

Análisis de corrosión y tribológico de capas delgadas metálicas de Ti y aleación titanio-zirconio, depositadas por DC magnetron sputtering no reactivo sobre acero inoxidable de aplicación médica

Corrosion and tribological analyses of titanium and titanium-zirconium alloy metallic thin films deposited via non-reactive DC Magnetron Sputtering on medical-grade stainless steel

Recibido:19-12 - 2010 Aceptado: 11-07-2011

ALEXANDER RUDEN^{1*},
JUAN MANUEL GONZÁLEZ²,
WILMAR CALDERÓN³,
NEUSA ALONSO FALLEIROS⁴,
FEDERICO SEQUEDA⁵

Resumen

Recubrimientos en capa delgada de titanio (Ti) y aleación titanio – circonio (TiZr) se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 por la técnica PVD-DC Magnetron Sputtering No Reactivo en ambiente de argón, con blancos precursores de Ti con 99,99% de pureza y aleación Ti-Zr (70/30); se realizaron medidas de corrosión y tribología para los mencionados recubrimientos; se observaron curvas potenciodinámicas, se determinó el potencial de corrosión y de picadura para el acero y las capas delgadas con uso de solución electrolítica de NaCl 3,5% p/p utilizando un electrodo de Hg/KCl saturado a temperatura de 37°C (temperatura corporal humana), los resultados mostraron que los recubrimientos incrementaron el potencial por picadura y aumentaron la vida útil del sustrato. A través del sistema Ball on Disc se determinó el coeficiente de fricción (COF) y la tasa de desgaste para los sistemas AISI 304, Ti y Ti-30Zr observando un comportamiento tribológico metálico. El análisis morfológico de la pista de desgaste y la forma de picadura de la corrosión se llevó a cabo mediante microscopía óptica.

Palabras clave: Biomaterial, potencial de picado, propiedades tribológicas

Abstract

Thin-film coatings of titanium (Ti) and titanium-zirconium alloy (TiZr) were deposited on AISI 304 stainless steel substrates via Pulsed Vapor Deposition – Non-reactive DC Magnetron Sputtering technique in argon environment, with Ti precursor targets with 99.99% purity and Ti-Zr alloy (70/30). Corrosion and tribology measurements were conducted for the coatings mentioned; observing potentiodynamic curves, the pitting and corrosion potential was determined for the steel and the thin films by using an electrolyte solution of NaCl 3.5% p/p using an Hg/KCl electrode saturated at 37 °C (human body temperature). Results revealed that the coatings increased the pitting potential augmenting the useful life of the substrate. Through the Ball-on-Disc system the friction coefficient (FC) was determined, as well as the rate of wear for the AISI 304, Ti, and Ti-30Zr systems, observing metallic tribological behavior. Morphological

¹ Ph.D. Colombiano. Universidad del Valle, Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales – RDAI. arudenm@gmail.com

² Ph.D. Colombiano. Universidad del Valle, Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales – RDAI

³ MSc. Colombiano. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Brasil.

⁴ Ph.D. Brasileira, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Brasil. Directora Laboratório de Processos Eletroquímicos – LPE.

⁵ Ph.D. Colombiano. Universidad del Valle, Cali – Colombia. Director Laboratorio de Recubrimientos Duros y Aplicaciones Industriales – RDAI.

analyses of the wear track, along with the shape of the corrosion pitting were conducted through optical microscopy.

Keywords: Biomaterial, pitting potential, tribological properties

Introducción

Para la modificación superficial (ingeniería de superficies) de un sustrato de aplicación biomédica, se deben tener en cuenta las propiedades físicas del material base, para que el proceso PVD – Sputtering sea altamente reproducible, de tal forma que las propiedades superficiales del recubrimiento protector sean las deseables para la aplicación biológica requerida (Paul K.; Chu, 2007). Propiedades como: fricción, desgaste, resistencia, corrosión y biocompatibilidad, son esenciales a la hora de generar capas delgadas, como sistemas protectores de sustratos biocompatibles (Huang, N. *et al.* 2004). Teniendo en cuenta estos hechos, existe una gran gama de materiales que cumplen esta función, ya sea por sus propiedades tribológicas o mecánicas, de tal forma que integralmente, se muestre respuesta positiva entre el material a implantar y el tejido que lo aloja; dentro de estas capas protectoras, podemos encontrar las de naturaleza metálica de transición y aleaciones, como Ti y Ti-Zr. El Ti, es un metal de altas prestaciones, debido a su resistencia mecánica y propiedades anticorrosivas, por la formación de óxidos (Ti – O) en la superficie, resguardándolo de daños ambientales, químicos y biológicos (Devia, D.M. *et al.* 2009). El Ti tiene estrecha afinidad con el nitrógeno, ya que forma compuestos intersticiales, y crea cerámicos de denominación avanzada, que poseen mejores propiedades mecánicas como alta dureza (Devia, D.M. *et al.* 2009). Otras de las formas de sistemas a base de Ti, son las múltiples aleaciones que se pueden obtener con metales de su mismo grupo; el circonio (Zr) es candidato óptimo. Se ha estudiado el sinergismo existente entre el Ti y el Zr, en aplicaciones estructurales en el sector nuclear y de ingeniería química durante muchos años. Las propiedades químicas, mecánicas y electrónicas de ambos elementos son similares, ya que se encuentran ubicados en el mismo grupo (IV), además de poseer radio atómico comparable (Ti (1,47 Å), Zr (1,62 Å)). La aplicación de materiales en base al Ti ha tenido gran aceptación en los últimos años, debido a la relación existente entre las propiedades: resistencia mecánica / densidad, pero su alto costo, hace que la ciencia e ingeniería de materiales proponga estrategias para la creación y estudio de nuevas aleaciones, tratamientos superficiales, entre otros, para abarcar nuevas competencias de diseño y funcionalidad en materiales de uso médico (biomaterial). Muchos han sido los tipos

de aleaciones con base en Ti, que se aplican actualmente como biomaterial de segundo género, como Ti-6Al-4V, que comercialmente se usa para implantes ortopédicos (placas, tornillos, clavos), pero existen especulaciones sobre los posibles problemas a largo plazo para la salud, cuando se posibilita la liberación de vanadio (V), el cual es tóxico (Hsueh-Chuan, Hsua *et al.* 2009); esta aleación, aun sigue siendo una opción para aplicación como material médico, junto con las aleaciones de Ti-6Al-7Nb, ya que poseen resistencia a la corrosión y biocompatibilidad a mediano plazo (Daisuke, Kuroda *et al.* 2005). Cuando el comportamiento de los elementos de una aleación es biológicamente aceptable, se puede discernir su estatus-biocompatible; materiales del tipo Ti-13Nb-13Zr, Ti-15Mo-5Zr-3Al y Ti-Nb-Ta-Zr, están integrados por elementos no citotóxicos, porque no existe liberación de iones inducido por fenómenos de corrosión en el cuerpo humano, lo que mejora el módulo de elasticidad (Daisuke, Kuroda *et al.* 2005). Se presenta el estudio de corrosión (potencial de corrosión y picadura) y tribológico, de superficies de acero AISI 304 tratadas con capas finas de Ti y aleación de Ti-Zr sintetizadas por Magnetron Sputtering No Reactivo, los cuales son usados como materiales de uso médico, ya que tanto el Ti como el Zr y sus aleaciones son biomateriales metálicos bioactivos y forman una capa de apatita en la superficie del hueso que genera vínculo con el tejido (Rao, S *et al.* 1997).

Detalles experimentales

Se utilizó una barra de media pulgada de diámetro de acero biocompatible AISI 304 comercial, fraccionada en cilindros de 4 mm de espesor, cuya superficie fue pulida, se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio con granulometría entre 700 – 2500, para generar terminado superficial tipo espejo; antes de ser inmersos en el reactor evaporador PVD – Sputtering, fueron sometidas a lavado ultrasónico por quince minutos en fluido de acetona, eliminando agentes extraños como grasas y polvos, contaminación debida a manipulación. La producción de recubrimientos de Ti y Ti-Zr, se llevó a cabo con la técnica de PVD – Magnetron Sputtering DC no Reactivo (Sistema multifuente Magnetron Sputtering PVD (AJA ATC1500) International); la síntesis de las distintas capas protectoras sobre el sustrato de acero biocompatible AISI 304, se utilizaron blancos precursores de Ti 99,99% de pureza y una aleación Ti - Zr (70/30). Para todos los recubrimientos depositados, hubo variables fijas en el proceso: Temperatura ambiente, voltaje de polarización: -100 V, Presión base: 5.1×10^{-6} mtorr, distancia interelectrónica: 10 cm. Los parámetros de proceso para la preparación de los recubrimientos se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los materiales en capa delgada de Ti y Ti-30Zr

Material	Blanco precursor	Presión de trabajo (Pa)	Flujo Ar (sccm)	Densidad de Potencia del blanco (W/cm ²)
Ti	Ti (99,99%)	0,4	10	5
Ti-Zr	TiZr (70/30)	0,4	10	4

Para el estudio del coeficiente de fricción y desgaste de los recubrimientos se contó con un sistema tipo Ball on Disk (BOD) marca CSEM-Tribometer; las condiciones experimentales para medir las propiedades tribológicas fueron constantes para el conjunto de capas delgadas estudiadas y se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales para el análisis de propiedades tribológicas

Contrapar esférico	Alúmina (Al ₂ O ₃)
Diámetro del contrapar	6 mm
Carga normal aplicada	1N
Distancia de recorrido	15 m
Velocidad de la prueba	10 m/s
Radio de la prueba	3mm
Frecuencia de toma de datos	2 Hz

Para cálculos de desgaste se contó con un Perfilómetro XP-2 AMBIOS, con utilización del área transversal de la pista de desgaste después de la prueba de BOD y el modelo de Archard (Archard, J. F. *et al.* 1958), que propone que el coeficiente de desgaste es directamente proporcional al volumen desgastado e inversamente proporcional a la carga normal aplicada y el recorrido de deslizamiento (ecuación 1) (Cano, M.F.*et al.* 2009):

$$k = \frac{V}{wL} = \frac{V}{wL} \quad \text{Ecuación 1}$$

Se analizaron curvas de polarización potenciodinámicas, usando el sistema Potenciostato -Galvanostato para los recubrimientos en capa delgada de Ti y Ti-30Zr, depositados sobre sustrato biocompatible AISI 304. El equipo utilizado, Potenciostat / Galvanostat Model 273 A EG&E Princeton Applied Research, con celda modelo k47 Corrosion Cell System EG&E Instrument - Princeton Applied Research. Se usó electrodo de referencia Hg/KCl y platino como contraelectrodo, con barrido potenciodinámico de 1mV/s. Se observó el comportamiento de los recubrimientos con uso de solución electrolítica, de 3,5%p/p de NaCl; dichos experimentos se realizaron a temperatura corporal humana (~37°C), usando baño María durante el proceso. Para la descripción morfológica superficial, del desgaste y de las

picaduras por corrosión se utilizó un equipo de microscopía con magnificaciones de X50 y X100, respectivamente.

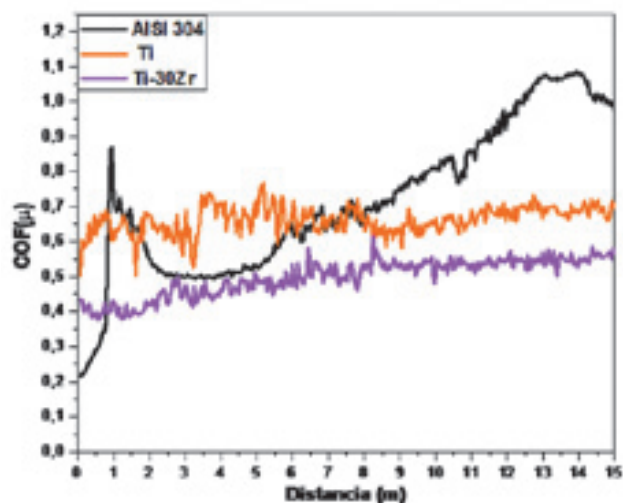
Resultados y análisis

Análisis de COF, se muestra en la Figura 1, para los recubrimientos capa delgada de Ti y Ti-30Zr, junto con el sustrato biocompatible AISI 304, donde los valores de coeficiente de fricción mínimo, máximo, medio y desviación estándar se calculan y exponen en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de coeficiente de fricción mínimo, máximo, medio y desviación estándar

Material	μ_{min}	μ_{max}	μ	σ_{μ}
AISI 304	0,2135	1,087	0,9053	0,1599
Ti	0,5031	1,0386	0,8039	0,1307
Ti-30Zr	0,3766	0,6204	0,5078	0,0653

Los resultados Ball on Disc, para el sustrato biocompatible AISI 304 y los recubrimientos en capa delgada de Ti y Ti-30Zr; exponen COF típicos para recubrimientos de características metálicas entre 0,45 y 0,7. El COF para el acero es superior, comparado con los recubrimientos, con comportamiento inestable debido a los mecanismos de desgaste que este sufre, efecto de limpieza de la superficie y remoción de asperezas iniciales, incrementando la fuerza de fricción, donde el área de contacto aumenta y forma partículas de desgaste, lo que produce una superficie pulida con debris en los bordes de la pista, además existe formación de partículas angulares causando arado (Cano, M.F. *et al.* 2009).

**Figura 1.** Análisis de COF para las capas delgadas de Ti, Ti-30Zr depositadas sobre acero biocompatible AISI 304

En la Figura 2a; el acero AISI 304 mostró COF inestables en evolución temporal, las estereoscopias realizadas para el Ti y Ti-30Zr (Figuras 2b y 2c, respectivamente), exponen arado por partículas pertenecientes a la fractura de asperezas (fricción por sistema de tres cuerpos). Triboquímicamente, las capas delgadas metálicas (Ti y TiZr) tienden a formar productos de oxidación como Ti_yO_x , Zr_yO_x y N_x-Ti-O_y de naturaleza cerámica, por la elevada temperatura y entropía de contacto, lo que produce mayor desgaste (Zhou, Y. M, 2000), y disminuye el COF respecto al sustrato, ya que las capas de carácter metálico, poseen estructura hcp, que compacta la estructura e impide la delaminación rápida y daño superficial (Mahfujur Rahman *et al.* 2007).

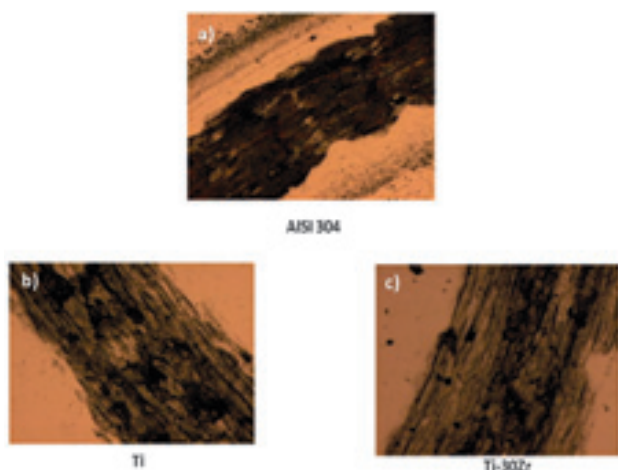


Figura 2. Micrografías ópticas (X50) Pistas de desgaste para: a) sustrato, b) recubrimiento de Ti y c) recubrimiento de Ti-30Zr.

La medida de desgaste se realizó por el método tribológico de Ball on Disc y a través de perfilometría, calculando el área de sección transversal promedio de desgaste. La Tabla 4 muestra los valores de tasa de desgaste (uso de la ecuación 1) para los materiales estudiados; la sección medida por perfilometría se observa en la Figura 3 con lo cual se obtiene que el tipo de desgaste para todos los recubrimientos sea de carácter abrasivo.

Tabla 4. Valores de coeficiente de desgaste para el sustrato AISI 304 y los revestimientos metálicos de Ti y Ti-30Z

Material	Tasa de desgaste ($\times 10^{-18} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
AISI 304	-411,6710044
Ti	-273,3924826
Ti-30Zr	-215,8348862

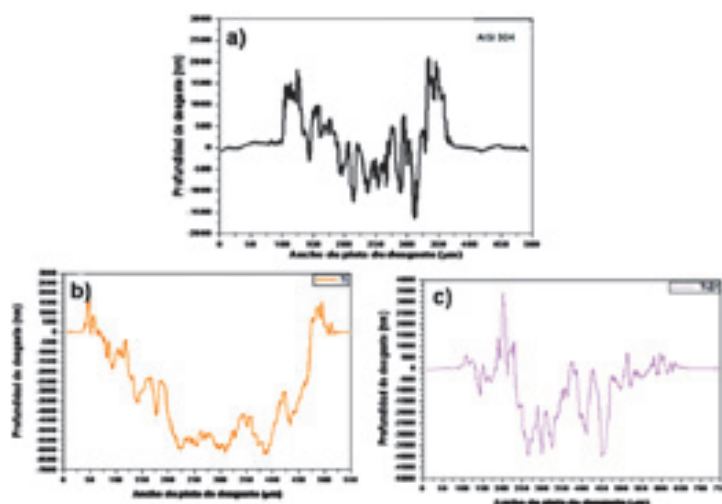


Figura 3. Áreas de desgaste para los materiales, medida por perfilometría: a) AISI 304, b) Ti y c) Ti-30Zr.

Con el uso de curvas potenciales dinámicas se determinó el potencial de corrosión y picado para el sustrato biomaterial AISI 304 (Figura 4); se usó la solución electrolítica de NaCl 3,5% p/p, los resultados obtenidos han sido discutidos por diferentes autores (Chung- WenWu, 1993, Yee-Chin Tang *et al.* 2006).

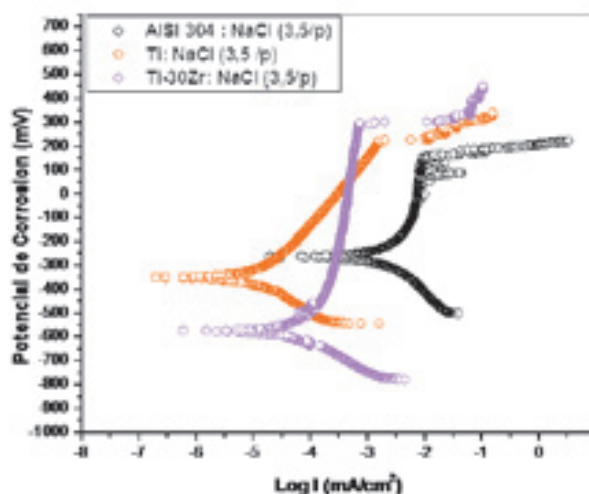


Figura 4. Curvas potenciodinámicas de recubrimientos duros de Ti y Ti-30Zr sintetizados por Magnetron Sputtering sobre sustratos de acero AISI 304 en solución electrolítica de NaCl 3,5% p/p.

En la Figura 4 se observa la zona de pasivación, caracterizada por una corriente cuasi constante, independientemente del aumento del potencial electrostático aplicado, hasta alcanzar la zona de picadura. Para el caso de las capas delgadas de Ti y Ti-30Zr, se observó una disminución significativa de las densidades de corriente de corrosión, respecto al acero, hecho explicado por una superficie más

fina, densa y con menos imperfecciones, debida al proceso de síntesis PVD (González J.M. *et al.* 2008), lo que indica homogeneidad en la acción real de la solución electrolítica y la superficie del material; además de la presencia de una capa pasivante de óxido, generada por el ambiente, relacionada con cada uno de los recubrimientos, donde se producen capas cerámicas de óxidos tipo Ti-O, Zr-O y Ti-Zr-O, que tienen la capacidad de aumentar los potenciales de picadura respecto al sustrato. Los valores de potencial de corrosión y picado para el acero y las capas depositadas, con uso de la solución electrolítica se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores de potencial de corrosión y de picado para el acero y recubrimientos

	AISI304	Ti	Ti-30Zr
Ecorr (mV,ECS)	-265	-354	-577
Ep (mV, ECS)	156	255	299

La Figura 5 muestra un mecanismo de degradación por picadura, producidas por el ataque electroquímico promovido por la solución de NaCl 3,5% p/p, fenómeno que se presenta por la ruptura de la capa cerámica pasivante de óxido y la difusión de iones cloruro que se propagan con facilidad hacia el acero y generan zonas galvánicas, que

desencadenan el fenómeno de picado; la formación de estos galvanismos disminuye la adherencia del recubrimiento y produce desprendimiento localizado (Stack, M.M. 2004); usando microscopia óptica con magnificación de X10, se puede observar claramente la disminución de las picaduras cuando sobre el sustrato se aplican capas delgadas (Payán, H. *et al.* 2009).

Conclusiones

Se depositaron capas finas de Ti y aleación de Ti-30Zr sobre sustratos de acero biocompatible AISI 304 por la técnica DC- Magnetron Sputtering no Reactivo, mostrando que tratamientos superficiales del acero por este método, elevan las propiedades tribológicas y de corrosión. En el caso del COF de las capas delgadas, tiene comportamiento estable comparado con el acero, lo que permite aplicaciones donde el contacto entre cuerpos sufra el mínimo desgaste. El daño superficial a contacto Ball on Disk disminuye alrededor de 50% cuando se depositaron estas capas metálicas sobre el AISI 304, hecho también dilucidado cuando la superficie entra en contacto con electrolitos ricos en cloruros, donde los daños por picadura son superiores al no existir revestimiento.

Agradecimientos

Alexander Ruden agradece a Colciencias por la financiación de la pasantía doctoral en la Universidad de São Paulo – Brasil, en el Laboratorio de Procesos Electroquímicos.

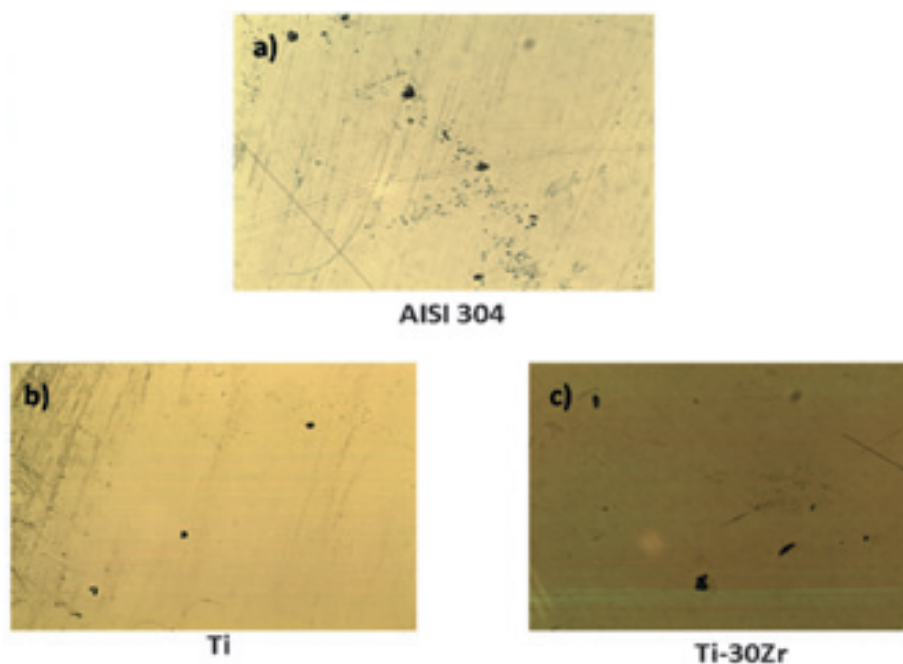


Figura 5. Micrografías estereoscópicas de las superficies del acero AISI 304 y de los recubrimientos en capa delgada de Ti y Ti-30Zr para la solución de NaCl 3,5%p/p

Referencias

- ARCHARD, J. F. and HIRST, W. The Wear of Materials under unlubricated Conditions. *Proc. Royal Soc. A*-236 (1958) p. 71-73.
- CANO, M.F.; RESTREPO, J.S.; RUDEN, A.; GONZÁLEZ, J.M. and SEQUEDA, F. The Effect of Substrate Temperatures on Tribological Behavior of Ti-Al-N Coating Deposited by Magnetron Sputtering. *Rev. Society of Vacuum Coatings* (2009) p.37 - 43 ISSN: 0737-5921.
- CHUNG- Wen Wu. "corrosion-wear study of 304 stainless steel in various NaCl solutions". *Wear*, 162-164 (1993) p. 950-953.
- DEVIA, D.M.; RESTREPO, J.; RUDEN, A. GONZÁLEZ, J.M. SEQUEDA, F. and ARANGO, P.J. The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique. *Rev. Society of Vacuum Coaters. Strand* (2009) p.32-36 ISSN 0737-5921.
- DAISUKE Kuroda, KAWASAKI, Hironori; YAMAMOTO, Akiko; Hiromoto, Sachiko; Hanawa, Takao. Mechanical properties and microstructures of new Ti-Fe-Ta and Ti-Fe-Ta-Zr system alloys. *Materials Science and Engineering C*. 25 (2005) p.312 - 320.
- GONZÁLEZ, J.M.; NEIRA, A.; RUDEN, F.; SEQUEDA, A. and DEVIA, A. Influence of Substrate Temperature on Structure and Tribological Properties of TiAlN. *Rev. Society of Vacuum Coaters* (2008) p. 666 - 672 ISSN: 0737-5921.
- HSUEH-Chuan Hsua, Shih-Ching Wua, Yu-Chih Sung, Wen-Fu Ho. The structure and mechanical properties of as-cast Zr-Ti alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009) p. 279-283.
- HUANG, N.; YANG, P.; LENG, Y.X.; WANG, J.; SUN, H.; CHEN, J.Y. and WAN, G.J. Surface modification of biomaterials by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology* 186 (2004) p. 218- 226
- MAHFUJUR RAHMAN, I.; REID, P.; DUGGAN, D.P.; DOWLING, G. HUGHES, M.S.J. Hashmi. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) p. 4865-4872.
- PAYAN, H.; APERADOR, W.; VARGAS, A.; CORREA, F. y VÉLEZ, L. Estudio de la Sinergia Corrosión-Erosión de Recubrimientos Duros de TiN Y CrN obtenidos sobre Acero AISI 1045. *Revista Colombiana de Física*, vol. 41, No. 1, (Enero 2009) p. 57-59
- PAUL K. CHU. Enhancement of surface properties of biomaterials using plasma-based technologies. *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) p.8076-8082
- RAO, V.; OKAZAKI, V.; TATEISHI, T.; USHIDA, T. and ITO, Y. Cytocompatibility of new Ti alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3-E1 cells. *Materials Science and Engineering C*. 4 (1997) p. 311-314.
- STACK, M.M.; PURANDARE, Y. and HOVSEPIAN, P. Impact angle effects on the erosion-corrosion of superlattice CrN/NbN PVD coatings. *Surface and Coatings Technology* 188-189 (2004) p. 556- 565.
- YEE-Chin Tang; KATSUMA, Fujimoto, Shoji Shinji and HIROMOTO, Sachiko. Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) p. 709-715.
- ZHOU, Y. M. Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 130 (2000), p. 9-14.

Nos emociona
cuando lo que
llevamos
emociona

www.4-72.com.co

472
¡Es tu correo!