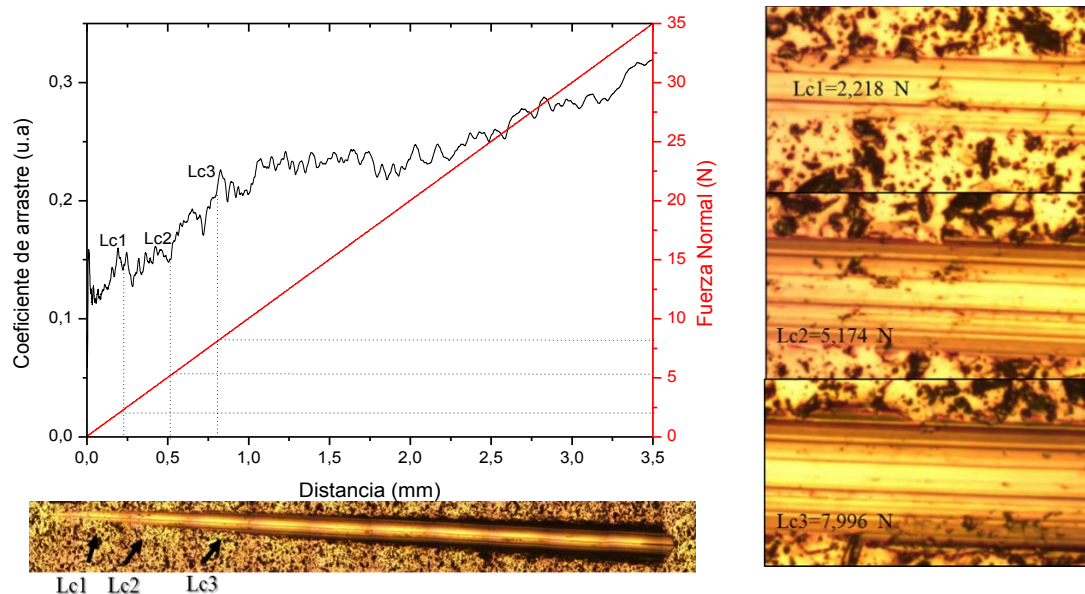


Figura 37. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RM.

La variación del coeficiente de arrastre desde que inicia la prueba para la muestra RA (figura 39), se debe al rompimiento de asperezas presentes en la superficie del material, lo que genera un desprendimiento del recubrimiento a una distancia de 0,15 mm y una carga de 1,60 N atribuyéndolo a una falla tipo adhesiva en el material; sin embargo, a medida en que avanza el ensayo se observa grietas e incrustaciones en medio de la pista de desgaste como en las muestras RM y RB debido a la plasticidad del material.

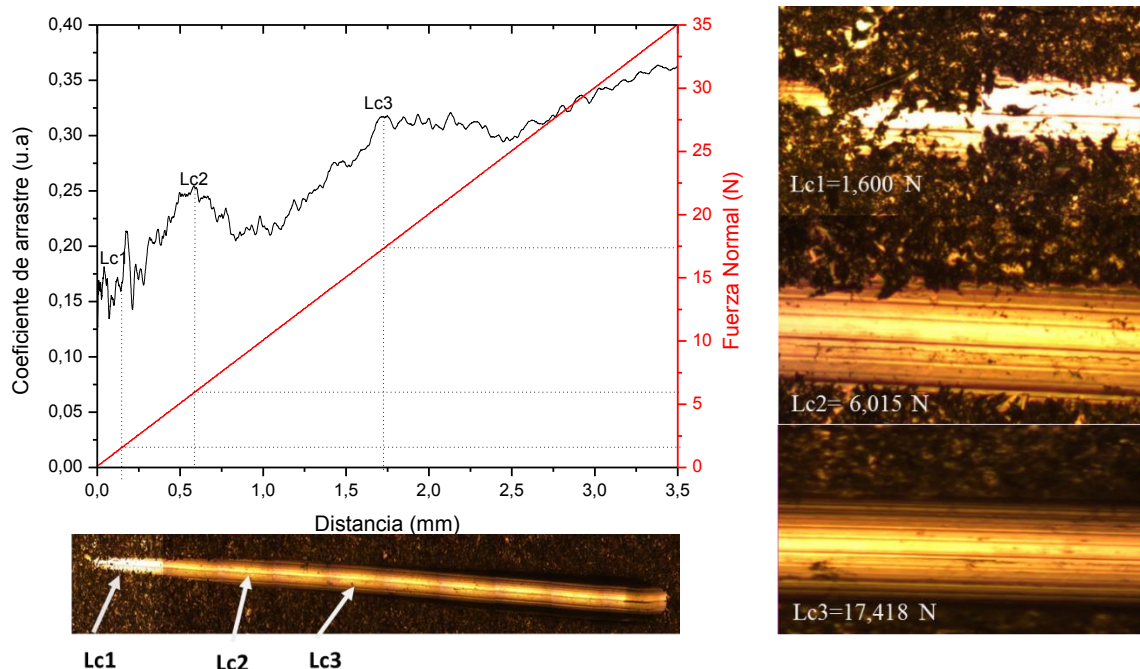


Figura 38. Carga crítica y pista de rayado del recubrimiento con RA.

8.5. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.

El comportamiento del coeficiente de fricción del acero como del recubrimiento se adjunta en la figura 40, en donde se observa que la película presentó una disminución del coeficiente de fricción para RB y RM, sin embargo se generó un aumento en RA debido al mayor número de asperezas que presenta la muestra. Las variaciones presentes en la curva a medida que avanza el ensayo, se debe a la presencia de debris en la pista y al rompimiento de asperezas del material, el cual es más notorio para RM y RA.

En la figura 40a, se puede apreciar que el coeficiente de fricción en estado estacionario del acero RB, se encuentra alrededor de 0,93, el cual es mayor que la del acero recubierto que está alrededor de 0,79; a pesar del cambio de rugosidad presente en las muestras RM, el coeficiente de fricción (figura 40b) del acero es mayor que el recubrimiento, ya que se encuentra alrededor de 0,76, y 0,51 respectivamente, sin embargo es mucho menor que el presente en las muestras RB, probablemente debido a la superficie de contacto que hay entre la bola y el acero. Para RA, el coeficiente de fricción del acero, se encuentra alrededor de 0,74, el cual es menor que la del acero recubierto que está alrededor de 0,84

debido al rompimiento de asperezas, y a la generación de partículas endurecidas en medio de la pista de desgaste ya que la dureza de la película es mayor que la del acero.

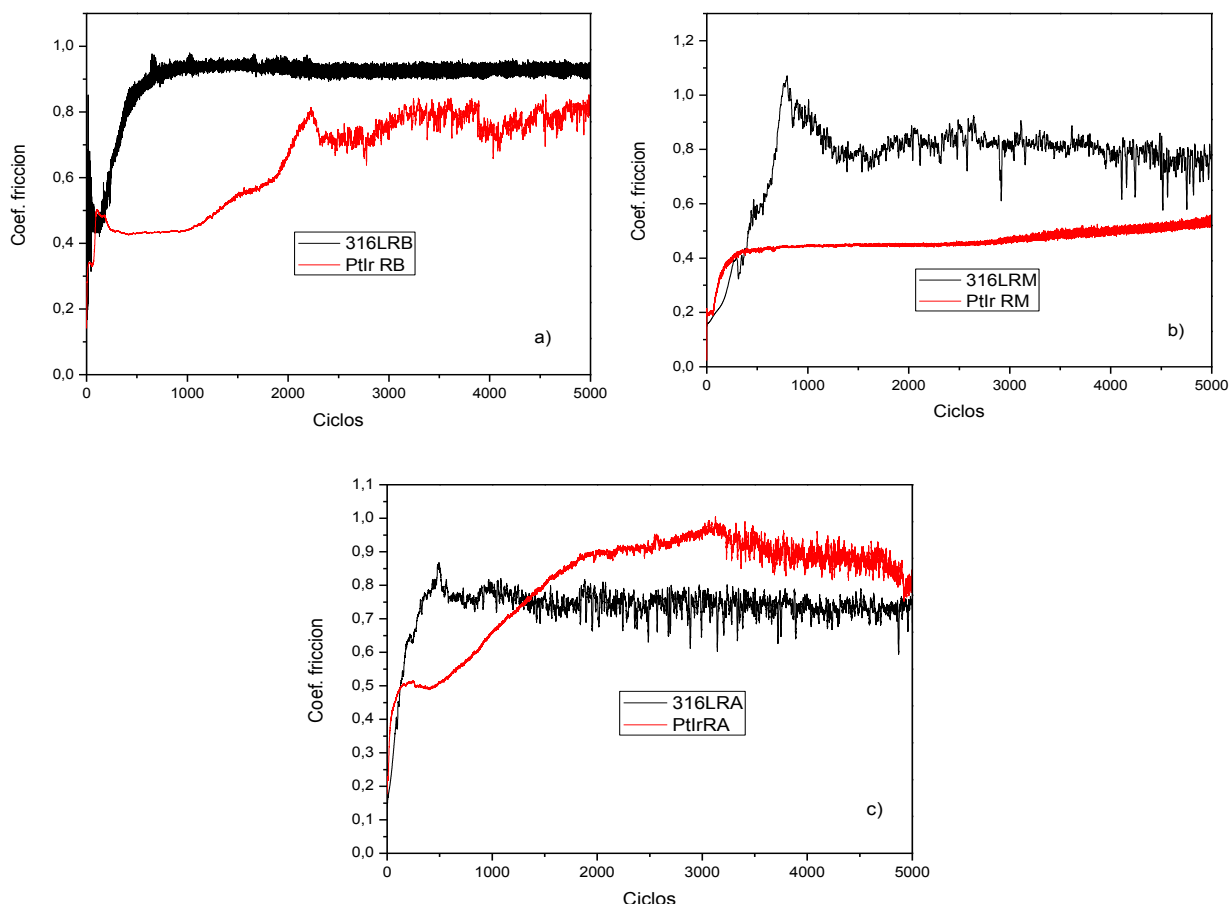


Figura 39. Coeficiente de fricción vs ciclos del acero y el recubrimiento a diferentes rugosidades: a) RB, b) RM y c) RA.

En la figura 41 se observa las pistas de desgaste del recubrimiento a diferentes aumentos, de las cuales se puede apreciar un desgaste tipo adhesivo, a pesar de que en la caracterización superficial, la relación R_z/R_a fue alto, no se considera un parámetro adecuado para determinar el tipo de desgaste presente en el material.

Para el Ptlr RB se presentó un aumento en el tamaño de la pista de desgaste, debido al área de contacto entre la bola y la superficie del material, generando debris y micro soldaduras en medio de la pista de desgaste; para el Ptlr RA, se genera mayor rompimiento de asperezas, debido a la deformación plástica que sufre el material, la cual es mayor que las muestras RM, produciendo debris e incrustaciones más endurecido dentro de la pista de desgaste. Sin embargo la muestra con rugosidad media del acero recubierto (Ptlr RM), presenta un tamaño menor de la pista de desgaste, debido a que cuando la bola entra en contacto con la superficie, las asperezas inicialmente tienden a deformarse y no a fracturarse

como sucede con RA; la deformación de las asperezas y la poca remoción de las mismas, genero un menor desgaste del material.

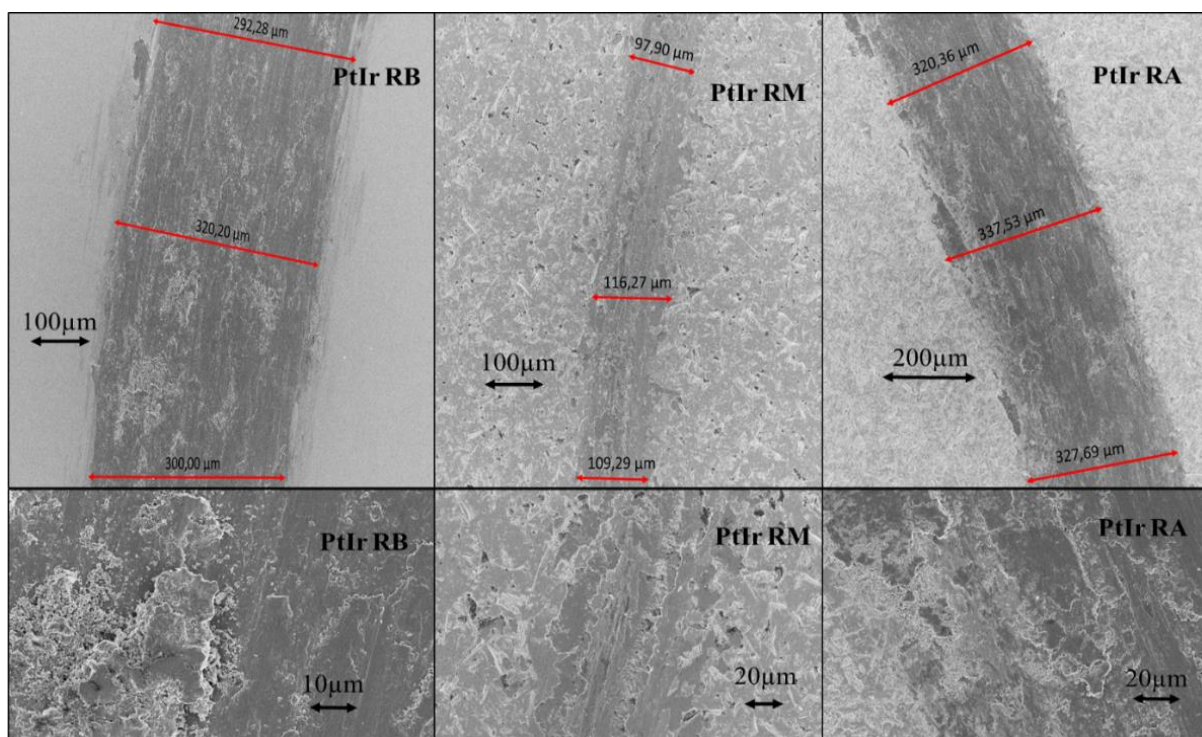


Figura 40. Pista de desgaste de recubrimiento a diferente rugosidades.

8.6. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

La resistencia a la corrosión para el acero y el recubrimiento se evaluó por medio de pendientes Tafel como se observa en las figuras 42, 43 y 44, utilizando un electrolito de NaCl a 3,5% y solución de Hank; observando que el acero con el recubrimiento presenta un aumento del potencial, una disminución de la densidad de corriente y por lo tanto una disminución en la velocidad de corrosión, protegiendo el acero y evitando la liberación de iones de cromo (Cr), molibdeno (Mo) y níquel (Ni) que son perjudiciales para el cuerpo humano, gracias a la estabilidad de la película [60] [1].

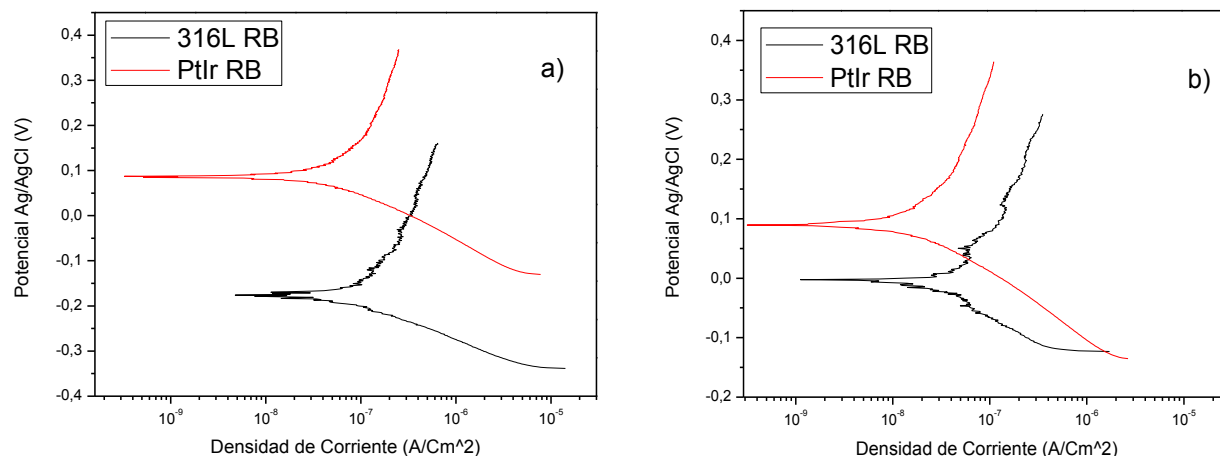


Figura 41. Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad baja (RB) en a) salmuera y b) solución de Hank.

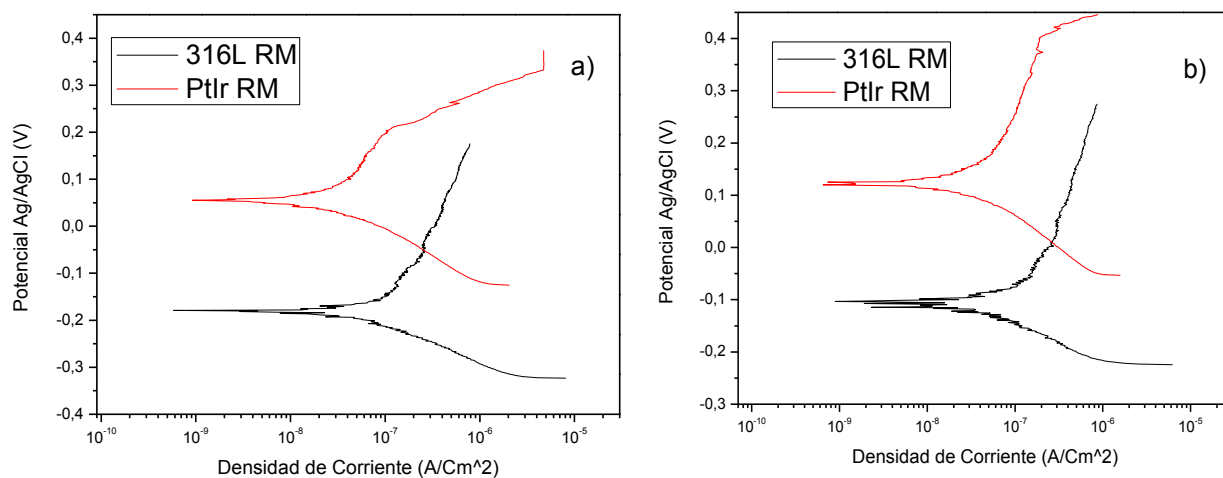


Figura 42. Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad media (RM) en a) salmuera y b) solución de Hank.

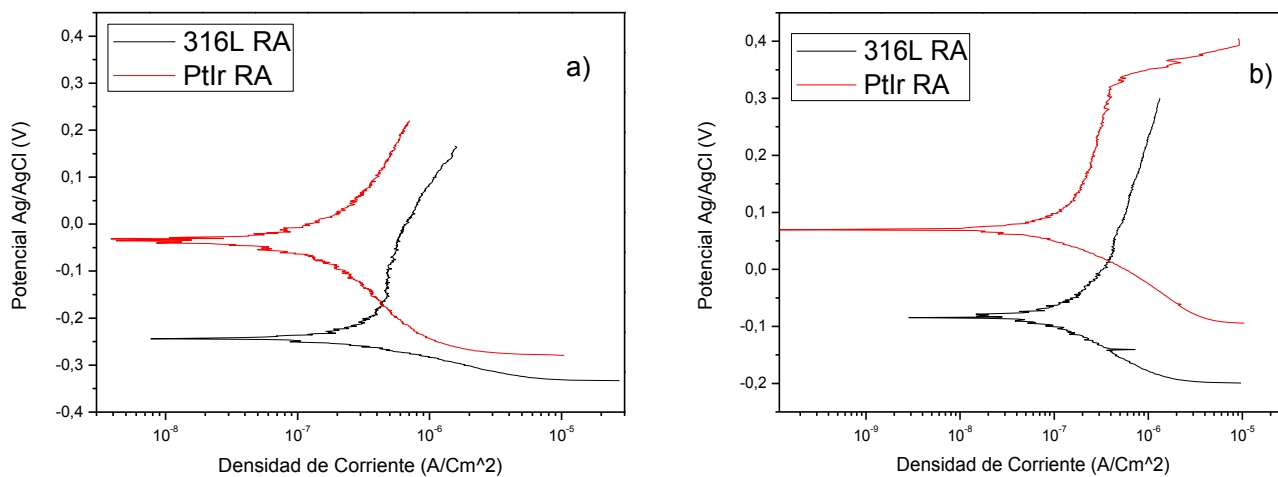


Figura 43 Curvas tafel del acero y el recubrimiento con rugosidad alta (RA) en a) salmuera y b) solución de Hank.

De acuerdo a las tablas 13 y 14, se muestra que la velocidad de corrosión incrementa a medida que aumenta la rugosidad; esto se debe a la cantidad de picos y valles que presenta la superficie de la muestra, los cuales actúan como concentradores de electrolito, generando corrosión por picado en la superficie, haciendo que aumente la velocidad de corrosión en las muestras RM y RA.

Tabla 13. Velocidad, corriente y voltaje de corrosión en NaCl al 3,5 %.

Material	Velocidad de corrosión (mMPY)	Corriente de corrosión (nA)	Voltaje de corrosión (mV)
316L RB	15,13	29,46	-178,24
PtIr RB	4,74	9,23	85,92
316L RM	19,38	37,72	-182,83
PtIr RM	6,16	12,00	54,39
316L RA	73,66	143,38	-245,83
PtIr RA	12,36	24,06	-34,16

Tabla 14. Velocidad, corriente y voltaje de corrosión en solución de hank.

Material	Velocidad de corrosión (mMPY)	Corriente de corrosión (nA)	Voltaje de corrosión (mV)
316L RB	9,59	18,67	-19,67
PtIr RB	3,28	6,38	90,89
316L RM	12,92	25,15	-108,04
PtIr RM	6,13	11,93	121,01
316L RA	28,80	56,07	-83,06
PtIr RA	17,86	34,76	69,13

Para corroborar el picado en la película (figura 46), se analizaron las muestras ensayadas en salmuera utilizando un equipo de SEM-EDS perteneciente a la universidad del valle, en donde se encontró porcentajes de hierro (Fe), oxígeno (O), cloro (Cl), sodio (Na), etc, en pequeñas porosidades de la zona evaluada, en la tabla 15, 16 y 17 se puede apreciar los resultados del EDS en los diferentes puntos de la zona evaluada.

Tabla 15. Resultados EDS del PtIr RB.

Espectro	P (%Wt)	Cr (%Wt)	Mn (%Wt)	Fe (%Wt)	Ni (%Wt)	Zr (%Wt)	Mo (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		15,78	1,63	66,76	10,01	3,30	2,52			100,00
2	1,30			1,38				8,35	88,97	100,00
3								9,12	90,88	100,00

Tabla 16. Resultados EDS del PtIr RM.

Espectro	C (%Wt)	O (%Wt)	Na (%Wt)	P (%Wt)	Cl (%Wt)	Fe (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		33.72	1.62	1.26	1.98	10.79	5.44	45.19	100.00
2		14.65	7.99	1.18	9.59	2.16	5.94	58.49	100.00
3				1.20		1.85	9.78	87.17	100.00
4	6.15			2.29		1.68	6.19	83.69	100.00
5	9.09			2.28			4.95	83.68	100.00

Tabla 17. Resultados EDS del PtIr RA.

Espectro	O (%Wt)	Na (%Wt)	P (%Wt)	Cl (%Wt)	Cr (%Wt)	Fe (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		27.53		32.92		3.05		36.50	100.00
2	10.55	10.99	1.67	14.76	1.38	3.17	4.13	53.36	100.00
3	17.62	5.01		4.31		17.97	11.61	43.49	100.00
4			3.30			2.48	6.60	87.62	100.00
5			3.45			3.24	2.66	90.66	100.00

Teniendo en cuenta que los iones de Cr, Ni y Mo presentan reacciones alérgicas e inflamatorias en las zonas cercanas en donde se encuentra el implante, se puede inferir que para el acero recubierto con rugosidad media (RM), no mostro la presencia de este tipo de materiales, convirtiéndolo en una superficie apta para el crecimiento celular.

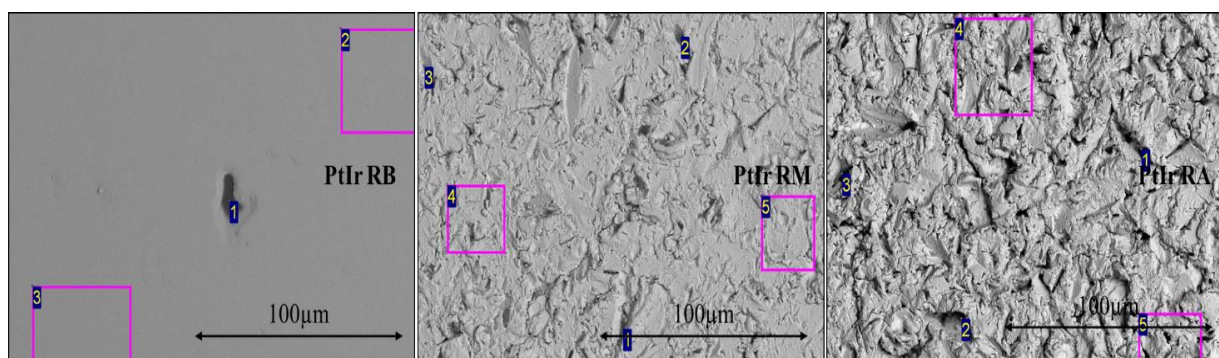


Figura 44. Micrografía SEM del recubrimiento después del ensayo de corrosión.

8.7. CARACTERIZACIÓN BIOCOMPATIBLE DEL MATERIAL.

8.7.1. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Con ayuda del software Measure y la ecuación de Owens -Wendt – Kaeble, se determinó la tensión superficial del acero y de la película, en la tabla 18 se observa que el material

RB presenta valores de tensión superficial menor que RM y RA; de lo anterior se puede inferir que la adhesión y la proliferación celular de los aceros con rugosidad baja disminuye.

Tabla 18. Angulo, tensión superficial, componente polar y dispersiva del sustrato.

Material	Angulo Agua Destilada	Coef. de variación (%)	Angulo Glicerina	Coef. de variación (%)	Componente Dispersiva (dyn/cm)	Componente Polar (dyn/cm)	Tensión superficial (dyn/cm)
316L RB	82,6	1%	81,6	1%	4,85	18,61	23,46
PtIr RB	82,1	1%	79,7	2%	6,55	17,01	23,56
316L RM	77,6	1%	90,5	2%	1,12	30,23	31,36
PtIr RM	77,3	1%	91,0	1%	1,56	29,18	30,74
316L RA	75,0	2%	89,8	1%	2,06	30,00	32,07
PtIr RA	74,6	1%	88,2	1%	1,26	32,67	33,93

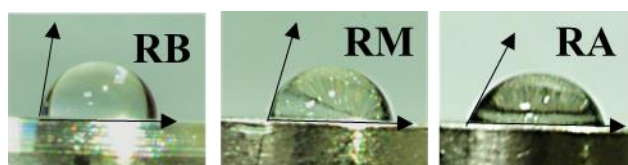


Figura 45. Agua destilada sobre acero 316L con diferentes rugosidades.

La energía superficial es uno de los factores más importantes para la adhesión y proliferación celular, la cual se ve influenciada por la rugosidad del material [61], ya que el medio de cultivo celular es acuoso, la interacción entre membrana celular y sustrato puede estar gobernada por el grado de humectabilidad y la energía superficial, un ejemplo de esto es la propagación de fibroblastos en sustratos rugosos hidrofílicos con alta energía superficial [62]; en la figura 46 se observa la variación del ángulo de mojado a diferentes rugosidades, en donde el ángulo de mojado disminuye con el aumento de la rugosidad.

A partir de los valores de las componentes polar y dispersiva del sustrato, se determinó la tensión interfacial entre el sólido y la sangre, de acuerdo a la ecuación 10, se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 19. Tensión interfacial entre el sólido y la sangre.

Material	Tensión interfacial (dyn/cm)
316L RB	4,24
PtIr RB	4,23
316L RM	5,51
PtIr RM	4,80
316L RA	3,95
PtIr RA	5,04

La tensión interfacial para los acero con y sin recubrimiento fueron similares, dando a inferir que su interacción con la sangre puede desencadenar formación de trombos en mayor proporción, por lo que a materiales que estén en contacto

con la sangre como los stent no sería apropiados este tipo de aplicaciones, sin embargo con un ensayo de hemocompatibilidad se puede corroborar si se genera agregación de plaquetas en la superficie que desencadene la formación de trombos que provoquen enfermedades cardiovasculares al paciente [63] [64].

8.7.2. CRECIMIENTO CELULAR.

De acuerdo al procedimiento descrito en el literal 7.9.2, el número de células adheridas al sustrato es proporcional a la absorbancia; por lo que el platino presenta mayor adhesión y crecimiento celular que el acero 316L RB (figura 47), corroborando así la biocompatibilidad del platino en superficies con rugosidad baja.

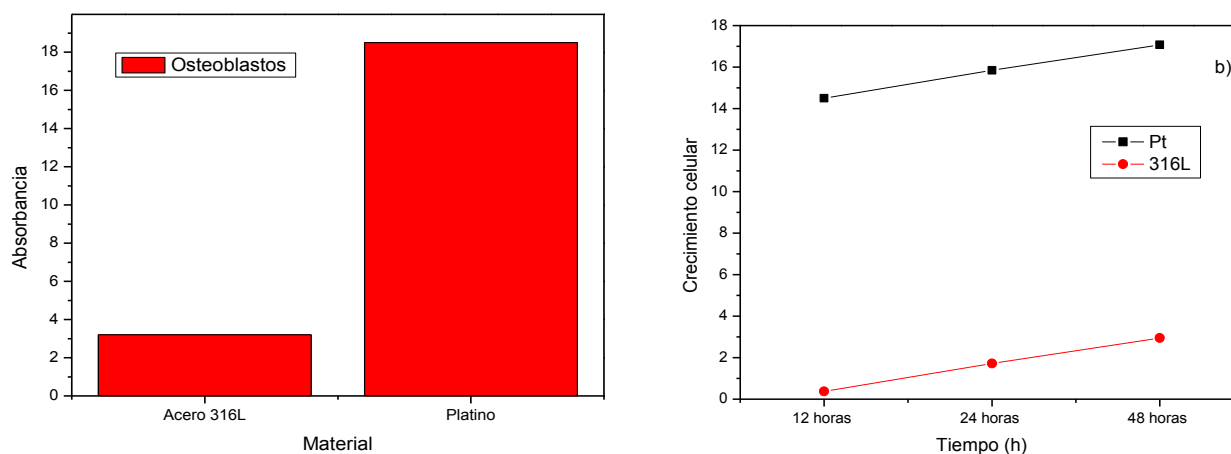


Figura 46. a) Adhesión y b) crecimiento celular de osteoblastos.

9. CONCLUSIONES

- Con base al estudio realizado, el acero recubierto con rugosidad media (RM) presento mayor dureza, disminución del coeficiente de fricción y menor pista de desgaste que los aceros con rugosidad baja (RB) y alta (RA) a pesar de que su comportamiento ante la corrosión es mayor que RB y su tensión superficial es menor que RA, puede presentar una buena superficie para la adhesión y proliferación celular.
- De acuerdo al ensayo de DRX, el recubrimiento presento una estructura cristalina cubica centrada en las caras (CCC), el efecto del átomo de Ir en el Pt, genero contracciones de la red, provocando esfuerzos de contracción en la estructura.
- A partir del estudio superficial, se observó que a pesar de que la muestra RB presenta el menor valor de rugosidad, la tendencia de los picos y valles presentes en la muestra es menos uniforme que la presente en las muestras RA.
- A pesar de que la película genero un aumento en la dureza del sustrato, esta presenta una menor resistencia a la deformación plástica debido a la estructura cristalina del material, la cual es característica de materiales dúctiles.
- La película RB y RM presento en gran parte falla tipo cohesiva, a pesar de que RA presento falla tipo adhesiva, en general se observó grietas e incrustaciones a lo largo la pista de rayado.
- Los recubrimientos presentaron buena resistencia a la corrosión, sin embargo esta resistencia disminuía al incrementar la rugosidad del material.
- De acuerdo al estudio realizado por medio de ángulo de mojado, las películas aumentaron su hidrofobicidad o tensión superficial a medida que aumentaba la rugosidad, por lo que pueden presentar un buen medio para el crecimiento celular.
- A partir del estudio de crecimiento celular, se corrobora la biocompatibilidad del platino, la cual es mayor que el acero, por lo que en pruebas futuras se debería evaluar la adhesión y la proliferación celular con este tipo de rugosidades.

10. PERSPECTIVA.

Como perspectivas se tiene:

Evaluar la biocompatibilidad del material por medio de crecimiento celular.

Realizar ensayos de Citotoxicidad y Genotoxicidad.

En una segunda fase, realizar pruebas in vivo.

11. REFERENCIAS.

- [1] N. Manam, W. Harun, D. Shri, S. Ghani, T. Kurniawan, M. Ismail and M. Ibrahim, "Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 701, pp. 698-715, 2017.
- [2] B. Nebea, F. Lqthen, R. Lange, P. Becker, U. Beckb and J. Rychlya, "Topography-induced alterations in adhesion structures affect mineralization in human osteoblasts on titanium," *Materials Science and Engineering C*, vol. 24, p. 619–624, 2004.
- [3] P. K. C. P. H. Li, "Thin film deposition technologies and processing of biomaterials," in *Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications*, Hong Kong China, Elsevier, 2016, pp. 3-22.
- [4] J. M. B. K. WOODWARD, "Platinum group metals (PGMs) for permanent implantable electronic devices," in *Precious Metals for Biomedical Applications*, USA, Niklaus Baltzer and Thierry Copponnex, 2014, pp. 130-145.
- [5] E. A. Arturo Abundes Velasco, "Results of the first 5 patients with iliac artery lesions treated by placement of a platinum/iridium stent of mexican manufacture and literature review.," Mexico, 2010.
- [6] R. L. J.B. Park, "Biomaterials: An Introduction," 2007.
- [7] J. D. A. C. B. B. J. M. M. M. A.D. Mazzocca, "Principles of internal fixation," 2008.
- [8] e. a. Lossdorfer S, "Microrough implant surface topographies increase osteogenesis by reducing osteoclast formation and activity.," *J Biomed Mater Res A*, vol. 70, no. 3, pp. 361-369, 2004.
- [9] e. a. Gittens RA, "Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: lessons for spine implants.," *Acta Biomater*, vol. 10, no. 8, pp. 3363-3371, 2014.
- [10] e. a. Batzer R, "Prostaglandins mediate the effects of titanium surface roughness on MG63 osteoblast-like cells and alter cell responsiveness to 1 alpha,25-(OH)(2)D(3).," *J Biomed Mater Res*, vol. 41, no. 3, pp. 89-96., 1998.
- [11] e. a. Lossdorfer S, "Microrough implant surface topographies increase osteogenesis by reducing osteoclast formation and activity.," *J Biomed Mater Res A*, vol. 70, no. 3, pp. 361-369, 2004.
- [12] e. a. Gittens RA, "Implant osseointegration and the role of microroughness and nanostructures: lessons for spine implants," *Acta Biomater*, vol. 10, no. 8, pp. 3363-3371, 2014.
- [13] P. T. J. E. T. P. S.F. Cogan, "IEEE Trans," *Biomed. Eng*, 2005.
- [14] E. S. A. v. O. W. M. U. S. G. Ganske, "Sputtered platinum–iridium layers as electrode material for functional electrostimulation," *Thin solid films*, 2011.
- [15] A. Darling., "Platinum Met," p. 18, 1960.
- [16] C. Y. G. R. J. G. J. M. J. M.S. Ureta-Zanartu, *Solid State Electrochem.*, p. 191, 1998.

- [17] K. Y. J. T. Ioroi, *Electrochem. Soc.*, p. 1917, 2005.
- [18] Y. F. H. I. T. I. M. K. Kuribayashi, *B Solid State Mater*, p. 188, 2004.
- [19] G. T. E. L. G. G. Ivan Radev, "Optimization of platinum/iridium ratio in thin sputtered films," vol. 37, 2012.
- [20] E. A. U. M. O. D. I. R. J. E. G. G. Q. P. Arturo Abundes Velasco, "Results of the first 5 patients with iliac artery lesions treated by placement of a platinum/iridium stent of mexican manufacture and literature review," vol. 21, no. 2, 2010.
- [21] M. M. Kononen, J. K. J. Hormia, Hautaniemi and I. Thesleff, "Effect of surface processing on the attachment, orientation, and proliferation of human gingival fibroblasts on titanium," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 26, pp. 1325-1341, 1992.
- [22] J. M. G. Carmona, "PRODUCCIÓN DE PELICULAS DE NITRURO-TITANIO-ALUMINIO-VANADIO (TiAlV)N VARIANDO LA TEMPERATURA DEL SUSTRATO POR LA TECNICA PAPVD," *UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA*, p. 22, 2007.
- [23] R. Bunshaw, "Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings", , Oxford: Elsevier Inc., 2010.
- [24] K. Seshan, "Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques", New York: Noyes Publications, 2012.
- [25] Y. Pauleau, "Handbook of Thin Film Materials", , New York: Academic Press, 2002.
- [26] M. Albella, "Ciencia y tecnología de capas delgadas", Biblioteca de ciencias, 2013.
- [27] J. Albella, Ciencia y tecnología de capas delgadas, Biblioteca de ciencias, 2003.
- [28] M. Devia, J. Restrepo, A. Ruden, J. Gonzales and F. Sequeda, "The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique", Manizales: Laboratorio de Física del Plasma, 2009.
- [29] P. Matin, "Handbook of vacuum arc science and technology", William Andrew Publishing / Noyes publications., 1995.
- [30] D. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, New Jersey : Noyes Publications, 1998.
- [31] J. CNEA, "Procesamiento de materiales por plasma," *Cuarto curso latinoamericano, CNEA (Comisión nacional de energía atómica), JICA (Agencia de cooperación internacional del Japón)*, vol. 4, pp. 6 - 31, agosto 2001.
- [32] EAG, "EAG Evans Analytical Group," 1 07 2016. [Online]. Available: <http://www.eag.com/mc/analytical-techniques.html>.
- [33] W. CALLISTER, Introduccion a la ciencia e ingenieria de los materiales, Reverte S.A, 2009.
- [34] M. E. M. . M. De Graef, Structure of Materials: An Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry., Cambridge university press, 2007.

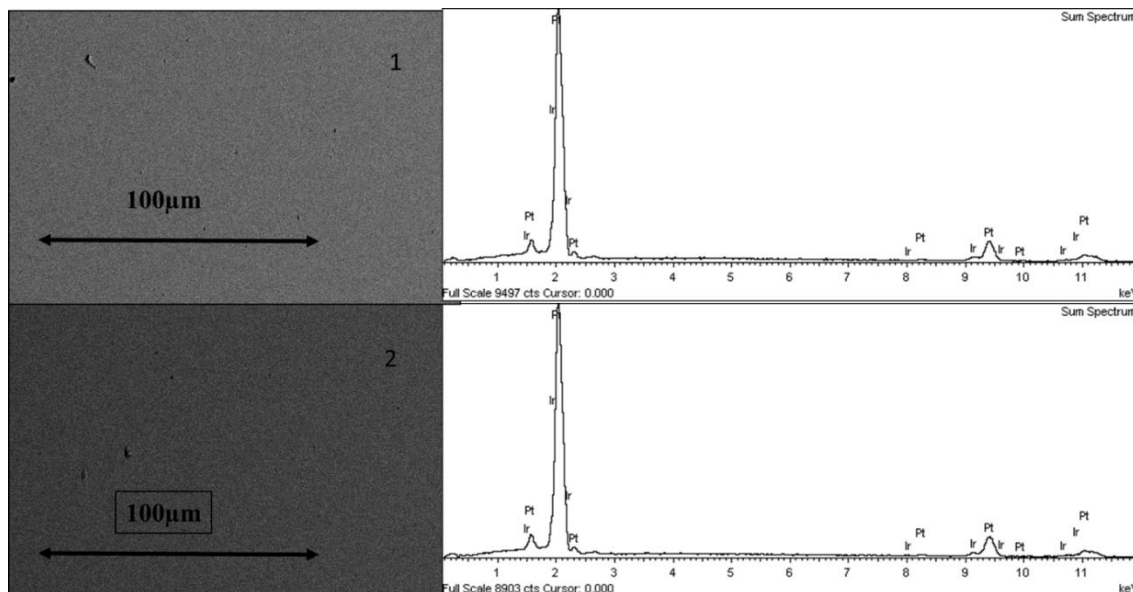
- [35] "Dispersion y difraccion, deduccin informal de la ley de Bragg," [Online]. Available: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5.html. [Accessed 26 11 2017].
- [36] ., Muratore C. and Voevodin A.A., "Chameleon Coatings: Adaptive Surfaces to Reduce Friction and Wear in Extreme Environments," *The Annual Review of Materials Research* 39, p. 297–324, 2009.
- [37] M. Mate., *Tribology on the small scale. A bottom up approach to friction, lubrication and wear.*, New York: Oxford university press , 2008 .
- [38] A. Paladines, Estudio de las propiedades tribológicas y de corrosión de la multicapa CrN/Cr/s obtenida por la técnica de magnetron Sputtering reactivo, Cali, Universidad del Valle.: Escuela de Ingeniería de Materiales., 2010.
- [39] A. RODRIGO, "Caracterización de Adherencia, Dureza y Espesor de Recubrimientos Duros.," *4° curso latinoamericano Procesamiento De Materiales Por Plasma.*, pp. 195-204., 2001.
- [40] E. FORLERER, "Tribología y recubrimientos.," *4° Curso Latinoamericano Procesamiento de Materiales por Plasma.* , pp. 275-293, 2001.
- [41] " Microscopia Electrónica. Curso virtual.," [Online]. Available: <http://webs.uvigo.es/jserra/archivos%20de%20docencia/Tecnicas-2004-2005/Tecnicas%20de%20 analisis-parte%202.pdf>.
- [42] IPOHORSKI, p. 241.
- [43] F. e. EDS. [Online]. Available: http://www.modernmicroscopy.com/article_pix/031110_truecolors_1/Fig05_EDS_spectrum_of_CdS_yellow_and_TiO2_full.jpg.
- [44] H. H. U. R. Winston Revie, *Corrosion and corrosion control*, John Wiley & Sons, 2008.
- [45] A. Vargas, Caracterización electroquímica de fermanal expuesto a condiciones erosivas-corrosivas, Universidad del Valle. Escuela de ingeniería de Materiales: Tesis de Pregrado, 2008.
- [46] S. Avner, *Introducción a la metalurgia física*, McGraw Hill, 1988.
- [47] D. A. .. BELLIDO A, "Los biomateriales," *ALEPH ZERO* 46, 2007.
- [48] A. Gomez, *HEMOCOMPATIBILIDAD DE RECUBRIMIENTOS DE Ti, TiN Y Ti/TiN DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING SOBRE ACERO BIOCOMPATIBLE 316L*, Cali, 2011.
- [49] J. C. WATAHA, " Principles of biocompatibility for dental practitioners.," *The journal of prosthetic dentistry*, pp. 203-209., 2001.
- [50] K. E. K. a. G. L. M.-D. N. a. I. P. Elodie Velzenberger a, ""Characterization of biomaterials polar interactions in physiological conditions using liquid–liquid contact angle measurements Relation to fibronectin adsorption," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 68, pp. 238-244, 2009.
- [51] D. A. P. R. B. W.-L. Kay C Dee, "Tissue-Biomaterial Interactions.," p. 150, 2002.
- [52] J. H. B. Ruiz, "Síntesis, caracterización microestructural y resistencia a la corrosión de películas delgadas de BixSiyOz producidas por el método sol-gel," Universidad Nacional, Bogota, 2017.

- [53] S. C. M. G. C. A. L. C. Araya F, "Efecto del almacenamiento en solución de hbss sobre la difusión transdentinaria en terceros molares extraídos1/the effect of hank's balanced salt solution (hbss) storage time on transdental diffusion in extracted third molars1," *Revista de la Facultad de Odontología Universidad de Antioquia*, vol. 25, no. 1, pp. 158-175., 2013.
- [54] "Daily gold price," [Online]. Available: <http://www.daily-gold-price.com/es/gold-price-in-colombia.php>.
- [55] Lenntech, "Platino," [Online]. Available: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/pt.htm>.
- [56] Aceros Otero, "Planchas de acero inoxidable 316L," [Online]. Available: http://www.acerosotero.cl/pdf/fichas/plancha_acero_inoxidable_aisi316l.pdf.
- [57] A. O. A. N. O. & O. J. J. Garzón, "Biocompatibility of coatings," *Visión electrónica*, vol. 7, no. 1, pp. 160-177, 2013.
- [58] M. C. A. G. G. S. N. P. Flemming RG, "Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior.," *Biomaterials*, vol. 20, p. 573–588, 1999.
- [59] C. G. C. S. Lorena Deleanu, "A COMPARISON BETWEEN 2D AND 3D SURFACE PARAMETERS FOR EVALUATING THE QUALITY OF SURFACES," *THE ANNALS OF "DUNĂREA DE JOS" UNIVERSITY OF GALAȚI FASCICLE V, TECHNOLOGIES IN MACHINE BUILDING*, pp. 5-12, 2012.
- [60] "Estudio de la biocompatibilidad," [Online]. Available: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6032/08CAP6.pdf?sequence=8>. [Accessed 25 11 2017].
- [61] S. E. Rodil, "Modificación superficial de biomateriales metálicos," *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 2, no. 29, pp. 67-83, 2009.
- [62] A. Ranella, M. Barberoglou, S. Bakogianni, C. Fotakis and E. Stratakis, "Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures," *Acta Biomaterialia*, vol. 6, pp. 2711-2720, 2010.
- [63] I. B. S. d. C. A.A.A. de Queiroz, "Thermodynamic analysis of the surface of biomaterials," *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, vol. 394, pp. 271-279, 1997.

12. ANEXOS.

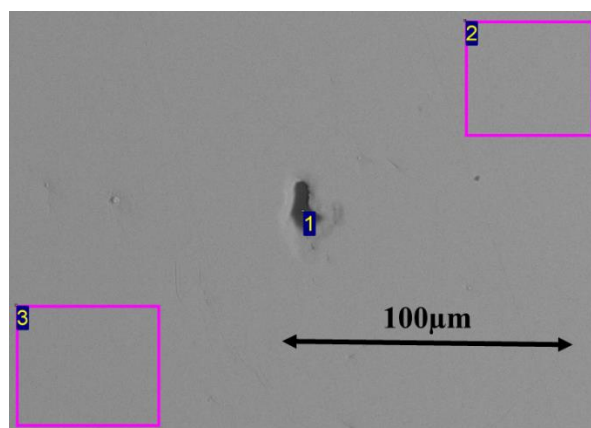
1. Composición química del material a partir de EDS.

Espectro	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)
1	9,77	90,23
2	10,26	89,74
Promedio	10,02	89,98



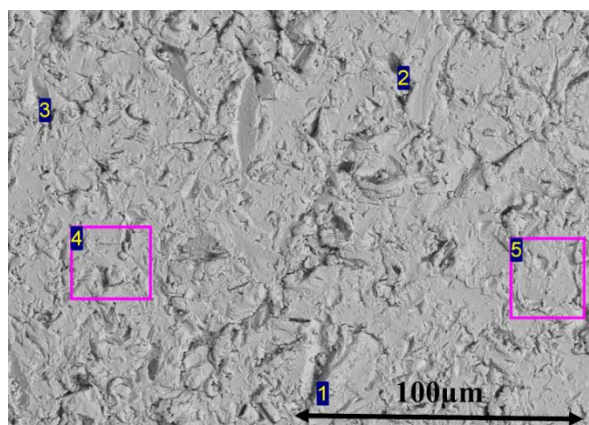
2. EDS de las superficies corroídas del recubrimiento.

- Recubrimiento con rugosidad baja (PtIr RB).



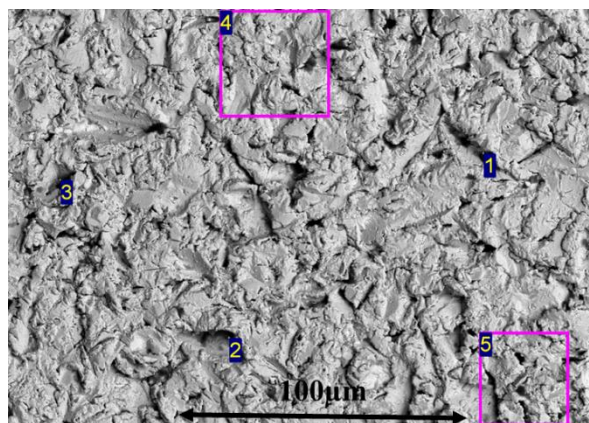
Espectro	P (%Wt)	Cr (%Wt)	Mn (%Wt)	Fe (%Wt)	Ni (%Wt)	Zr (%Wt)	Mo (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		15,78	1,63	66,76	10,01	3,30	2,52			100,00
2	1,30			1,38				8,35	88,97	100,00
3								9,12	90,88	100,00

- Recubrimiento con rugosidad media (PtIr RM)



Espectro	C (%Wt)	O (%Wt)	Na (%Wt)	P (%Wt)	Cl (%Wt)	Fe (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		33.72	1.62	1.26	1.98	10.79	5.44	45.19	100.00
2		14.65	7.99	1.18	9.59	2.16	5.94	58.49	100.00
3				1.20		1.85	9.78	87.17	100.00
4	6.15			2.29		1.68	6.19	83.69	100.00
5	9.09			2.28			4.95	83.68	100.00

- Recubrimiento con rugosidad alta (PtIr RA)



Espectro	O (%Wt)	Na (%Wt)	P (%Wt)	Cl (%Wt)	Cr (%Wt)	Fe (%Wt)	Ir (%Wt)	Pt (%Wt)	Total (%Wt)
1		27.53		32.92		3.05		36.50	100.00
2	10.55	10.99	1.67	14.76	1.38	3.17	4.13	53.36	100.00
3	17.62	5.01		4.31		17.97	11.61	43.49	100.00
4			3.30			2.48	6.60	87.62	100.00
5			3.45			3.24	2.66	90.66	100.00