



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE MORELOS**

Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

**“Respuesta electroquímica del Aluminio 6061-T6
modificada superficialmente con carbono tipo diamante
(DLC)”**

**Tesis profesional que para obtener el grado de:
Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas
Opción Terminal Tecnología en Materiales**

Presenta:

María Cristina Juárez Vertiz

**Directores: Dr. Arturo Molina Ocampo
Dr. Jan Mayen Chaires**

**Sinodales: Dr. Marisol Güizado Rodríguez
Dr. Jesús Porcayo Calderón
Dr. René Guardián Tapia**

Cuernavaca Mor. 2019



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



Cuernavaca, Morelos, 03 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada **“Respuesta electroquímica del Aluminio 6061-T6 modificada superficialmente con carbono tipo diamante (DLC)”** que presenta la alumna **MARÍA CRISTINA JUÁREZ VERTIZ**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobatorio	
DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ	Aprobatorio	
DR. JESÚS PORCAYO CALDERÓN	Aprobatorio	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobatorio	
DR. JAN MAYEN CHAIRES	Aprobatorio	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

RESUMEN

En este trabajo se realizó la deposición de películas delgadas de carbono tipo diamante (DLC) usando la técnica de electrodeposición. Las películas fueron depositadas utilizando una solución orgánica de CH_3OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) al 5%. La solución orgánica es la fuente de carbono en donde se da la formación de los grupos metilo que son los que tienen un papel funcional en la formación de películas DLC, se manejó un voltaje constante de 15 V a temperatura ambiente y diferentes tiempo de deposición . El sustrato que se utilizó para depositar las películas fue una aleación de Al-6061-T6. Las películas fueron caracterizadas utilizando las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y de impedancia electroquímica (EIS). Los estudios llevados a cabo permitieron obtener los parámetros óptimos para la deposición de las películas de carbono utilizando una solución orgánica. Se observó que las características y propiedades de las películas, como el aspecto, la resistividad, el espesor y su proceso de formación, está determinado principalmente por las variables experimentales, el sustrato y no muestran dependencia de la fuente de carbono.

Palabras clave: Recubrimientos de carbono tipo diamante (DLC), sustrato aleación de aluminio 6061-T6; CH_3OOH ; RAMAN, impedancia electroquímica IES.

ABSTRACT

In this work the deposition of Diamond-like carbon (DLC) thin films via electrodeposition technique was studied. The films were deposited using an organic solution of CH₃OOH (sugar cane alcohol) at 5%. The organic solution acted as the main carbon source for the formation of methyl groups, which have a mayor role in the formation of DLC films. During the deposition process a constant voltage of 15 V was employed at room temperature while different deposition times where studied. The substrate consisted in an Al-6061-T6 alloy. The films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Raman Spectroscopy and Electrochemical Impedance (EIS). As a result of this study, the optimal parameters for the deposition of DLC films using an organic solution where found. It was observed that the characteristics and properties of the films, such as appearance, resistivity, thickness and their synthesis process, are determined mainly by the experimental variables and the substrate material, therefore showing near to null dependence of carbon source.

Keywords: Diamond-like carbon (DLC) coatings, 6061-T6 aluminum alloy substrate; CH₃OOH; RAMAN, electrochemical impedance IES

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, considero importante mencionar a las personas e instituciones que con su apoyo hicieron posible este proyecto de tesis.

En primer lugar, le agradezco al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas UAEM por permitirme pertenecer al programa de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico otorgado durante la maestría con convenio No. 828144

Al Dr. Jesus Porcayo-Calderon por el apoyo incondicional y por facilitarme el acceso y el uso de las instalaciones e infraestructura del laboratorio del Instituto de Ciencias Físicas (ICF), UNAM. Lo anterior me facilitó desarrollar de manera práctica y eficaz mi tesis de Maestría.

A mi asesor, Dr. Arturo Molina Ocampo por permitirme trabajar bajo su tutela, así como el apoyo brindado en todo el transcurso de este proyecto.

A mi co-asesor, Dr. Jan Mayen Chaires por su apoyo.

Al comité revisor: Dra. Marisol Guizado Rodríguez y Dr. Rene Guardián Tapia por sus consejos, observaciones y correcciones.

A mi amiga Magda Elisa Arias Aguilar por trabajar juntas todo este tiempo.

DEDICATORIAS

Primeramente, doy gracias a Dios, porque me ha mantenido con salud y me ha dado los conocimientos y la fortaleza durante estos años, para alcanzar la meta deseada, porque, aunque fallamos él se mantiene fiel, gracias Dios.

A mis padres Juan Juárez y Frumencia Vertiz, que con su esfuerzo, sacrificio, cariño y amor me permitieron estudiar una carrera, posteriormente un posgrado y me enseñaron la importancia de la responsabilidad, la perseverancia y el esfuerzo constante y a mi familia en general que siempre me motivaron para seguir adelante.

Y como dice en la palabra de Dios: Cuando te vaya bien, disfruta ese bienestar; pero cuando te vaya mal, ponte a pensar que lo uno y lo otro son cosas de Dios, y que el hombre nunca sabe lo que ha de traerle el futuro. “Eclesiastés 7:14”

Gracias a Dios y a mis padres.

INDICE

CAPÍTULO I	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Planteamiento del problema	7
1.3 Justificación	8
1.4 Hipótesis	10
1.5 Objetivos	10
CAPÍTULO II	11
2. Marco teórico	12
2.1 Carbono tipo diamante (DLC)	12
2.2 Electrodeposición	14
2.2.3 Electrodeposición de películas DLC	19
2.3 Corrosión en los metales	21
2.3.1 Corrosión electroquímica	22
2.3.2 Tipos de corrosión	24
2.4 Corrosión de películas carbono tipo diamante (DLC)	26
2.5 Aluminio y aleaciones de aluminio	29
2.5.1 Corrosión en aleaciones de aluminio	30
2.6 Técnicas de caracterización	32
2.6.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	32
2.6.3 Espectroscopía Raman	36
2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
CAPÍTULO III	38
3. Metodología experimental	39
3.1 Preparación de muestras para la electrodeposición.	40

3.1.1 Electrodeposición de recubrimientos DLC	41
3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	43
3.3 RAMAN	43
3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	44
CAPÍTULO IV.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1 Análisis EDS	48
4.2 Análisis Raman	50
4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	51
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	57
Referencias bibliográficas	60

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores de la constante dieléctrica y el momento dipolar de algunos líquidos orgánicos comunes utilizados para la electrodeposición de DLC.....	20
Tabla 2. Solera de Al 6061-T6... ..	39
Tabla 3. Matriz experimental.....	41
Tabla 4. Composición en w% de la película de DLC depositadas en CH ₃ COOH al 5%.....	49

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Celda de electrodeposición	15
Figura 2. Representación esquemática del crecimiento por capas (a, b) y el mecanismo de crecimiento tridimensional (c).....	19
Figura 3. Representación esquemática de la reacción electroquímica general durante la deposición de DLC.....	21
Figura 4. Celda de corrosión	22
Figura 5. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple	35
Figura 6. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple	35
Figura 7. Representación en plano complejo de la impedancia.....	36
Figura 8. Solera de Al 6061-T6.....	39
Figura 9. Probetas encapsuladas	40
Figura 10. Esquema a) muestra una celda de corrosión convencional, esquema b) es una celda de electrodeposición modificada	42
Figura 11. Arreglo de la celda para pruebas de impedancia.....	43
Figura 12. Arreglo de la celda para pruebas de impedanci.....	44
Figura 13. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando únicamente como electrolito CH ₃ COOH al 5% a 1,000X aumentos, el Blanco) es la muestra sin recubrimiento de Al 6061-T6, las probetas (A0-30, A0-60 y A0-120) min fueron recubiertas con DCL.....	46
Figura 14. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH ₃ COOH al 5% con adiciones de 2.5 g/L de un antiácido compuesto de (C ₄ H ₆ O ₆ + C ₆ H ₈ O ₇ + NaHCO ₃) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos.....	47
Figura 15. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH ₃ COOH al 5% con adiciones de 5 g/L de un antiácido compuesto de (C ₄ H ₆ O ₆ + C ₆ H ₈ O ₇ + NaHCO ₃) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos... ..	47
Figura 16. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH ₃ COOH al 5% con adiciones de 7.5 g/L de un antiácido compuesto de (C ₄ H ₆ O ₆ + C ₆ H ₈ O ₇ + NaHCO ₃) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos	48

Figura 17. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH ₃ COOH al 5% con adiciones de 10 g/L de un antiácido compuesto de (C ₄ H ₆ O ₆ + C ₆ H ₈ O ₇ + NaHCO ₃) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos...	48
Figura 18. Morfología transversal de DLC en CH ₃ COOH al 5%	49
Figura 19. Espectros Raman para tres películas representativas: (D0-1) DLC en CH ₃ COOH al 5% a 30 minutos; (D0-2) DLC en CH ₃ COOH al 5% a 60 minutos (D0-3) DLC en CH ₃ COOH al 5 a 120 minutos...	50
Figura 20. Espectros Raman para tres películas representativas: (a) DLC-9 (0.5% v/v); (b) DLC-6 (1% v/v) y (c) DLC-7 (10% v/v)	51
Figura 21. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando únicamente CH ₃ OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: a) Nyquist, b) Módulo de impedancia y c) Angulo de fase	42
Figura 22. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando CH ₃ OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) + 2.5 g/L de antiácido compuesto por (C ₄ H ₆ O ₆) ácido tartárico + (C ₆ H ₈ O ₇) ácido cítrico + (NaHCO ₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: d) Nyquist, e) Módulo de impedancia y f) Angulo de fase, y a 5 g/L de antiácido compuesto por (C ₄ H ₆ O ₆) ácido tartárico + (C ₆ H ₈ O ₇) ácido cítrico + (NaHCO ₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30 y 120 minutos: g) Nyquist, h) Módulo de impedancia y i) Angulo de fase	53
Figura 23. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando CH ₃ OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) + 7.5 g/L de antiácido compuesto por (C ₄ H ₆ O ₆) ácido tartárico + (C ₆ H ₈ O ₇) ácido cítrico + (NaHCO ₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: j) Nyquist, k) Módulo de impedancia y l) Angulo de fase, y a 10 g/L de antiácido compuesto por (C ₄ H ₆ O ₆) ácido tartárico + (C ₆ H ₈ O ₇) ácido cítrico + (NaHCO ₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: m) Nyquist, n) Módulo de impedancia y angulo de fase.....	55
Figura 24. Morfología de los recubrimientos (DLC) sometidos a 24 h de inmersión en una solución al 3.5% de NaCl. La muestra A0-30 minutos, a) recubrimiento	

DLC- 1000X, b) DLC con ataque electroquímico a 1000X, c) recubrimiento DLC-
5000X y d) DLC con ataque electroquímico a 5000X. La muestra A4-120 minutos
a) DLC a 1000X, b) DLC- con ataque electroquímico a 1000X, c) DLC a 5000X y
d) DLC con ataque electroquímico..... 56

CAPÍTULO I

CAPÍTULO I

1.1 Antecedentes

Las películas de carbono tipo diamante (DLC por sus siglas en inglés) han atraído la atención durante muchos años debido a sus propiedades tales como alta dureza, baja fricción, aislamiento eléctrico, inercia química, resistencia a la corrosión y al desgaste etc. El rendimiento mecánico superior y su alta resistencia a la corrosión hacen que el DLC se convierta cada vez más en el candidato preferido para recubrimientos de protección. Las películas de DLC son generalmente amorfas y homogéneas y consisten en una mezcla de enlaces carbono-carbono tetragonal (sp^3) y trigonal (sp^2), la relación sp^3 y sp^2 determinan la microestructura y, por lo tanto, garantiza propiedades físicas y químicas superiores.

Las películas DLC son preparadas utilizando una variedad de técnicas de deposición que se han investigado en las últimas dos décadas, generalmente a partir de la fase gaseosa mediante deposición física de vapor o deposición química de vapor . Aunque se ha logrado una alta calidad y una tasa de crecimiento rápida, la aplicación de la síntesis de la fase gaseosa está limitada por la complejidad de la configuración experimental, el equipo complicado, costos elevados, los procesos de alta energía y alta temperatura requerida. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para buscar métodos más convenientes y rentables para la fabricación de recubrimientos DLC. Desde 1992, se han realizado varios intentos para depositar películas de carbono tipo diamante en la fase líquida utilizando soluciones orgánicas mediante un método electroquímico “electrodeposición” por debajo de los $100^{\circ}C$, que amplía considerablemente el rango de sustratos que se pueden usar para depositar las película, a bajas temperaturas también minimiza las tensiones térmicas que pueden desarrollarse

entre la película y el sustrato a medida que se enfrían, también es conveniente controlar la velocidad de reacción ajustando el potencial.

La electrodeposición se convierte gradualmente en una alternativa deseada a los métodos tradicionales por su flexibilidad en los parámetros de operación. Este método de electrodeposición fue el que se implementó en la fabricación de las películas de carbono tipo diamante (DLC) depositadas sobre un sustrato de Al 6061-T6 utilizando una solución al 5% de CH_3OOH (destilado de jugo de caña de azúcar). La aleación de aluminio se eligió por la combinación única de sus propiedades que lo hacen uno de los materiales metálicos más atractivos, económicos y muy versátiles para una amplia gama de usos, se utiliza en la industria automotriz, aeroespacial, en la construcción de máquinas, aparatos y estructuras, como utensilios de cocina, cubiertas para carcasas para equipos electrónicos, entre otras aplicaciones de ingeniería.

Los métodos tradicionales para la deposición de películas de carbono tipo diamante (DLC) consisten en procesos físicos o químicos en fase de vapor, típicamente PVD o CVD, y sus variantes. Sin embargo, estas técnicas requieren de alta temperatura, alto vacío y equipos complejos, en comparación con la electrodeposición que ofrece una novedosa ruta de síntesis para las películas de DLC por su flexibilidad en los parámetros de operación [1].

EL primer estudio mediante la técnica de electrodeposición utilizando una solución orgánica fue de Namba [2] en 1992, quien sintetizó con éxito películas de DLC en sustratos de silicio a partir de una solución orgánica de etanol a una temperatura inferior de 50°C . Utilizó esta técnica a una baja temperatura para evitar la tensión interna de la película o el daño del sustrato de bajo punto de fusión.

La morfología, la estructura cristalina y algunas propiedades físicas de las películas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, rayos X y se confirmó que la película estaba compuesta de pequeños granos de fase diamante o estructura de tipo diamante.

Posteriormente la electrodeposición de películas DLC ha sido investigada por varios grupos de investigación, entre los que se mencionan a continuación:

Hao Wang et al. [3] depositaron películas de carbono sobre sustratos de Si a partir de una solución orgánica de metanol a una temperatura inferior a los 60°C. Las películas depositadas se caracterizaron como películas DLC mediante espectroscopía Raman. El espesor medio de las películas aumentó casi linealmente con la densidad de corriente o potencial aplicado, y también con el cambio de la temperatura. Estas películas estuvieron constituidas por una morfología compuesta de granos pequeños y compactos.

Suzuki et al. [4] emprendieron un nuevo enfoque para depositar carbono a partir de soluciones orgánicas, intentaron depositar películas de carbono por electrólisis sobre un alambre de tungsteno. El método consistió en calentar por descarga un cátodo de tungsteno en un electrolito de etanol y agua, bajo un alto voltaje de corriente continua. Los altos voltajes y altas concentraciones de etanol fueron favorables para la deposición de carbono y también para la carburación de tungsteno a WC. El carbono grafitico desordenado se obtuvo a los voltajes más altos.

Cao et al. [5] depositaron las películas de carbono tipo diamante sobre sustratos de vidrio recubiertos con ITO en acetonitrilo, *N, N*- dimetilformamida (DMF), metanol y líquidos de etanol mediante la técnica de electrodeposición en fase líquida. Las películas se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopía Raman. El análisis de los espectros de Raman sugiere que las estructuras de las películas de carbono tipo diamante depositadas dependen de la naturaleza de los líquidos de depósito. Las películas depositadas de los líquidos con mayor momento dipolar y constante dieléctrica (ϵ) contienen más sp^3 -C y son más parecidos a un diamante. A partir del líquido DMF, se formaron películas de

diamante en algunas áreas mediante este método. Esto indicó que las películas de diamante se pueden preparar por el método de deposición electroquímica a temperatura ambiente.

Novikov and Dymont [6] desarrollaron una técnica de síntesis de película de carbono basada en un proceso electroquímico. Se empleó una solución de acetileno en amoníaco líquido como electrolito. Las películas se depositaron en el ánodo metálico (placas de diferentes láminas metálicas Ni, Co, Fe). Se produjeron dos tipos de películas. Las películas de tipo I fueron transparentes y frágiles mientras que las de tipo II fueron negras y plásticas. Las películas fueron investigadas por la técnica de difracción de electrones y espectroscopía Raman. El espectro Raman de películas tipo I muestra una línea a 1334 cm^{-1} y 15 cm^{-1} , inherente a la del diamante y un carbono esencialmente amorfo, los espectros de las películas de tipo II no presentaron el pico correspondiente al diamante.

Roy et al. [7] depositaron las películas de carbono tipo diamante mediante la técnica de electrodeposición sobre sustratos de vidrio revestidos con SnO_2 utilizando una mezcla de ácido acético y agua como electrolito. Las películas fueron compactas en una superficie bastante lisa. Los espectros de Raman mostraron dos picos característicos amplios y distintos en 1350 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . En la búsqueda de depositar películas DLC se observó que la densidad de corriente dependía principalmente de la conductividad iónica del electrolito a una separación nominal de los electrodos ($\sim 7\text{ mm}$) utilizada en la mayoría de las investigaciones anteriores. [8]

Dong Guo et al. [9] reportaron películas de carbono tipo diamante (DLC) con una resistividad de aproximadamente 107 V/cm y un espesor de aproximadamente 1 mm , las cuales fueron depositadas sobre un sustrato de Al (99,9%) en N, N-dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo por deposición líquida utilizando un pulso -modulación modulada. La estructura de las películas se caracterizó por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman. El XPS

mostró que la composición principal de las películas era de carbono y los espectros de Raman mostraron que las películas eran películas de DLC típicas. Los resultados sugieren que un alto potencial es preferible en la formación de carbono de estructura sp^3 y el grupo metilo de los disolventes tiene una función crítica en la formación de las películas. Al contrastar los resultados en Al y en el vidrio conductor de los mismos solventes, se descubrió que las características de las películas, como el aspecto, la resistividad, el espesor y el proceso de formación están determinados principalmente por la naturaleza del sustrato.

Li et al. [10] depositaron las películas de carbono tipo diamante (DLC) sobre sustratos de Al mediante la técnica de electrodeposición bajo varios voltajes en base a la electrólisis del metanol. La morfología de la superficie y las composiciones de películas sintetizadas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman. Con el aumento del voltaje de deposición, la concentración de la fase sp^2 disminuyó y la morfología de la superficie cambió dramáticamente. La influencia del voltaje de deposición en las propiedades de emisión de electrones de campo (FEE) y de las películas de DLC no fue monótona debido a dos efectos adversos del voltaje de deposición, en la morfología y la composición de la superficie.

Tiago Falcade et al. [11] obtuvieron películas de DLC sobre un sustrato de Ti6Al4V utilizando como electrólito acetonitrilo (ACN) y N, N-dimetilformamida (DMF). Las películas se caracterizaron por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman, polarización potentodinámica y pruebas de desgaste. Los resultados mostraron que estas películas pueden mejorar significativamente, la resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones así como su resistencia al desgaste.

Jan et al. [12] por su partes, sometió a una aleación de aluminio 6061 a un tratamiento térmico de retrogresión y reenvjecimiento (RRA) y también se recubrieron con una película de carbono tipo diamante (DLC) mediante

electrodeposición para evaluar la protección contra la corrosión mediante pruebas de polarización potenciodinámica en NaCl al 3.5%. La electrodeposición se realizó utilizando un electrolito de CH₃COOH al 5% (obtenido del jugo de caña de azúcar) + C₄H₆O₆ + C₆H₈O₇ + NaHCO₃. Las pruebas electroquímicas en las películas de electrodeposición mostraron que la resistencia a la polarización aumentó considerablemente, desde un valor inicial para el Al 6061-T6 de 126 hasta 17,300 Ωcm² para las condiciones recubiertas, lo que implica una reducción del desgaste por corrosión de aproximadamente el 99.29%.

Por otra parte, se ha prestado mucha atención a la técnica de electrodeposición en fase líquida para sintetizar las películas de carbono de tipo diamante, pero las aplicaciones prácticas de películas DLC han sido limitadas debido a su alto estrés interno y adhesión insuficiente [13].

1.2 Planteamiento del problema

El aluminio y las aleaciones de aluminio se han utilizado ampliamente como materiales estructurales en las industrias aeroespacial, automovilística, aeronáutica, biomecánica y de envasado de alimentos etc. debido a su baja densidad específica, su buena maquinabilidad y su alta relación resistencia / peso [14,15]. Sin embargo, su baja dureza superficial, así como sus propiedades de desgaste y resistencia a la corrosión (reduciendo la vida útil en contactos tribológicos y daños por desgaste) han limitado sus aplicaciones de ingeniería en muchas áreas [16]. Por lo tanto, es necesario fortalecer la superficie de las aleaciones de aluminio mediante un tratamiento adecuado para incrementar su campo de aplicación. Se han propuesto e investigado diversas tecnologías de modificación de superficies con el fin de mejorar las propiedades de fricción, desgaste y resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio como revestimientos superficiales con diferentes técnicas incluidas la deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), anodizado, láser, y

tratamiento térmico [2,17-21], en aleaciones de diferentes metales y cerámicas. Sobre aleaciones de aluminio ya se han logrado varios grados de mejora en la dureza de la superficie, así como en la resistencia a la corrosión y el desgaste [19-22]. Debido a estos factores, actualmente se investigan nuevos tipos de recubrimientos y técnicas como la electrodeposición que se realiza en un líquido, a diferencia de un gas de baja densidad, las tasas de deposición son más rápidas y el equipo requerido para la electrodeposición es más simple y menos costoso que el necesario para la deposición química de vapor. Además, en la electrodeposición es imposible hacer recubrimientos uniformes en objetos de tamaño y forma irregular. Desde hace más de dos décadas se están realizando esfuerzos para la síntesis de películas de carbono tipo diamante por electrodeposición, que es más barata y escalable. Se ha prestado mucha atención a la técnica de depósito de películas de carbono tipo diamante (DLC) mediante la electrólisis de líquidos orgánicos [2] que mejoren las propiedades del material las cuales se han estudiado como recubrimientos para protección contra la corrosión y resistencia al desgaste por su combinación única de excelentes propiedades físicas y químicas [23,24], como alta dureza, bajo coeficiente de fricción e inercia química en ambientes corrosivos tradicionales y lo convierte en un material candidato muy atractivo para recubrimientos de protección de superficies para mejorar la superficie de las aleaciones de aluminio [1,24-28].

1.3 Justificación

En realidad, la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre. Si bien esta fuerza destructiva ha existido siempre, no se le ha prestado atención hasta los tiempos modernos [29].

La corrosión provoca pérdidas económicas millonarias e incluso humanas por: explosiones, que provocan muertes; contaminación, derivada de derrames petroleros; daños en las partes metálicas, de oleoductos, plataformas petroleras,

tuberías de agua, puentes, calefacciones domésticas, tubos de escape de autos, alabes de turbina, tuberías, motores de avión, instrumental de la industria alimenticia, etcétera.

Las pérdidas económicas por la corrosión de los metales son tan altas que alcanzan varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), que en naciones del primer mundo, como Estados Unidos, Japón o Gran Bretaña, fluctúan entre el 3 y 4 por ciento.

El Dr. Rubén César Vásquez Medrano especialista en temas de corrosión, añadió que curiosamente el 30 % de esos gastos podrían evitarse si se tomaran las medidas preventivas adecuadas de mantenimiento y protección, por ejemplo a través de pinturas o tratamiento de superficies.

Debido a este problema de corrosión se emprendieron estudios para encontrar soluciones eficaces tanto en técnicas como económicamente. En la actualidad, se ha realizado un esfuerzo considerable en la investigación de DLC (carbono tipo diamante) en herramientas. ya que las películas DLC han recibido considerable interés debido a sus propiedades mecánicas, química y ópticas tales como alto aislamiento eléctrico, bajo coeficiente de fricción, resistencia a la corrosión etc. Sin embargo, Algunos investigadores informaron que DLC mejora el rendimiento de los mátales, mientras que otros encontraron que no hay efecto [5].

EL recubrimiento DLC se genera mediante la electrodeposición en comparación de otras técnicas de deposición que se han investigado en las últimas dos décadas, generalmente a partir de la fase gaseosa mediante deposición física de vapor o deposición química de vapor . Aunque se ha logrado una alta calidad y una tasa de crecimiento rápida, la aplicación de la síntesis de la fase gaseosa está limitada por la complejidad de la configuración experimental, el equipo complicado, costos elevados, los procesos de alta energía y alta temperatura requerida. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para buscar métodos más convenientes y rentables para la fabricación de recubrimientos DLC. Desde 1992 [8], se han realizado varios intentos para depositar películas de carbono tipo diamante en la fase líquida utilizando soluciones orgánicas en este caso se utilizó CH_3OOH una que es la fuente de carbono en donde se da la formación de los grupos metilo que

son los que tienen un papel funcional en la formación de películas DLC. Las ventajas de la electrodeposición es que es una técnica de bajo costo y la cual permite tener un mejor control de las variables de operación [7]. Además de lo anteriormente nombrado, este proyecto investigativo es necesario para la innovación y desarrollo de proyectos de investigación en el campo de recubrimientos DLC en sustratos de Al 6061-T6.

1.4 Hipótesis

Al aplicar a través de la técnica de electrodeposición, un recubrimiento de carbono tipo diamante (DLC) utilizando una solución orgánica de CH_3COOH al 5% (obtenido del jugo de caña de azúcar), se logrará una mejora en la resistencia a la corrosión del Al 6061 al estar sometida a una prueba corrosiva en una solución al 3.5% de NaCl que simule una atmósfera marina.

1.5 Objetivos

Objetivo general

Evaluar el comportamiento de un recubrimiento DLC (carbono tipo diamante) sobre la aleación de aluminio 6061 en un medio marino.

Objetivos específicos

Recubrir por medio de electrodeposición una aleación de Al-6061- T6 con una capa de DLC y Caracterizar los recubrimientos por las técnicas RAMAN y SEM.

Determinar la resistencia a la corrosión del recubrimiento de carbono tipo diamante DLC por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

CAPÍTULO II

CAPÍTULO II

2. Marco teórico

2.1 Carbono tipo diamante (DLC)

El carbono tipo diamante (DLC) puede ser parte de diferentes tipos de materiales formados a base de carbono debido a sus propiedades y características únicas, tales como alta dureza, alta conductividad térmica, aislamiento eléctrico, inercia química y alta resistencia a la corrosión. El rendimiento mecánico superior y su elevada resistencia a la corrosión hacen que el DLC se convierta en el candidato preferido para recubrimientos de protección y desgaste [30].

El DLC consisten en una mezcla de enlaces carbono-carbono tetragonal sp^3 (diamante) y trigonal sp^2 (grafito), la relación sp^3 y sp^2 determina la microestructura y, por lo tanto, garantiza propiedades y características físicas y químicas del recubrimiento. Las propiedades de la película se llegan a ver comprometidas en relación en que tan amorfa o cristalina sea y en general todas o la mayoría de las películas de DLC son sustancialmente amorfas, pero en la matriz amorfa se pueden encontrar algunas inclusiones micro o nano-cristalinas de todas las formas de carbono. La capa superficial de películas de DLC es porosa y defectuosa y su fracción sp^2 está cerca del 100%, mucho más alta que el material rico en sp^3 que se encuentra por debajo. Estas capas defectuosas afectan fuertemente las propiedades relacionadas con la superficie de las películas de DLC.

La película de carbono tipo diamante, es una forma de carbono producida por primera vez en 1969 por Aisenberg y Chabot [31], quienes pulverizaron electrodos de carbono en un plasma de argón y utilizaron los iones de carbono para la deposición de películas de carbono transparentes, duras y aislantes. Estas

películas de carbono tenían la mayoría de las propiedades del diamante natural, pero eran predominantemente amorfas y no cristalinas.

Posteriormente la deposición de películas de DLC se han logrado principalmente por dos tipos de métodos: deposición química de vapor (CVD) y deposición física de vapor (PVD). Si bien ha habido mucho estudio sobre CVD y PVD de películas de DLC y se ha logrado una alta calidad y una tasa de crecimiento rápida, las desventajas de estas tecnologías son caras dado el requisito de alto voltaje, alta temperatura, alto vacío y, por lo tanto, alto costo. Por lo tanto, se han realizado muchos esfuerzos para buscar métodos más convenientes y rentables para la fabricación de recubrimientos DLC [1]. La electrodeposición ofrece una novedosa ruta de síntesis para las películas de DLC. Desde el primer estudio de electrodeposición de Namba en 1992, la electrodeposición de las películas de DLC ha sido estudiada por varios grupos de investigación [2]–[5], [7], [8], [29] los cuales depositaron películas de carbono tipo diamante en la fase líquida por debajo de 100°C y utilizando soluciones orgánicas que amplía considerablemente el rango de sustratos que se pueden usar y que no pueden soportar altas temperaturas.

Desafortunadamente, las películas de DLC obtenidas por vía electroquímica tienen generalmente una alta tensión residual que resulta en una menor adhesión de la película/sustrato, limitando el grosor de la película y ocasiona fractura [32] lo que genera una disminución en la resistencia a la corrosión que está estrechamente relacionada con la microestructura de los recubrimientos tales como la rugosidad de la superficie y/o la interfaz y los defectos como los orificios existentes en las películas, que a su vez dependen de las condiciones de deposición, el espesor del recubrimiento y del sustrato utilizado [30].

Por lo tanto, se han dedicado grandes esfuerzos para reducir la tensión residual o mejorar las propiedades de adhesión de DLC, por ejemplo, DLC que contiene metal (Me-C: H) por pulverización, recubrimiento DLC-Si y la deposición de capas

intermedias como Si, Ti, Cr o W. La deposición de una capa intermedia se usa a menudo para aumentar la fuerza de adhesión de la película DLC, para estas películas, el titanio y el cromo son dos materiales comunes como intercapa para mejorar la adhesión, si bien agregar un elemento es más simple que depositar otra capa [33].

2.2 Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso por el cual un recubrimiento generalmente metálico es aplicado sobre una superficie a través de una corriente eléctrica, generalmente continua, utilizando una solución como electrolito.

La ventaja de la técnica de electrodeposición respecto a otras como deposición física de vapor y deposición química de vapor, es que puede ser usada para revestir piezas de grandes dimensiones y con bajos costos de operación. Esta técnica es interesante debido al bajo costo de producción y a la posibilidad de cambiar las propiedades mecánicas de la pieza a recubrir.

La selección del sustrato y el metal de recubrimiento dan lugar a una gran cantidad de combinaciones posibles metal-recubrimiento; inclusive se puede emplear un polímero, un cerámico o material compuesto como sustrato. El recubrimiento puede ser un metal solamente, una aleación o recubrimientos compuestos metal-polímero o metal-cerámico. Generalmente se empelan como recubrimientos, capas delgadas de metal.

2.2.1 Conceptos fundamentales de la electrodeposición.

Electrolito: Solución que contiene los iones del metal que se desea depositar.

Cátodo: Superficie donde se presenta la reacción de reducción, también conocido como electrodo de trabajo.

Ánodo: Superficie donde se produce la reacción de oxidación. El ánodo puede ser activo o inerte. Cuando el ánodo es activo, generalmente es del mismo metal que se desea depositar. Cuando es inerte, este no sufre ningún cambio químico durante el proceso.

Corriente eléctrica: Puede ser directa o pulsante.

2.2.2 Principio del proceso de electrodeposición.

En la electrodeposición, se produce una reacción de reducción en el cátodo, como se muestra en la ecuación 1.



Los iones metálicos, ya sea adicionados intencionalmente al electrolito o formados por la reacción del ánodo, se combinan con los electrones en el cátodo y se cubre la superficie del cátodo como se observa en la figura 1.

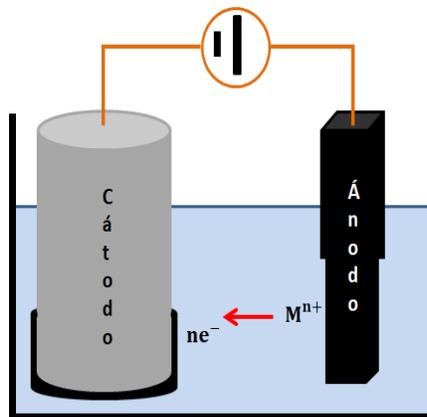


Figura 1. Celda de electrodeposición

2.2.2.1 Variables del proceso de electrodeposición de recubrimientos metálicos

Las variables del proceso de electrodeposición influyen sobre la naturaleza, la calidad y las propiedades físicas y químicas de los recubrimientos. La presencia de aditivos o partículas en la solución electrolítica, intervienen en el proceso de cristalización del metal dependiendo de su concentración y naturaleza química.

La función de cada una de las variables que intervienen en el proceso de electrodeposición se mencionan a continuación [34].

a) Temperatura: los aumentos de temperatura hacen crecer normalmente la conductividad del electrolito, así como las velocidades de difusión, la disolución química del ánodo y la redisolución del cátodo. El efecto total es un descenso de la polarización. El descenso de la resistividad del electrolito al subir la temperatura, da por resultado un descenso en la densidad de corriente en los puntos salientes del cátodo, de modo que sus irregularidades se desarrollan con menor rapidez que a temperaturas bajas. El desprendimiento del hidrógeno y la precipitación de óxidos disminuye al reducirse la polarización y disminuye también su influencia sobre el depósito. Los metales con elevadas sobretensión de hidrógeno, como el zinc, actúan de un modo opuesto. El aumento de temperatura aumenta el desprendimiento de hidrógeno y la precipitación de sales contaminadoras. Ambos factores afectan de manera nociva la naturaleza del depósito.

b) Densidad de corriente: El aumento de la densidad de corriente de la celda (aumento de la intensidad de corriente por unidad de superficie del electrodo), eleva su capacidad de producción de recubrimientos. En casi todas las operaciones galvanostáticas, la densidad de corriente tiene un límite determinado, debido a que las densidades de corriente muy altas generan depósitos quebradizos, disminuyendo la calidad del recubrimiento. Las bajas densidades de corriente producen depósitos con alto contenido de impurezas.

Para cada proceso dado, la densidad de corriente óptima resulta de la discriminación de muchos factores, tales como: el costo del electrolito, el gasto de fabricación, el valor del material obtenido y el consumo de energía por unidad de producto obtenido. Cuando se trata de materiales valiosos, como el oro, sometidos a electrorefinación, se emplean grandes densidades de corriente para acelerar el proceso, aunque den menores rendimientos.

c) *pH*: El pH de la solución electrolítica, influye notablemente en la naturaleza y el aspecto del depósito, así como en el rendimiento de la corriente. La disminución del pH, influye favorablemente en la conductividad, con esto se evita la precipitación de sales, pero se favorece el desprendimiento del hidrógeno.

d) *Concentración de iones del metal*: la concentración de iones metálicos, en un electrolito está determinada por la concentración molar de las sales, por su grado de ionización (que a su vez dependerá de dicha concentración molar), por la temperatura, por la presencia o ausencia de iones comunes, o de elementos constitutivos del baño que puedan originar iones complejos. Las adiciones de iones comunes producen solo un cambio relativamente ligero en las concentraciones del metal, sobre todo en las soluciones concentradas, como consecuencia de la limitada solubilidad de las sales que puedan añadirse. La formación de iones estables complejos reduce notablemente la concentración de iones de metal. Las concentraciones molares muy bajas suministran depósitos pulverulentos, incluso con pequeños valores de la densidad de corriente [34].

e) *Aditivos*: para mejorar la calidad del depósito se añade a las soluciones electrolíticas una gran variedad de sustancias químicas. Existe una serie de

productos orgánicos de elevado peso molecular, que dan depósitos más lisos y de grano más fino en determinados casos. Las sustancias que son adsorbidas, tienden a reducir el tamaño de los cristales.

- Abrillantadores: otorgan brillantez al depósito. Los abrillantadores se emplean comúnmente en altas concentraciones y generalmente producen depósitos con un grano más fino, debido a que modifican el proceso de nucleación.
- Niveladores: este produce un nivel regular sobre el depósito a una escala microscópica; actuando sobre los puntos donde se presenta mayor deposición del metal. La adsorción del aditivo ocurre preferencialmente en las dislocaciones y los picos de la superficie.
- Modificadores de estructura: estos aditivos cambian la estructura del depósito. Son utilizados para optimizar propiedades particulares de un depósito, como por ejemplo el estrés interno.

f) *Mecanismos de crecimiento*: existen dos mecanismos básicos para la formación coherente de un depósito: crecimiento por capas y crecimiento tridimensional de cristales.

En el mecanismo de crecimiento por capas, los cristales van cubriendo la superficie paso a paso, unos después del otro en forma de cristales contiguos a lo largo de la superficie como se muestra en la figura 2 a y 2 b. Estas estructuras constituyen una variedad de formas de crecimiento en la electrodeposición del metal (por ejemplo: columnas, bigotes y fibras).

En el mecanismo de crecimiento de cristales en tres dimensiones (3D), un depósito coherente se construye como resultado de la unión de cristales como se muestra en la figura 2c.

La secuencia de crecimiento durante la electrodeposición en tres dimensiones consiste de cuatro etapas:

- i. Formación de núcleos aislados y crecimiento en 3D
- ii. Unión de los cristales 3D
- iii. Formación de una red
- iv. Formación de un depósito continuo

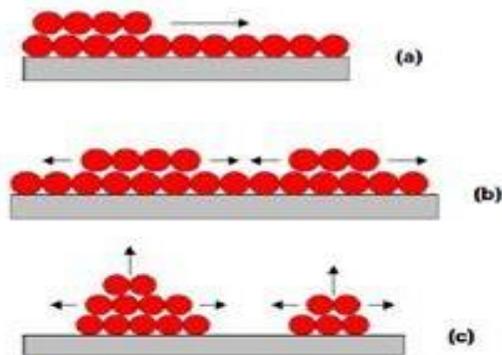


Figura 2. Representación esquemática del crecimiento por capas (a, b) y el mecanismo de crecimiento tridimensional (c).

Todas las condiciones que tiendan a incrementar la velocidad de formación de núcleos tienden a incrementar el número de cristales. El número de núcleos se incrementa aumentando la densidad de corriente, disminuyendo la concentración de iones metálicos y disminuyendo la temperatura [34].

2.2.3 Electrodeposición de películas DLC

En los últimos años, la técnica de electrodeposición ha mostrado un considerable interés debido a la baja temperatura requerida para la deposición (se llevan a cabo a temperatura ambiente), el bajo costo, la gran área de deposición, la simplicidad de la configuración, no necesitan un sistema de vacío y se pueden utilizar diferentes variables en el proceso como lo son el tiempo, la temperatura y el voltaje para lograr el depósito de la película DLC.

Una serie de líquidos orgánicos fueron utilizados como electrolitos en trabajos anteriores para la electrodeposición de película DLC.

Las propiedades básicas del electrolito para la deposición de películas de carbono tipo diamante por vía electroquímica dependen principalmente de la constante dieléctrica (ϵ) y del momento dipolar (σ) del electrolito.[8]

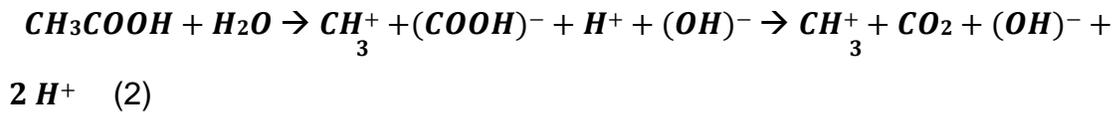
Tabla 1. Valores de la constante dieléctrica y el momento dipolar de algunos líquidos orgánicos comunes utilizados para la electrodeposición de DLC.

Material	Constante dieléctrica (ϵ)	Momento dipolar (10^{-18} esu)
Metanol (CH ₃ OH)	32.7	1.70
Alcohol etílico (C ₂ H ₅ OH)	24.55	1.69
Formamida (CH ₃ NO)	109.0	3.73
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	37.5	3.92
N,N- dimetil floramida	36.71	3.86
Ácido fórmico (HCOOH)	58	1.52
Ácido acético (CH ₃ COOH)	6.15	1.74
H ₂ O 80.37 1.87	80.37	1.87

Ref.: Hand Book of Chemistry and Physics, C.D. Hodgman (Ed.), Chemical Rubber Publishing, Cleveland, OH, USA, 1959

Por lo tanto, se debe hacer un arreglo favorable entre los dos para una deposición electrolítica eficiente y efectiva de DLC, una solución de agua ($\epsilon \sim 80.37$; $\sigma \sim 1.87 \times 10^{-18}$ esu) y el ácido acético ($\epsilon \sim 6.15$; $\sigma \sim 1.74 \times 10^{-18}$ esu). La constante dieléctrica dicta la fuerza del campo eléctrico permisible entre los electrodos, mientras que el momento dipolar indica la naturaleza iónica básica. Por lo tanto, parece ser una opción viable para el electrolito ya que los valores relativos de lo anterior podrían alterarse cambiando las proporciones de agua y ácido acético.

El ácido acético en el agua tiende a ionizarse y a transportarse en el electrolito bajo un campo eléctrico como se muestra en la ecuación 2.



Por lo tanto, la superficie del cátodo experimenta la presencia de una concentración muy alta de radicales metilo e iones de hidrógeno, que son los requisitos básicos para depositar películas de carbono tipo diamante o DLC sobre un sustrato. Los sitios deficientes de oxígeno en la superficie del sustrato proporcionan anclaje a los radicales CH^+ e iones 2H^+ , que participan en la ruptura y la formación de carbono sp^2 y sp^3 para asegurar el crecimiento de la película de DLC como se muestra en la figura 3 y aumentado la resistencia a la corrosión del material recubierto. [35]

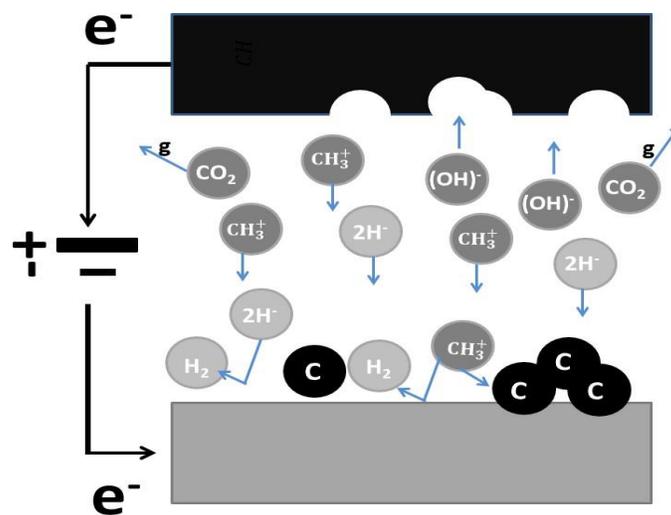


Figura 3. Representación esquemática de la reacción electroquímica general durante la deposición de DLC.

2.3 Corrosión en los metales

La corrosión puede definirse como la destrucción o deterioro de un material a causa de la reacción con su medio ambiente. Cuando el metal entra en contacto con el medio ambiente que lo rodea, forma reacciones químicas que ocurren en la

superficie del metal o también en su interior. Todo material sufre un proceso de corrosión, ya sean metales, polímeros y otros compuestos. Cabe mencionar que en otros materiales no se llama corrosión si no degradación o desgaste (según sea el caso). Sin importar el metal o su aleación, al entrar en contacto con el medio que los rodee, compromete sus propiedades físico-químicas y mecánicas. [36]

2.3.1 Corrosión electroquímica

La corrosión electroquímica es el ataque más común en los metales, ocurre cuando los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. El metal es gradualmente consumido por este proceso y los productos de corrosión son típicamente formados. En este proceso un circuito eléctrico es creado y el sistema es llamado celda electroquímica.

Para que suceda la corrosión electroquímica en los metales se necesita una zona anódica, una zona catódica, un contacto eléctrico entre ambas zonas y un medio electrolítico, ya que se necesitan estos cuatro elementos para que se efectúe la transferencia de electrones de una zona a otra como se muestra en la figura 4.

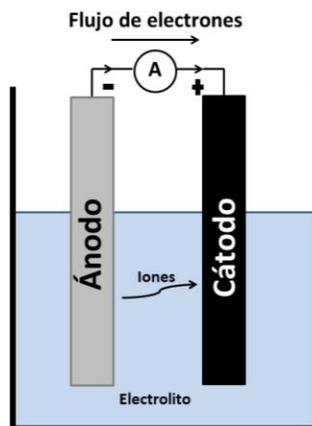


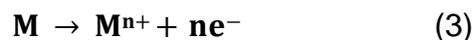
Figura 4. Celda de corrosión

La siguiente descripción define la corrosión electroquímica o la electrodeposición de una celda electroquímica:

1. El ánodo cede electrones al circuito y lo corroe.
2. El cátodo recibe electrones del circuito por medio de una reacción química. Los iones que se combinan con los electrones producen un subproducto en el cátodo.
3. El ánodo y el cátodo deben estar conectados eléctricamente, generalmente por contacto físico. Para permitir que los electrones fluyan desde el ánodo al cátodo y continúen la reacción.
4. Un electrolito líquido debe estar en contacto con el ánodo y el cátodo. El electrolito es conductor, completando así el circuito. Proporciona los medios por los cuales los iones metálicos salen de la superficie del ánodo y asegura que los iones se muevan al cátodo para aceptar los electrones.

Las reacciones que tienen lugar en las zonas anódicas y catódicas son las siguientes:

2.3.1.1 Reacción de ánodo: el ánodo, que es un metal, sufre una reacción de oxidación mediante la cual los átomos de dicho metal se ionizan como se muestra en la ecuación 3. Los iones metálicos entran en la solución electrolítica. Mientras los electrones salen del ánodo a través de la conexión eléctrica.

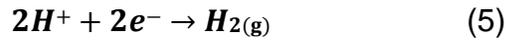


Cuando los iones metálicos dejan el ánodo, el ánodo se corroe.

2.3.1.2 Reacción del cátodo Una de las reacciones catódicas más importantes que se produce en los procesos de corrosión es la reducción del oxígeno (esta reacción ocurre casi en todos los medios acuosos de acuerdo a la ecuación 4.



Otra reacción catódica importante, en especial en los casos de corrosión en ácidos o en ausencia de oxígeno, es la de desprendimiento de hidrógeno: $\text{pH} < 4.3$



El hidrógeno formado en esta reacción puede desprenderse y pasar al medio ambiente o puede ser absorbido por un metal en proceso de corrosión. En el segundo caso, el metal puede formar hidruros o fragilizarse. [37]

2.3.2 Tipos de corrosión

La corrosión ocurre en muchas y muy variadas formas, pero su clasificación generalmente se basa en uno de los tres siguientes factores:

- 1.- Naturaleza de la sustancia corrosiva.
- 2.- Mecanismo de corrosión.
- 3.- Apariencia del metal corroído.

Los diferentes tipos de corrosión se presentan enlistados a continuación:

- a. *Corrosión uniforme*: es la que ocurre en toda o casi toda la superficie del metal.
- b. *Corrosión galvánica (macroscópica)*: es la que ocurre cuando dos metales de diferente composición electroquímica están en contacto, el metal con potencial electroquímico más negativo actuará como ánodo y se corroerá y el metal con potencial más noble (positivo) actuará como cátodo y se protegerá.

- c. *Corrosión galvánica (microscópica)*: ocurre cuando dentro del mismo metal aparecen partículas con diferente composición química a la de la matriz. Si la partícula es catódica la matriz que la rodea será anódica y se corroerá, si la partícula es anódica y la matriz es catódica la que se corroerá es la partícula.
- d. *Corrosión por hendidura o resquicios (cravice corrosion)*: ocurre cuando un metal y un no metal, polímero etc., están en contacto dejando una hendidura entre ellos.
- e. *Corrosión intergranular*: ocurre cuando en los límites de grano aparecen partículas que actúan como cátodos, los límites de grano actuarán como ánodos y se corroerán.
- f. *Corrosión por picadura*: ocurrirá solo en aquellos metales que se pasivan como es el caso del Al, Cu y de los aceros inoxidable, en donde la capa pasiva juega el papel de un depósito o un no metal en la corrosión por hendidura. Al principio la capa pasiva protege al metal de la corrosión, cuando esa capa pasiva se rompe en ciertas partes (mecánicamente o químicamente) el metal quedará expuesto a la corrosión en esos puntos. Mecánicamente: por erosión o choque con partículas sólidas suspendidas en el líquido por calentamiento y enfriamiento. Químicamente: ciertos iones agresivos como el cloro o el flúor, bromo, yodo, etc., tiene la capacidad de romper la capa pasiva o aplicando un potencial eléctrico anódico.
- g. *Corrosión microbiana*: determinadas bacterias, para obtener energía son capaces de oxidar compuestos de hierro y magnesio, produciendo hidróxido férrico o mangánico, respectivamente. Este proceso de oxidación por ferro bacterias se denomina corrosión biológica o corrosión microbiana. Existen familias de microorganismos que liberan medios ácidos en su proceso metabólico favoreciendo la corrosión, ya que estos actúan como un electrolito.

- h. *Corrosión por grietas*: Es una forma de corrosión electroquímica localizada que puede presentarse en grietas o hendiduras y bajo superficies protegidas donde pueden existir disoluciones. Se presenta de manera similar al de picadura, pero con la diferencia de que se genera en un espacio o hueco, de tal forma que ahí se almacena el electrolito y continúa la corrosión.

- i. *Fragilización asistida por hidrogeno*: es el daño por H más peligroso y menos conocido en lo referente a su mecanismo. Este tipo de daño se traduce por una alteración de la mayoría de las propiedades mecánicas del material, especialmente pérdida de la ductilidad, pudiendo llegar a producir rotura catastrófica.

- j. *Corrosión intergranular*: Es un ataque de corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. Ocurre a lo largo de los límites de grano de algunas aleaciones en ambientes específicos, la muestra se desintegra a lo largo de los límites de grano.

- k. *Corrosión por desaleación*: corrosión preferencial del componente más activo de una aleación. Por ejemplo, en la aleación de Cu y Zn, conocida como latón, el zinc se elimina preferencialmente y deja el Cu poroso con propiedades mecánicas pobres.

2.4 Corrosión de películas carbono tipo diamante (DLC)

S. S. Hadinata et al. [38] reportó que el recubrimiento DLC debido a su química inerte y alta resistividad eléctrica, se convierte en un candidato potencial de barrera contra la corrosión para metales. Sin embargo, el rendimiento a la corrosión del recubrimiento DLC está estrechamente relacionado con su microestructura y/o a la existencia de defectos dentro de ella. Como lo ha reportado E. L. Dalibón et al. [39] los recubrimientos de DLC desarrollan ciertos defectos a medida que crecen, que pueden observarse desde arriba, y podrían

influir no solo en la adherencia sino también en la resistencia a la corrosión, como ya se informó [40-43]. Las propiedades del recubrimiento DLC a su vez dependen de los métodos de deposición y las condiciones empleadas. El efecto de la condición de deposición sobre el comportamiento de corrosión del recubrimiento DLC ha sido de interés y explorado por varios investigadores [38], [44-51]. Para aquellos recubrimientos con densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) extremadamente bajas, el método para la determinación de la i_{corr} no pudo describirse completamente. La baja densidad de corriente anódica, en el orden inferior a nA cm^{-2} , no se asoció con la disolución del sustrato ni con el propio revestimiento de DLC. Algunas de las explicaciones de la mejora de la resistencia a la corrosión con recubrimiento DLC fueron engañosas. De hecho, el papel del defecto dentro de un recubrimiento o el de la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento es el factor más importante para determinar las características electroquímicas de DLC y el material recubierto.

A. Zeng et al. [52] ha informado en algunos trabajos sobre el rendimiento electroquímico de los materiales de DLC, las películas estudiadas generalmente contenían defectos significativos (poros u orificios) [53,54], de los cuales la información era una salida mixta de la película y el sustrato, y no solo el comportamiento de DLC película en sí. La capacitancia de doble capa, que determina principalmente la corriente residual del análisis electroquímico, es un parámetro importante para calificar el electrodo. Las películas de DLC en las referencias [53,54] parecían semiconductores intrínsecos o dieléctricos, cuya impedancia era tan alta que no podía descuidarse en comparación con la impedancia de interfaz entre la película y la solución. Por lo tanto, el análisis espectroscópico de impedancia electroquímica (EIS) solo podría proporcionar una capacitancia combinada entre la capacitancia de la película y la doble capa en la capacitancia de la película o la capacitancia de la capa doble en el sustrato en las áreas defectuosas, en lugar de la capacitancia de la doble capa en las propias películas. La estructura de la película de DLC, que cambia con las condiciones de deposición, determina las características físicas y químicas de la película. Las

películas de DLC son usualmente electroquímicamente más nobles que los sustratos, por lo que la presencia de nanoporos en las películas puede conducir rápidamente a la disolución electroquímica del sustrato [55]

H. Hassannejad et al. [29] reportó que un efecto deseable para la calidad de la película es el calentamiento cerca del cátodo, lo que favorece la formación de DLC por razones cinéticas (tipo Arrhenius) y dinámica de fluidos (disminución de la viscosidad). El calentamiento se controló ajustando la distancia del electrodo, el voltaje de la celda aplicada y la conductividad del baño y los efectos de estos cambios en la condición de operación monitoreados siguiendo la corriente que circula en la celda. Con un 1% de ácido acético, la velocidad de reacción es demasiado baja, debido a la baja concentración de reactivo. Al aumentar el porcentaje de ácido acético de entre 5 y 10%, la concentración del precursor es suficiente para mantener la tasa de crecimiento aceptable y aumenta la conductividad del electrolito. Sin embargo, dado que la conductividad está correlacionada positivamente con el contenido de ácido, el 10% de ácido acético provoca una disminución excesiva en el calentamiento. Dando como resultado una activación insuficiente de la reacción del grupo CH_3^+ en el acero. Además, al aumentar el porcentaje de ácido acético del 5 al 10%, el pH de la solución disminuye de una manera que favorece el desprendimiento de la película de DLC.

Z. H. Liu et al [30] describió que la resistencia a la corrosión está estrechamente relacionada con la microestructura de los recubrimientos tales como la rugosidad de la superficie y/o la interfaz y los defectos como los orificios existentes en las películas, que a su vez dependen de las condiciones de deposición, el espesor del recubrimiento y del sustrato utilizado, entre otras.

2.5 Aluminio y aleaciones de aluminio

Las combinaciones únicas de propiedades proporcionadas por el aluminio y sus aleaciones hacen del aluminio uno de los materiales metálicos más atractivos, económicos y muy versátiles para una amplia gama de usos. Se utiliza en la industria automotriz, en la aeroespacial, en la construcción de máquinas, aparatos y estructuras, como utensilios de cocina, cubiertas para carcasas para equipos electrónicos, hasta las aplicaciones de ingeniería más exigentes. El aluminio tiene una densidad de solo 2.7 g/cm^3 , aproximadamente un tercio de la del acero (7.83 g/cm^3). Un pie cúbico de acero pesa alrededor de 490 libras; Un pie cúbico de aluminio, solo alrededor de 170 lb. Este peso liviano, junto con la alta resistencia de algunas aleaciones de aluminio (que exceden la del acero estructural), permite el diseño y la construcción de estructuras fuertes y ligeras que son particularmente ventajosas.

El aluminio resiste el tipo de oxidación progresiva que causa la oxidación en el acero. La superficie expuesta del aluminio se combina con el oxígeno para formar una película de óxido de aluminio inerte de solo unas diez millonésimas de pulgada de espesor, que bloquea la oxidación adicional. Y, a diferencia del óxido de hierro, la película de óxido de aluminio no se desprende para exponer una superficie nueva a la oxidación adicional. Si la capa protectora de aluminio está rayada, se volverá a sellar instantáneamente. La fina capa de óxido se adhiere fuertemente al metal y es incolora y transparente, invisible a simple vista. El aluminio, adecuadamente aleado y tratado, puede resistir la corrosión por agua, sal y otros factores ambientales, y por una amplia gama de otros agentes químicos y físicos. El aluminio tampoco es tóxico y se usa habitualmente en recipientes para alimentos y bebidas.

La razón predominante para las aleaciones es aumentar la fuerza, la dureza y la resistencia al desgaste, la deformación, la relajación por estrés o la fatiga y la resistencia a la corrosión. Los efectos sobre estas propiedades son resultado de

los diferentes elementos de aleación y combinaciones de ellos. Las propiedades mecánicas, físicas y químicas de las aleaciones de aluminio dependen de la composición y la microestructura. La adición de elementos seleccionados al aluminio puro mejora enormemente sus propiedades y utilidad, debido a esto, la mayoría de las aplicaciones para aluminio utilizan aleaciones que tienen una o más adiciones elementales. Las principales adiciones de aleación utilizadas con aluminio son cobre, manganeso, silicio, magnesio y zinc. La cantidad total de estos elementos puede constituir hasta el 10% de la composición de la aleación (todos los porcentajes dados en porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario).

Las aleaciones de la serie 6xxx contienen silicio y magnesio aproximadamente en las proporciones requeridas para la formación de siliciuro de magnesio (Mg_2Si), lo que las hace termotratables. Aunque no son tan fuertes como la mayoría de las aleaciones 2xxx y 7xxx, las aleaciones de la serie 6xxx tienen buena conformabilidad, soldabilidad, maquinabilidad y resistencia a la corrosión.

Las aleaciones del grupo 6xxx contiene nominalmente 1.5% o más de magnesio más silicio y otras adiciones como 0.3% de Cu, lo que aumenta la resistencia en el temple T6. Elementos como el manganeso, el cromo y el circonio se utilizan para controlar la estructura del grano. Las aleaciones de este grupo, como la aleación estructural 6061, logran resistencias de aproximadamente 70 MPa (10 ksi).

2.5.1 Corrosión en aleaciones de aluminio

El aluminio, es un metal termodinámicamente reactivo; entre los metales estructurales, solo el berilio y el magnesio son más reactivos. El aluminio debe su excelente resistencia a la corrosión y su uso como uno de los metales principales de la película de óxido de barrera que se adhiere fuertemente a su superficie. La película de superficie normal formada en el aire a temperatura ambiente tiene un espesor de solo 5 nm. Si se daña, esta película delgada se vuelve a formar inmediatamente en la mayoría de los entornos y continúa protegiendo el aluminio

de la corrosión. Cuando la película se retira o se daña en condiciones tales que la reparación no puede ocurrir, se produce la corrosión.

La resistencia a la corrosión de una aleación de aluminio depende tanto de las variables ambientales como de las metálicas. Las variables metalúrgicas que afectan la corrosión son la composición, el tratamiento térmico (selección apropiada del temple) y el trabajo mecánico. Estos determinan la microestructura, que decide si se produce corrosión localizada y el método de ataque.

Las variables ambientales tanto químicas como físicas afectan la corrosión. La influencia química del medio ambiente depende de su composición y de la presencia de impurezas como los iones de metales pesados. Las variables físicas son la temperatura, el grado de movimiento y agitación y la presión, otra variable física que puede causar corrosión del aluminio es la presencia de corrientes eléctricas parásitas (alternas o directas). Debido a que muchas variables influyen en la corrosión, la idoneidad del aluminio no puede considerarse únicamente sobre la base de un producto o medio ambiente específico. Es esencial un conocimiento detallado de los rastros de impurezas, las condiciones de operación, el diseño de un equipo y la microestructura de la aleación.

Las aleaciones de la serie 6xxx (Al-Mg-Si) presentan resistencias moderadas y una buena resistencia a la corrosión en relación con otras aleaciones de aluminio tratables térmicamente. La hacen que sea muy adecuada en diversas aplicaciones estructurales, de construcción, marinas, maquinaria y equipos de proceso. La fase Mg_2Si , que es la base para el endurecimiento por precipitación, es única porque es un compuesto iónico y no solo es anódica al aluminio, sino que también es reactiva en soluciones ácidas. Sin embargo, ya sea en solución sólida o como un precipitado submicroscópico, el Mg_2Si tiene un efecto insignificante en el potencial del electrodo debido a que estas aleaciones se usan normalmente en la condición de tratamiento térmico, no se producen efectos perjudiciales de los elementos de aleación principales o del cromo, manganeso o circonio suplementarios, que se

agregan para controlar la estructura del grano. Las adiciones de cobre, que aumentan la resistencia en muchas de estas aleaciones, se limitan a pequeñas cantidades para minimizar los efectos sobre la resistencia a la corrosión. A niveles superiores de cobre al 0,5%, se puede producir algo de corrosión intergranular en algunos temple (por ejemplo, T4 y T6). Sin embargo, esta corrosión intergranular no produce susceptibilidad a la exfoliación o SCC. Cuando los contenidos de magnesio y silicio en una aleación 6xxx están equilibrados (en proporción a formar solo Mg_2Si), la corrosión por penetración intergranular es leve en la mayoría de los entornos comerciales. Si la aleación contiene silicio más allá de lo necesario para formar Mg_2Si o contiene un alto nivel de impurezas catódicas, aumenta la susceptibilidad a la corrosión intergranular [56]

Las aleaciones de aluminio presentan características de alta resistencia, densidad y de módulo de elasticidad, que se aprovechan, por ejemplo, para la producción de componentes aeronáuticos y automotrices rígidos y ligeros [18]; sin embargo, debido a su mal comportamiento tribológico [19-21], necesariamente deben estar recubiertos o tratados en la superficie si tienen que soportar condiciones de contacto. Las películas de DLC generalmente combinan alta dureza y bajo comportamiento de fricción: son una opción interesante para mejorar el comportamiento tribológico de los componentes de aleación de Al.[57]

2.6 Técnicas de caracterización

2.6.1 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se ha utilizado con frecuencia como un método de prueba no destructivo para evaluar el rendimiento de protección del revestimiento o del sustrato. Es una técnica de análisis que puede proporcionar una gran cantidad de información sobre las reacciones de corrosión, el transporte de masa y las características de transferencia de carga eléctrica de los materiales recubiertos en una solución acuosa. Además ha sido

reconocido como el poderoso instrumento para conocer la superficie de los especímenes [58].

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. Combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”[59].

Los espectros de impedancia electroquímica se pueden presentar utilizando las representaciones de Nyquist o Bode. Los gráficos de Bode incluyen específicamente el rango de frecuencia, por lo que es más fácil describir los diferentes fenómenos que ocurren en las interfaces. [60].

2.6.2 Impedancia

La impedancia Z es definida como una resistencia compleja en una señal de corriente alterna (CA) en función de la frecuencia ($\omega = 2\pi f$). La medición de dicho valor se da por la aplicación de un potencial E que da como respuesta una corriente I .

$$E = IZ \quad (6)$$

La impedancia puede ser definida como:

$$Z = Z' + jZ'' \quad (7)$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos donde Z' representa el componente en fase o real de la impedancia y Z'' es el componente imaginario o fuera de fase y j (número imaginario con valor de $\sqrt{-1}$).

El módulo de impedancia está dado por:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2 \quad (8)$$

Angulo de fase está dado por:

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (9)$$

En la ecuación 6, Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. Es necesario hacer notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia (f) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo (s^{-1}).

En el dominio de la frecuencia la parte imaginaria de la impedancia es cero, por lo cual ésta es obtenida solo por la parte real, en la cual se engloba la resistencia a la transferencia, resistencia electrónica, resistencia iónica y resistencia a la transferencia de masa.

Existen tres formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y

la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

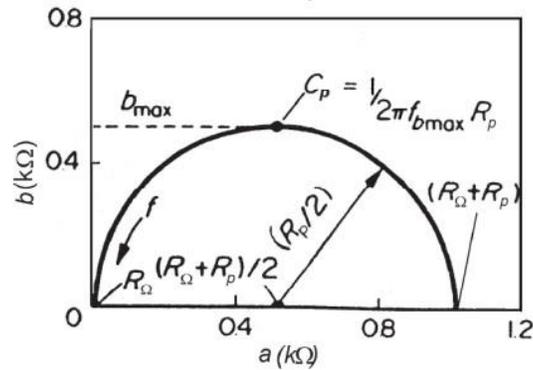


Figura 5. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple

2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$) vs $\log(f)$ y el de fase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia (θ vs \log). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia [61]

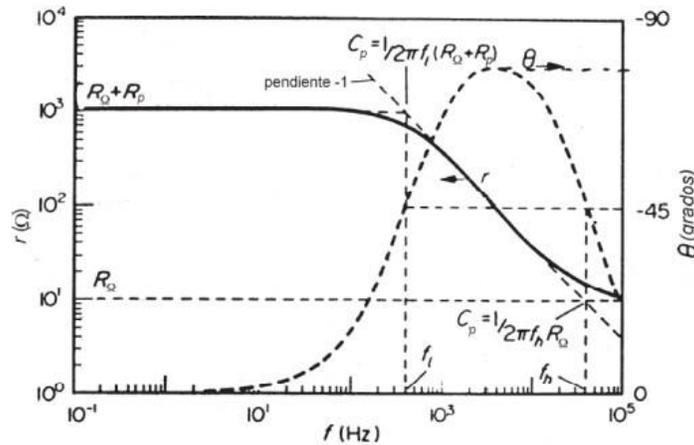


Figura 6. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple

En otro gráfico de Z'' contra Z' tendría la forma esquematizada en la Figura 7. En esta figura, aparecen tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión (lineal, de pendiente unitaria).

En este caso, R_{ct} puede ser calculada, extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo, hasta la intersección con el eje Z' .

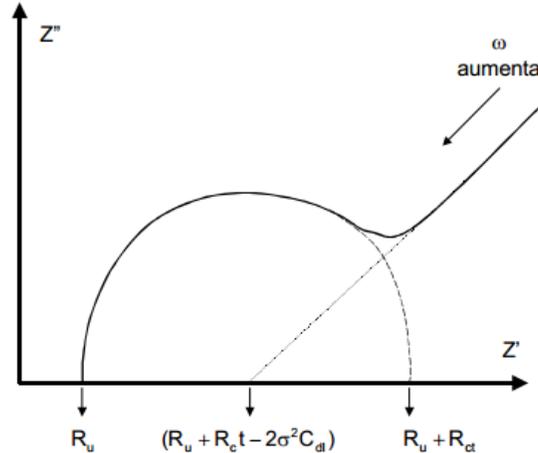


Figura 7. Representación en plano complejo de la impedancia

2.6.3 Espectroscopía Raman

Debido a su disponibilidad y naturaleza no destructiva, la espectroscopía Raman es la técnica más popular para caracterizar estructuras y propiedades de DLC. Las propiedades del DLC que incluyen la brecha óptica, el módulo de Young, las propiedades tribológicas, la densidad, el contenido de sp^3 y las condiciones de crecimiento de la DLC que incluyen sesgo, potencia, flujo de gas y temperatura se han relacionado los espectros Raman en muchos estudios.

El contenido relativo de los enlaces sp^3 y sp^2 es uno de los parámetros más importantes que determinan las estructuras y propiedades de las películas de DLC. Por lo tanto, la medición del contenido de sp^3 ha sido un aspecto importante de muchas investigaciones de material de DLC [62].

2.6.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es un método para la proyección de imagen de alta resolución de superficies. El SEM utiliza los electrones para la proyección de imagen mientras que un microscopio normal utiliza la luz visible. Las ventajas de la microscopía SEM incluyen una mayor ampliación (hasta 100,000X) y mayor profundidad del campo. Un haz electrónico incidente explora a través de la superficie la muestra, y los electrones que resultan emitidos de la muestra se recogen para formar una imagen de la superficie. La proyección de imagen se obtiene típicamente usando los electrones secundarios para la mejor resolución de características morfológicas superficiales [63].

CAPÍTULO III

CAPÍTULO III

3. Metodología experimental

Las películas de carbono tipo diamante (DLC) se depositaron a temperatura ambiente sobre una aleación de Al-6061-T6 mediante la técnica de electrodeposición utilizando una mezcla de CH₃COOH al 5% (obtenido del jugo de caña de azúcar) + antiácido en polvo efervescente el cual consistió en una mezcla de C₄H₆O₆ (ácido tartárico) con C₆H₈O₇ (ácido cítrico) y NaHCO₃ (bicarbonato de sodio).

A partir de una solera de aluminio 6061-T6 de 10 cm de longitud, se cortaron probetas cúbicas con un volumen de 1 cm³ como se muestra en la figura 8, la composición química de esta aleación se muestra en la Tabla 3.

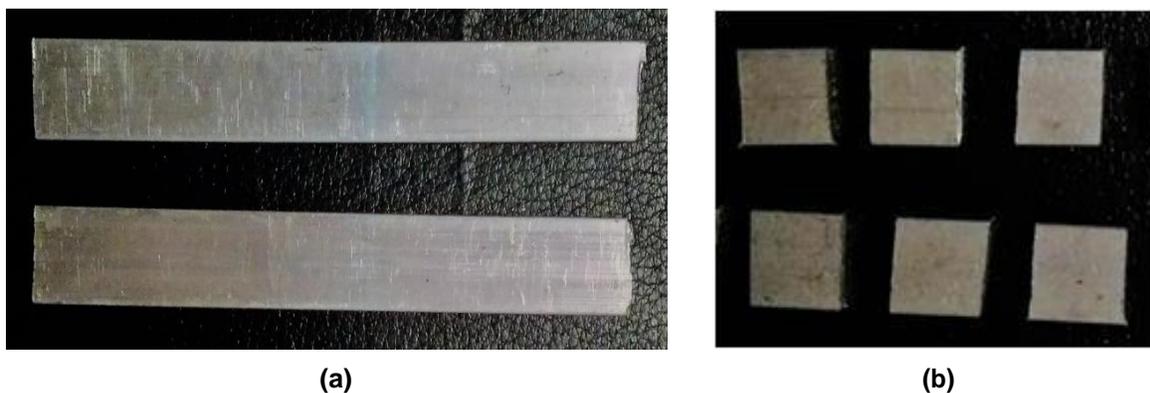


Figura 8. (a) Solera de Aluminio 6061-T6 y (b) probetas obtenidas de la solera

Tabla 2. Composición química de la barra de Aluminio 6061-T6

Elemento	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	Ti
% en peso	0.1 máx	0.1 máx	0.35 máx	0.45-0.9	0.1 Máx	0.02-0.6	0.1 máx	0.1 máx

Estas probetas fueron utilizadas para llevar a cabo la electrodeposición del recubrimiento de carbono tipo diamante (DLC), también se utilizaron para las pruebas de impedancia electroquímica, RAMAN y SEM.

3.1 Preparación de muestras para la electrodeposición.

Para llevar a cabo la electrodeposición, se prepararon las probetas de Al 6061- T6 con un área expuesta de 1 cm², las cuales fueron primeramente soldadas a un cable de cobre revestido por una de sus caras y posteriormente se encapsularon con resina epóxica cristal y catalizador en moldes de tubo de acrílico transparente de una pulgada de diámetro con un curado de 24 horas a temperatura ambiente, dejando expuesta una de sus caras ver figura 9. Antes de cada experimento, la superficie de trabajo se preparó mediante desbaste con papel lija de SiC de grado 80, 120, 240, 320 y 600.



Figura 9. Probetas encapsuladas

Se utilizó una barra de grafito como ánodo el cual tenía 2 cm de largo y 2 cm de diámetro al cual se le colocó un alambre y se encapsuló con resina epoxica cristal, en un tubo de acrílico con un curado de 24 horas a temperatura ambiente.

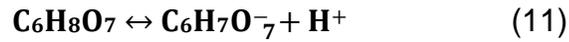
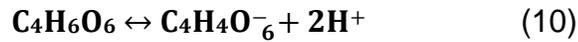
3.1.1 Electrodeposición de recubrimientos DLC.

Las pruebas de electrodeposición se llevaron a cabo en las condiciones detalladas en la Tabla 4 con el fin de identificar las condiciones óptimas de deposición. La deposición de las películas de DLC se llevó a cabo sobre un sustrato de Al 6061-T6. Antes de aplicar el recubrimiento se lijó el sustrato hasta lija grado 600, se lavó y limpió la superficie con agua y una torunda de algodón, para cada muestra se utilizaron 100 mL de CH₃COOH al 5% (destilado de caña de azúcar) y un voltaje constante de 15 V a diferentes tiempos y diferentes concentraciones de C₄H₆O₆ + C₆H₈O₇ + NaHCO₃ que fue agregado al CH₃COOH.

Tabla 3. Matriz experimental			
Muestra	Antiácido: 0.2165 g de Ácido tartárico + 1.9485g de Ácido cítrico + 2.485 mg bicarbonato de sodio	Tiempo de electrodeposición (min)	Área (cm ²)
Blanco	0	0	0.48
A0	0	30	0.35
A0	0	60	0.385
A0	0	120	0.35
A1	0.25	30	0.49
A1	0.25	60	0.42
A1	0.25	120	0.49
A2	0.5	30	0.42
A2	0.5	60	
A2	0.5	120	0.36
A3	0.75	30	0.36
A3	0.75	60	0.45
A3	0.75	120	0.48
A4	1	30	0.56
A4	1	60	0.49
A4	1	120	0.56

Las adiciones de C₄H₆O₆, C₆H₈O₇ produjeron un aumento en la evolución de H⁺ a H₂, y el NaHCO₃ produjo un aumento en la conductividad del electrólito para la

evolución exitosa de H^+ a H_2 correspondiente a la disociación descrita en las ecuaciones (10), (11) y (12).



Donde el H^+ producido se reduce a H_2 debido al sobrepotencial cuando se le somete a un campo eléctrico, que producirá burbujas en la película de carbono en crecimiento [64].

La celda de electrodeposición utilizada se observa en la figura 10 y se llevó a cabo en una configuración plana de dos electrodos paralelos a una distancia de 0.7 cm para minimizar el espacio entre los electrodos, esto permitió que la película se lograra depositar, la celda estuvo conformada por el ánodo el cual fue una barra de grafito con un área más grande que la superficie expuesta de la probeta de Al 6061-T6, utilizando también una fuente de alimentación Gophert CPS-3205 como se observa en la figura 11.

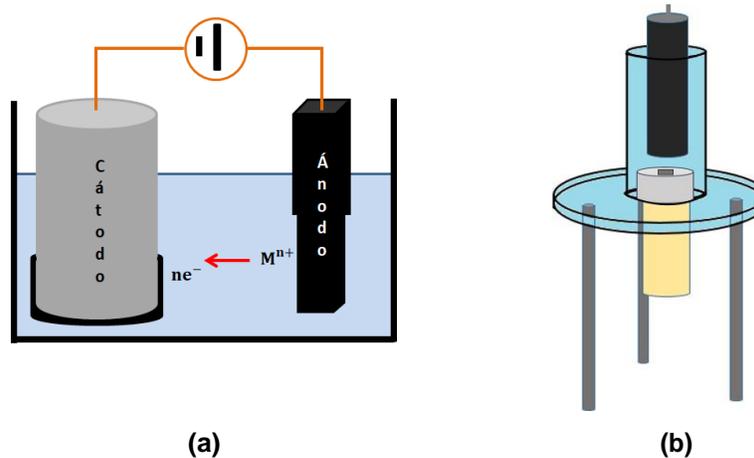


Figura 10. (a) celda de corrosión convencional y (b) celda de electrodeposición modificada

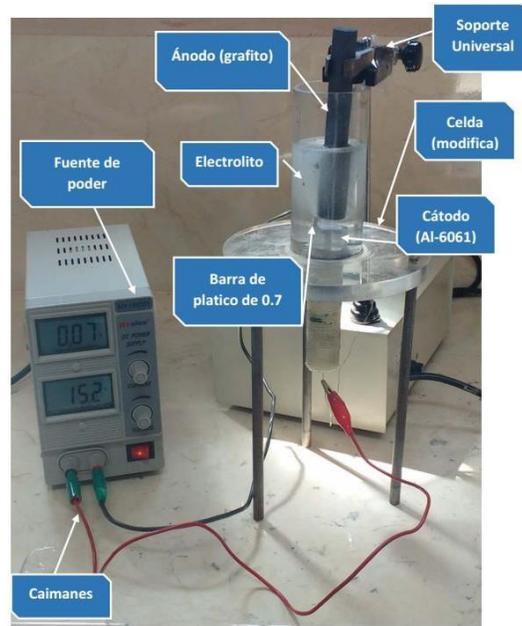


Figura 11. Arreglo de la celda para pruebas de impedancia

3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las caracterizaciones microestructurales de los recubrimientos de DLC fueron llevadas a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un equipo marca JEOL modelo JSM-IT 500. Mediante esta técnica se determinó la morfología de la superficie y el espesor de las muestras en comparación con el blanco (Al- 6061 sin recubrir) y el aluminio con recubrimiento DLC a diferentes condiciones, además se realizó un análisis químico cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en el recubrimiento.

3.3 RAMAN

El análisis RAMAN se llevó a cabo en un equipo Bruker modelo SENTERRA II, acoplado con un microscopio marca Olympus. El software del equipo RAMAN es OPUS 7.8, y cuenta con un láser de longitud de onda de 785 nm y 100 mW de potencia, con un tiempo de integración de 10000 ms el cual es el tiempo que se tarda en realizar la medición. La gráfica que resulta de dicha medición es el

promedio de dos escaneos (2 coadditions). Se realizaron 3 mediciones en diferentes áreas de la muestra.

3.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se usó para proporcionar datos relacionados con la resistencia de transferencia de carga (R_t) en la interfaz electrodo / solución y la capacitancia del electrodo o la capacitancia de doble capa (C_d) en la interfaz. El primero es una medida de la tasa de corrosión. Un valor alto de R_t indica una velocidad de corrosión lenta y, por lo tanto, buenas propiedades anticorrosivas para un sistema determinado.

Las mediciones de impedancia fueron realizadas en la celda de electrodeposición debido al arreglo de los electrodos, utilizando un potencióstato galvanostato marca Gamry Interface 1000. Utilizando una barra de grafito como electrodo auxiliar (EA), un electrodo de referencia de Calomel (ER) y el electrodo de trabajo (Al 6061 recubierto con DLC) en una solución electrolítica al 3.5% de NaCl preparado con 1000 ml de agua destilada, de la cual se utilizó 100 ml por muestra, usando una señal de corriente alterna (CA) y los parámetros utilizados fueron 100,000-0.01 Hz por un tiempo de inmersión de 24 horas.

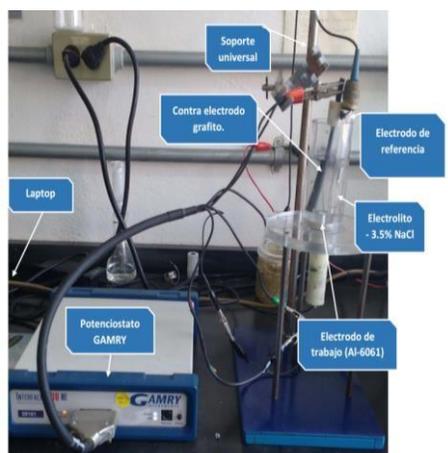


Figura 12. Arreglo de la celda para pruebas de impedancia

CAPÍTULO IV

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez que se realizó la electrodeposición de los recubrimientos de carbono tipo diamante en las muestras de aluminio 6061-T6 se realizó una caracterización SEM, RAMAN y espectroscopía de impedancia electroquímica (IES) para correlacionar la morfología de la película de DLC con el comportamiento de corrosión con respecto al Al 6061-T6 sin recubrimiento. Se formaron películas de DLC las cuales se sometieron a la electrodeposición siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 2, las cuales se formaron casi de manera uniforme y continua pero con pequeñas imperfecciones y rugosidad superficial como se puede observar en la figura 13.

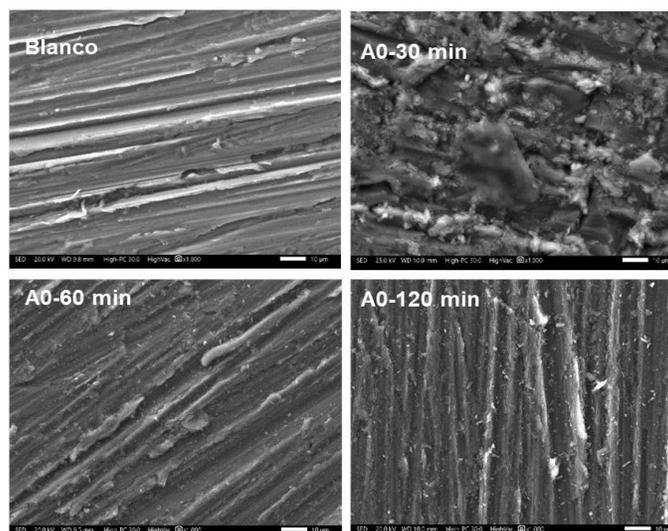


Figura 13. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando únicamente como electrolito CH_3COOH al 5% a 1,000X aumentos, el Blanco) es la muestra sin recubrimiento de Al 6061-T6, las probetas (A0-30, A0-60 y A0-120) min fueron recubiertas con DCL

En esta figura se puede apreciar que la película depende del tiempo de deposición y las adiciones del antiácido. Sin embargo, cuando estas micrografías de DLC se

comparan con otras películas de DLC publicadas en la literatura [29], donde el uso de CH_3COOH de grado analítico se ha utilizado también, se encuentra una morfología menos homogénea en comparación con las reportadas.

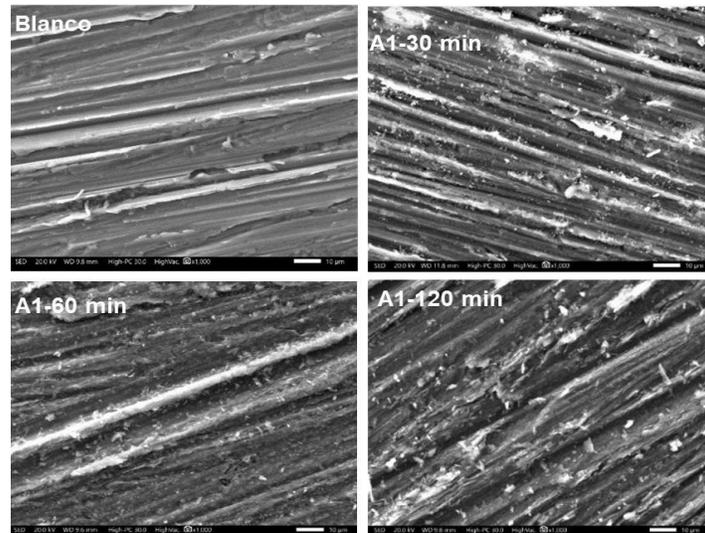


Figura 14. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH_3COOH al 5% con adiciones de 2.5 g/L de un antiácido compuesto de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3)$ a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos

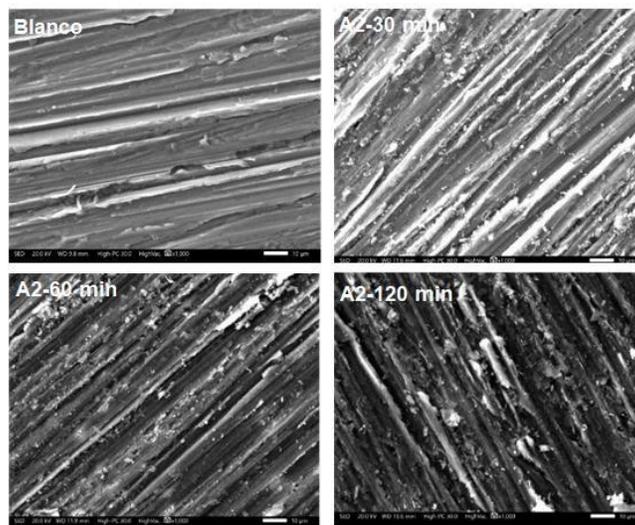


Figura 15. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH_3COOH al 5% con adiciones de 5 g/L de un antiácido compuesto de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3)$ a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos

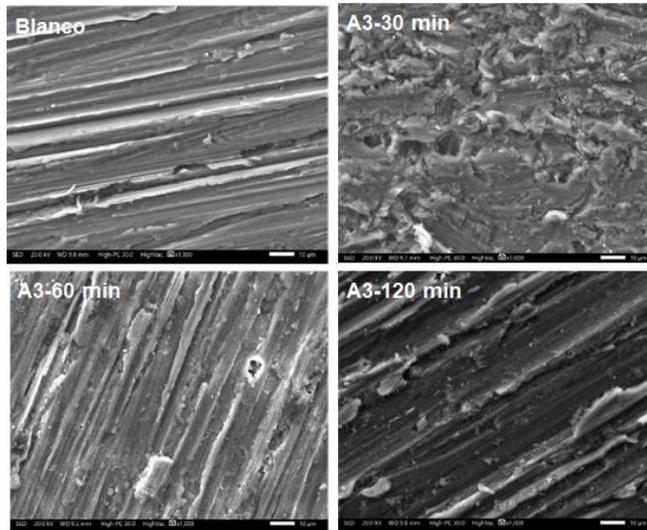


Figura 16. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH_3COOH al 5% con adiciones de 7.5 g/L de un antiácido compuesto de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3)$ a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos

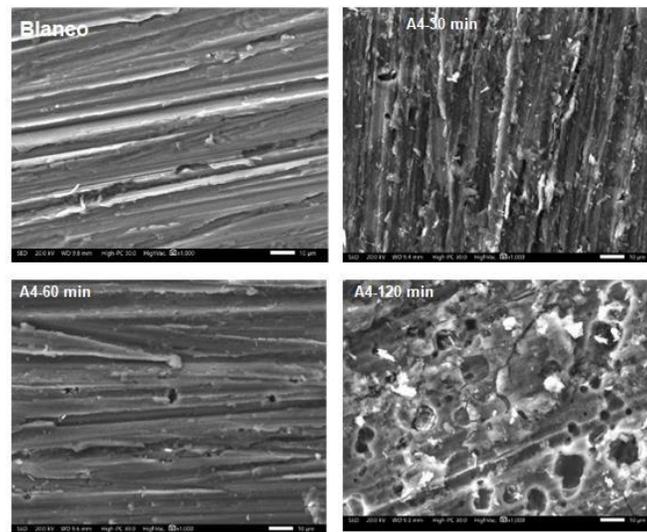


Figura 17. Morfología de los recubrimientos de DLC utilizando CH_3COOH al 5% con adiciones de 10 g/L de un antiácido compuesto de $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{NaHCO}_3)$ a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos

4.1 Análisis EDS

En la figura 18 se muestra el espectro EDS de la sección transversal de la película. Por otra parte, en la tabla 5 se presenta el porcentaje en peso de la composición química del sustrato y el recubrimiento.

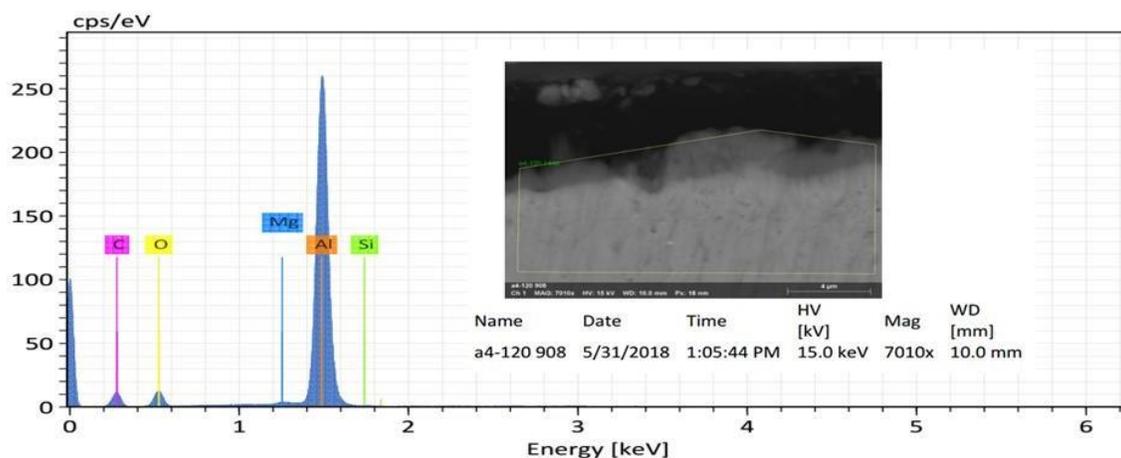


Figura 18. Morfología transversal de DLC en CH₃COOH al 5%

Tabla 4. Composición en % en peso de la película de DLC depositadas en CH₃COOH al 5%

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	64102	37.26	31.96	48.18	4.34	11.65
Aluminium	13	1689380	63.00	54.04	36.26	2.94	4.66
Oxygen	8	66185	15.55	13.34	15.10	1.82	11.72
Magnesium	12	15039	0.55	0.47	0.35	0.05	10.00
Silicon	14	3293	0.21	0.18	0.12	0.04	16.47
		Sum	116.57	100.00	100.00		

En la tabla 5, se puede observar la presencia de carbono, oxígeno, magnesio, silicio y principalmente aluminio, comparando los resultados con lo reportado en la literatura [12], se ha mencionado que en los recubrimientos se encuentra la formación de una primera capa de Al₂O₃, debido a la alta reactividad del aluminio en presencia de oxígeno, razón por la cual este elemento es detectado en los análisis mostrados en este trabajo. Esta capa delgada se formó antes del procedimiento de electrodeposición debido a la exposición de esta aleación de aluminio a la solución acuosa. Por lo tanto, el crecimiento del recubrimiento DLC se produce a partir de la película delgada de Al₂O₃.

4.2 Análisis Raman

Los espectros Raman de las tres películas representativas depositadas solo con CH_3COOH al 5% a tiempos de 30, 60 y 120 minutos de electrodeposición se muestran en la figura 19.

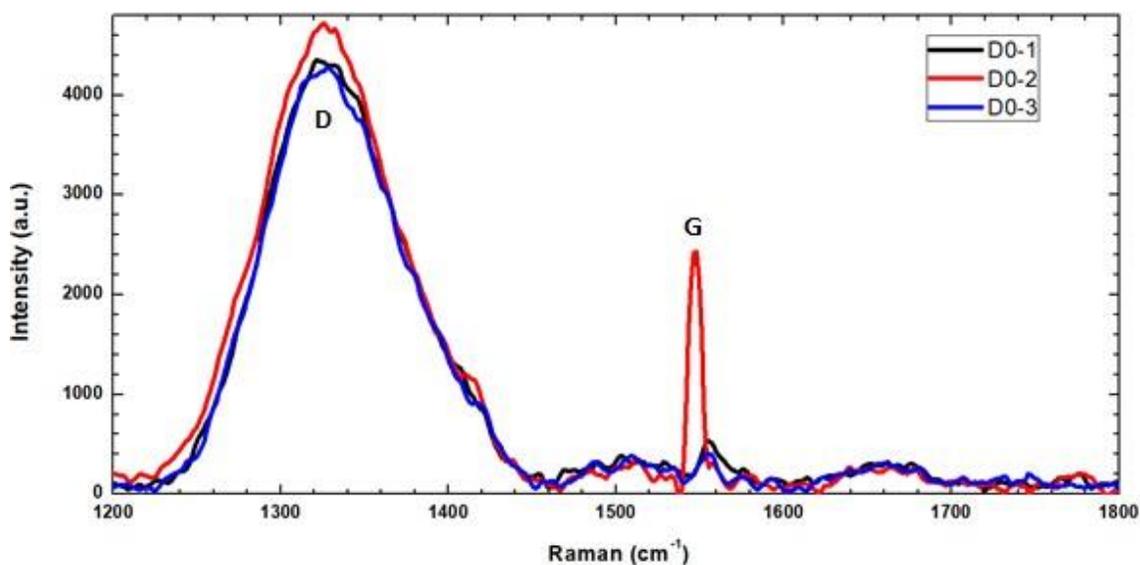


Figura 19. Espectros Raman para tres películas representativas: (D0-1) DLC en CH_3COOH al 5% a 30 minutos; (D0-2) DLC en CH_3COOH al 5% a 60 minutos (D0-3) DLC en CH_3COOH al 5 a 120 minutos

Puede verse que los espectros de Raman se descomponen en dos picos de aproximadamente 1330 cm^{-1} (línea D) y 1518 cm^{-1} (línea G). El pico de aproximadamente 1518 cm^{-1} se podría diferenciar fácilmente del pico agudo característico en 1580 cm^{-1} para el grafito cristalino.

Se puede observar el cambio en las posiciones de los picos tanto para las líneas D como para las líneas G en estas películas que pueden estar correlacionadas con la microestructura de las películas de carbono tipo diamante como se encuentra en la literatura.

Los espectros de Raman de tres películas representativas depositadas con diferente contenido de ácido acético (0.5; 1.0 y 10% v/v) en el baño se muestran en la Figura 20. Puede verse que los espectros de Raman están dominados por dos picos anchos centrados aproximadamente 1350 cm^{-1} (línea D) y 1600 cm^{-1} (línea G). El pico de aproximadamente 1600 cm^{-1} podría ser fácilmente diferenciado del pico agudo característico a 1580 cm^{-1} para grafito cristalino. Se puede observar el cambio en las posiciones del pico para la película DLC-6 depositado en un baño que contiene 1% de ácido acético, es el más compacto y tiene un grafito mejor ordenado. El pico a 1606 cm^{-1} puede surgir debido a la existencia de películas de diamante aisladas en las muestras como habían sido observadas por Sánchez et al [7].

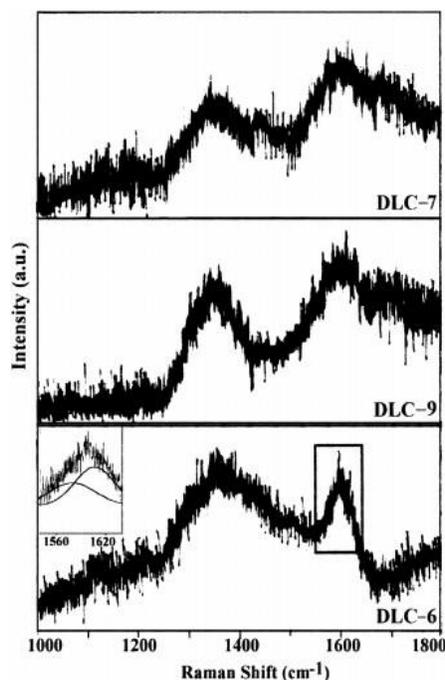


Figura 20. Espectros Raman para tres películas representativas: (a) DLC-9 (0.5% v/v); (b) DLC-6 (1% v/v) y (c) DLC-7 (10% v/v).

4.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los espectros de impedancia electroquímica obtenidos para el Al 6061-T6 expuesto en un medio de 3.5% NaCl en ausencia del recubrimiento de Carbono

tipo Diamante (DLC) llamado (blanco) y las muestras recubiertas con DLC utilizando CH_3OOH a diferentes tiempos de deposición pueden ser observados en la figura 20 (a, b y c). Las mediciones tomadas en los diferentes lapsos de tiempo muestran un comportamiento similar, en donde las mediciones a 0 horas presentan una mayor resistencia que tiende a disminuir conforme el tiempo de exposición se incrementa.

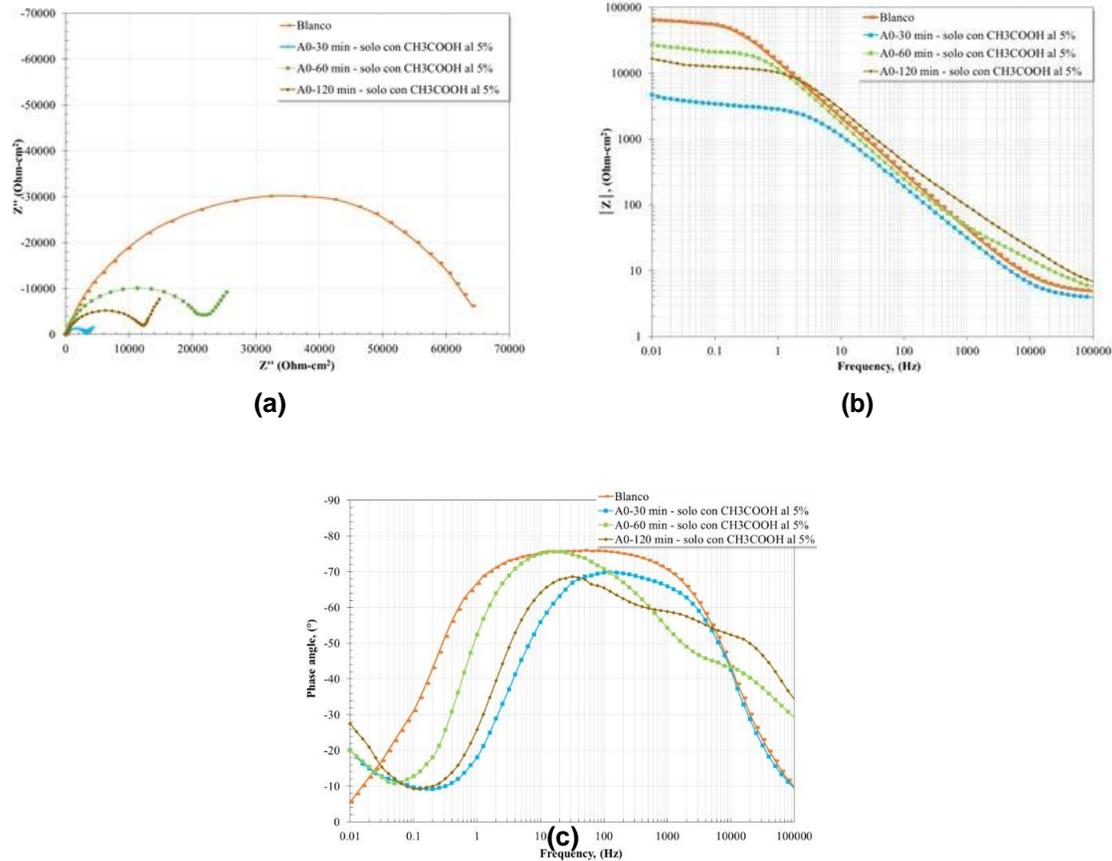


Figura 21. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando únicamente CH_3OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase.

La disminución en el diámetro de los semicírculos quiere decir que hay un aumento en la velocidad de corrosión, esto puede ser debido a que en la superficie del metal existe la formación de productos de corrosión que al no ser protectores provocan la disolución del metal dejando zonas activas descubiertas al desprenderse, en todo caso, la película DLC puede tener porosidades en donde el electrolito es capaz de penetrar para continuar con la disolución metálica.

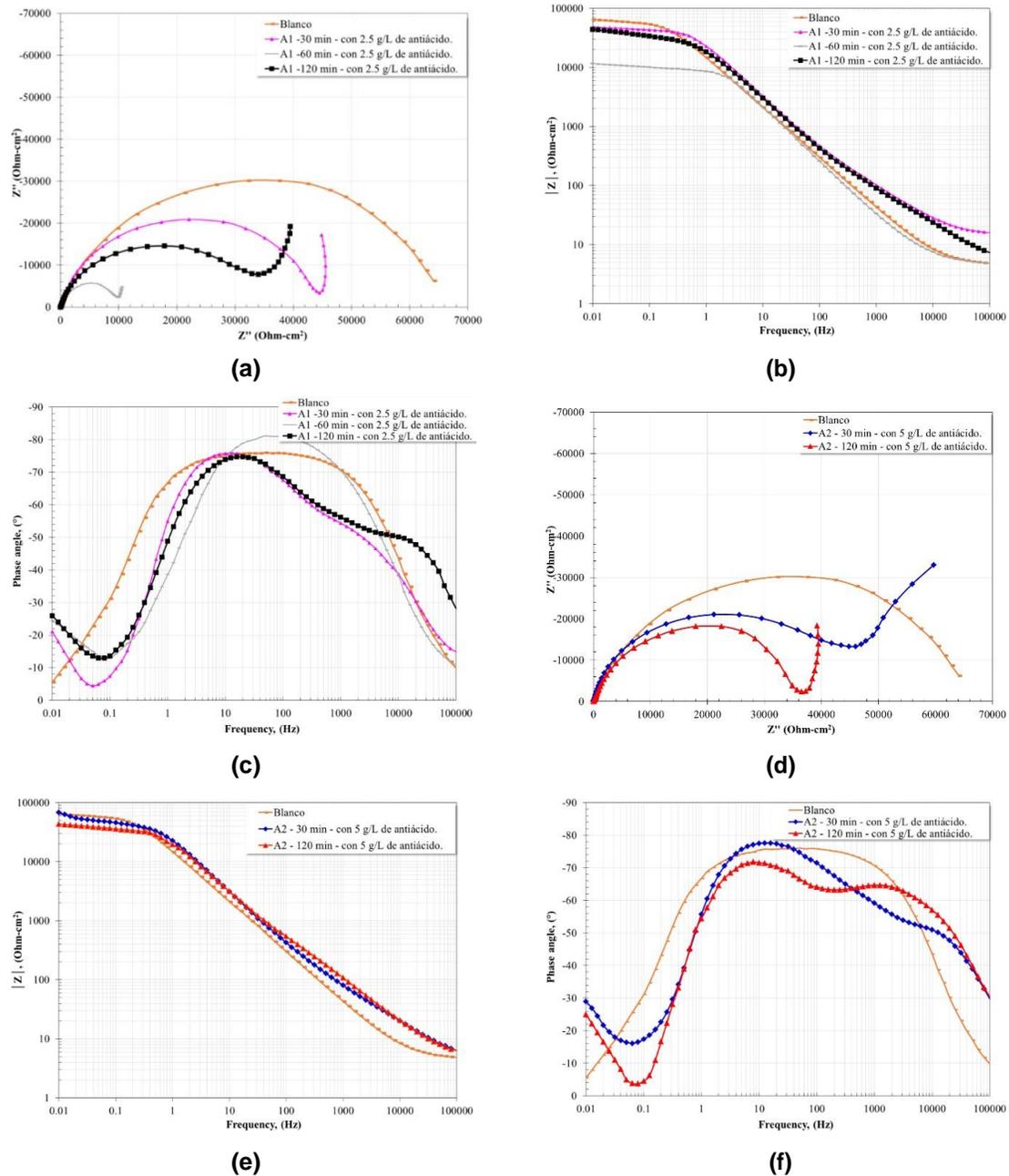
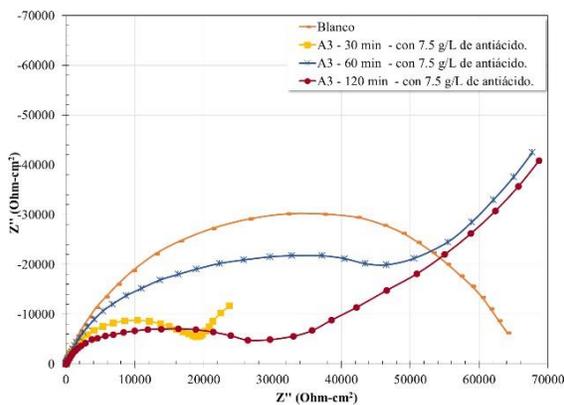
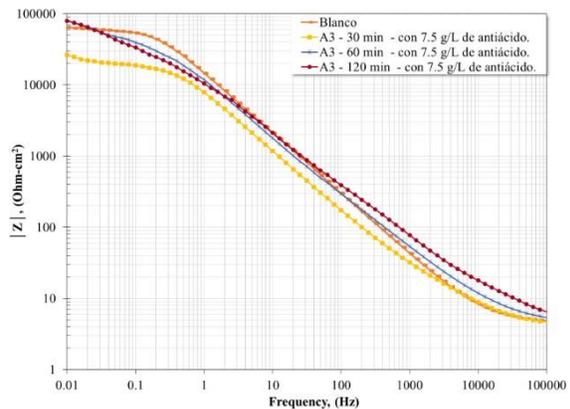


Figura 22. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando CH₃OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) + 2.5 g/L de antiácido compuesto por (C₄H₆O₆) ácido tartárico + (C₆H₈O₇) ácido cítrico + (NaHCO₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y a 5 g/L de antiácido compuesto por (C₄H₆O₆) ácido tartárico + (C₆H₈O₇) ácido cítrico + (NaHCO₃) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30 y 120 minutos: d) Nyquist, e) módulo de impedancia y f) ángulo de fase.

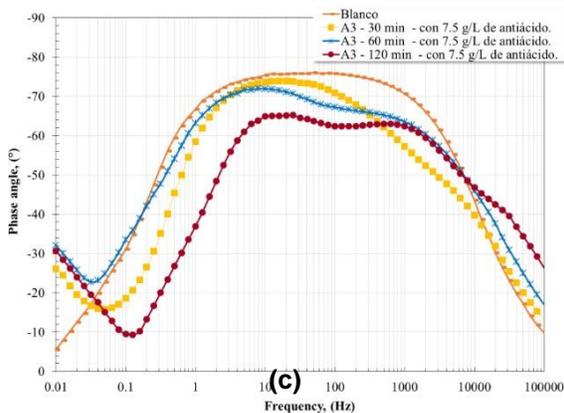
También se observa que al formar los recubrimientos de DLC a un tiempo de 60 minutos hay un pequeño incremento el diámetro del semicírculo, esto indica la presencia del recubrimiento, pero a tiempos de 30 y 120 minutos, el diámetro disminuye, esto quiere decir que el mejor tiempo para la electrodeposición es de 60 minutos. Pero esto no supera la resistencia de la muestra sin recubrimiento. Al igual, en el mismo diagrama de Nyquist, se observa una región controlada por difusión



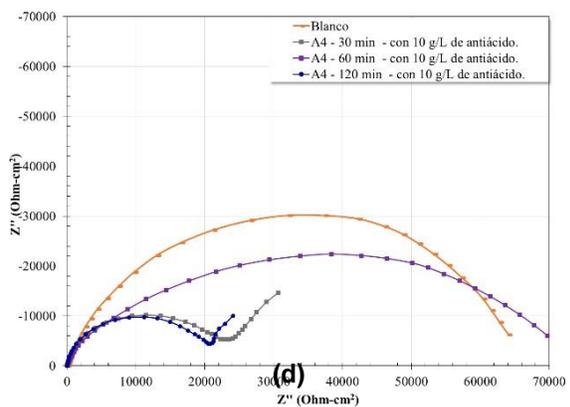
(a)



(b)



(c)



(d)

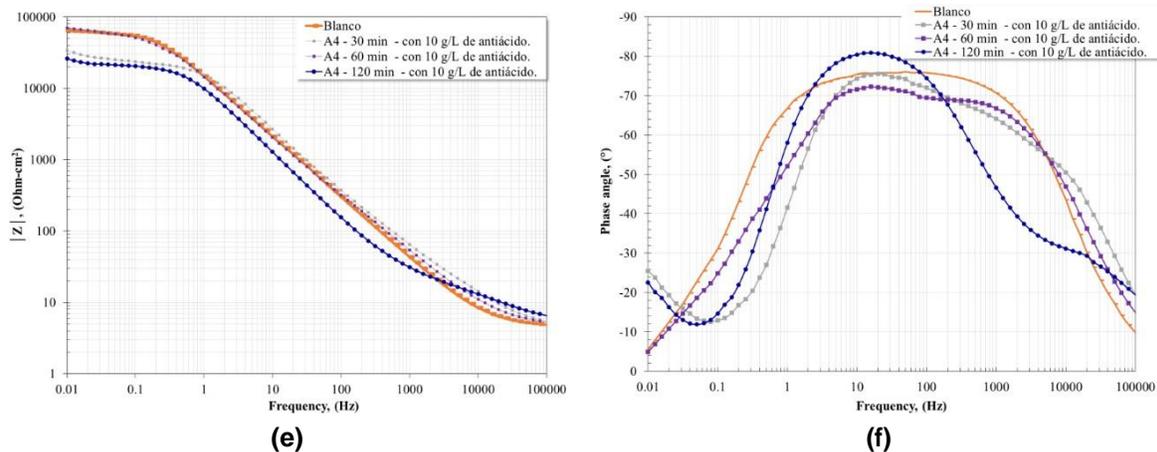


Figura 23. Diagramas de EIS para el Al 6061-T6 recubierto con DLC utilizando CH_3OOH (destilado del jugo de caña de azúcar) + 7.5 g/L de antiácido compuesto por $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ ácido tartárico + $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ ácido cítrico + (NaHCO_3) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: a) Nyquist, b) módulo de impedancia y c) ángulo de fase, y a 10 g/L de antiácido compuesto por $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ ácido tartárico + $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)$ ácido cítrico + (NaHCO_3) bicarbonato de sodio a diferentes tiempos de 30, 60 y 120 minutos: d) Nyquist, e) módulo de impedancia y f) ángulo de fase.

De los diagramas de Bode, es posible observar la presencia de tres constantes de tiempo desde la región de alta frecuencia hacia la región de frecuencia intermedia y baja frecuencia. La primera constante de tiempo (alta frecuencia) es una respuesta de la formación de una película de carbono tipo diamante. De otra manera, la segunda constante de tiempo observada en la región de frecuencia intermedia corresponde a la respuesta capacitiva de la superficie del metal.

Después de la prueba EIS, se realizó un análisis mediante SEM de la morfología de las muestras A0-30 y A4-120 minutos con la finalidad de obtener una correlación entre la morfología y la resistencia del recubrimiento (DLC) la cual disminuye drásticamente al estar en contacto con la solución al 3.5% de NaCl durante 24 h, como se observó en los diagramas de impedancia mencionados anteriormente.

En la figura 24, se presentan 8 micrografías (a,b,c y d) y (e,f,g y h) , la micrografía 24 a) y 24 c), son del recubrimiento tipo diamante (DLC) A0- 30 minutos solo en

CH₃COOH antes de las pruebas electroquímicas y las muestras 24 b) y 24 d), son las micrografías de la película después del ataque electroquímico, a 1000X y 5000X de aumentos. Igualmente, para la muestra A4-120 minutos con CH₃OOH y adiciones de (C₄H₆O₆) ácido tartárico + (C₆H₈O₇) ácido cítrico + (NaHCO₃) bicarbonato de sodio, las micrografías 24 e) y 24 g) son antes del ataque electroquímico y las micrografías 24 f) y 24 h) son micrografías con ataque electroquímico.

En las micrografías de A0-30 min se puede observar que la rugosidad del recubrimiento DLC disminuye notablemente y se generan imperfecciones (porosidades) en la superficie del sustrato, dentro de esta porosidad se localizan precipitados de Fe y Si, los cuales reaccionan entre la película y el sustrato, generando una corrosión galvánica (microscópica) [65].

Se puede observar en la micrografía de la muestra A4- 120 min que la película DLC presenta imperfecciones desde la electrodeposición, así como fisuras, y al someterla a IES las imperfecciones o porosidades incrementan notablemente en profundidad.

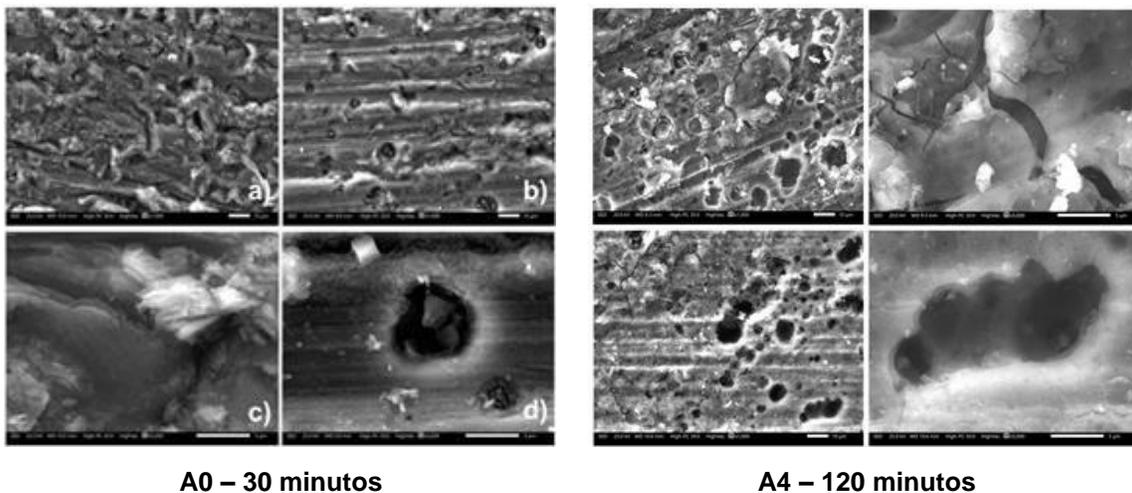
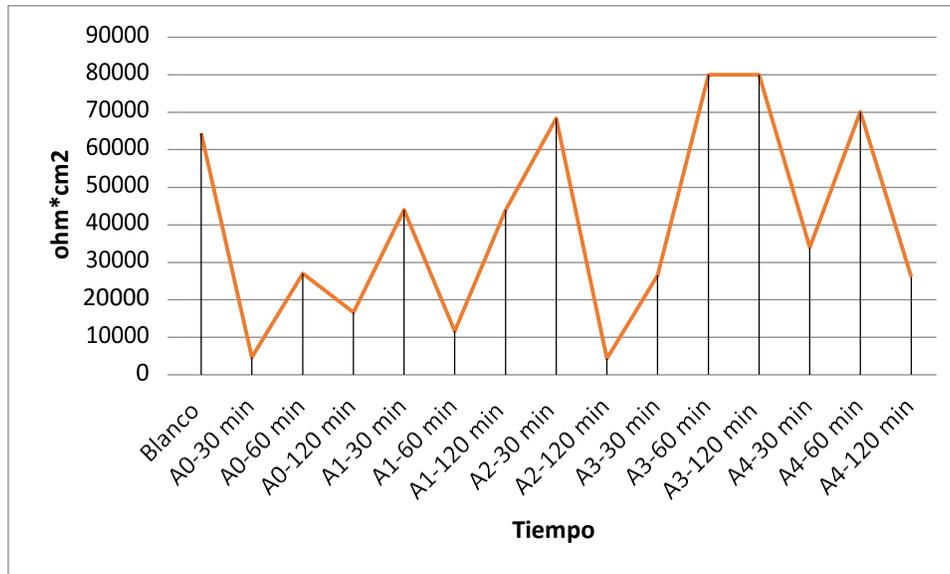


Figura 24. Morfología de los recubrimientos (DLC) sometidos a 24 h de inmersión en una solución al 3.5% de NaCl. La muestra A0-30 minutos, a) recubrimiento DLC- 1000X, b) DLC con ataque electroquímico a 1000X, c) recubrimiento DLC- 5000X y d) DLC con ataque electroquímico a 5000X. La muestra A4-120 minutos a) DLC a 1000X, b) DLC- con ataque electroquímico a 1000X, c) DLC a 5000X y d) DLC con ataque electroquímico.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las películas de carbono tipo diamante se depositaron sobre sustratos de Al 6061-T6 mediante electrodeposición a partir de un electrolito orgánico sustentable de CH₃COOH al 5% (destilado de jugo de caña de azúcar) utilizando 15 V y tiempos de 30, 60 y 120 minutos. Las películas son grises y rugosas. La caracterización por SEM y espectroscopia Raman mostraron lo siguiente:

- Las películas están compuestas principalmente de carbono.
- Las películas eran películas típicas de DLC, y un mayor potencial era preferencial en la formación de un sp³ con estructura de carbono.
- Comparando el proceso de deposición en Al 6061-T6 y los del vidrio recubierto en los mismos electrolitos orgánicos se deduce que el proceso de electrodeposición está estrechamente relacionado con el sustrato, mientras que las características de las películas, como el aspecto, la resistividad, el espesor y su proceso de formación, están determinados principalmente por el sustrato y no muestran dependencia de la fuente de carbono.
- Como se muestra en la siguiente gráfica, la resistencia a la corrosión disminuyó notablemente al someterla a espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) por la presencia de precipitados en la aleación de Al 6061-T6 (aun analizando mapeo de las muestras). Esto puede ayudar a seleccionar un mejor sustrato para la deposición de películas DLC.



- El grupo metilo en la molécula de la fuente de carbono parece ser el grupo funcional en la formación de películas de DLC. Esto puede guiar a la selección de una fuente de carbono adecuada para este método de producción de película DLC.

A través de este estudio, el método electroquímico ha demostrado ser eficaz para depositar películas de DLC típicas en Al 6061-T6 utilizando CH_3OOH al 5% (destilado de caña de azúcar) generadas a bajo potencial y baja temperatura. Las técnicas de SEM y Raman, se emplearon con éxito para caracterizar las propiedades de las películas de DLC depositadas. Para estudiar este método con más detalle, se necesita mucha más investigación. Esto incluye, pero no se limita a los siguientes aspectos: efecto individual de cada parámetro sobre la deposición de películas de DLC, estudio de una intercapa para una mejor adhesión del recubrimiento, y un análisis profundo sobre el metal a recubrir.

Recomendación

Utilizar aditivos para mejorar la calidad del depósito los cuales se añaden a las soluciones electrolíticas. Existe una serie de productos orgánicos de elevado peso molecular, que dan depósitos más lisos y de grano más fino en determinados casos. Como los modificadores de estructura, estos aditivos cambian la estructura del depósito. Son utilizados para optimizar propiedades particulares de un depósito, como por ejemplo el estrés interno.

Realiza un análisis profundo de la aleación de Al 6061-T6 para saber por qué se logra generar el recubrimiento DLC pero no protege a la aleación, al contrario disminuye su resistencia.

Referencias bibliográficas

- [1] Q. Zhang, Y. Wang, W. Wang, N. Mitsuzak, and Z. Chen, "Low voltage and ambient temperature electrodeposition of uniform carbon films," *Electrochem. commun.*, vol. 63, pp. 22–25, 2016.
- [2] Y. Namba, "Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 5, pp. 3368–3370, 1992.
- [3] H. Wang *et al.*, "Deposition of diamond-like carbon films by electrolysis of methanol solution," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 8, pp. 1074–1076, 1996.
- [4] T. Suzuki, T. Noma, S. Wada, T. Yamazaki, Y. Manita, and T. Yanai, "Carbon deposition by electrolytic heating of a water-ethanol solution," *J. Mater. Sci.*, vol. 31, no. 14, pp. 3743–3746, 1996.
- [5] C. Cao, "Electrodeposition diamond-like carbon films from organic liquids," *Thin Solid Films*, vol. 368, no. 2, pp. 203–207, 2000.
- [6] V. P. Novikov and V. P. Dymont, "Synthesis of diamondlike films by an electrochemical method at atmospheric pressure and low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 2, pp. 200–202, 1997.
- [7] R. K. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee, and A. K. Pal, "Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route," *Thin Solid Films*, vol. 422, no. 1–2, pp. 92–97, 2002.
- [8] S. Gupta, R. K. Roy, B. Deb, S. Kundu, and A. K. Pal, "Low voltage electrodeposition of diamond-like carbon films," *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 22–23, pp. 3479–3485, 2003.

- [9] D. Guo, K. Cai, L. T. Li, Y. Huang, Z. L. Gui, and H. S. Zhu, "Evaluation of diamond-like carbon films electrodeposited on an Al substrate from the liquid phase with pulse-modulated power," *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 9, pp. 1395–1398, 2001.
- [10] R. S. Li *et al.*, "Effect of deposition voltage on the field emission properties of electrodeposited diamond-like carbon films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 9, pp. 4754–4757, 2009.
- [11] T. Falcade *et al.*, "Applied Surface Science Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids : Corrosion and wear resistance," vol. 263, pp. 18–24, 2012.
- [12] J. Mayén *et al.*, "Surface & Coatings Technology Part 1: Design and development of new sustainable coatings applied on aluminium 6061 alloy-RRA heat treated for engineering applications," vol. 328, pp. 488–498, 2017.
- [13] L. Huang, H. Jiang, J. Zhang, Z. Zhang, and P. Zhang, "Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method," *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 2, pp. 262–266, 2006.
- [14] W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, and P. De Smet, "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry," vol. 280, pp. 37–49, 2000.
- [15] B. M. F. Ashby, Y. Brøchet, and D. Cebon, "Selection Strategies for Materials and Processes **," no. 6, pp. 327–334, 2002.
- [16] J. A. Picas, A. Forn, R. Rilla, and E. Martí, "HVOF thermal sprayed coatings on aluminium alloys and aluminium matrix composites," vol. 200, pp. 1178–1181,

2005.

[17] X. Nie, A. Leyland, H. W. Song, A. L. Yerokhin, S. J. Dowey, and A. Matthews, "Thickness effects on the mechanical properties of micro-arc discharge oxide coatings on aluminium alloys," vol. 119, pp. 1055–1060, 1999.

[18] K. G. Watkins, M. A. McMahon, and W. M. Steen, "Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminium alloys : a review," vol. 231, pp. 55–61, 1997.

[19] H. C. Man, S. Zhang, T. M. Yue, and F. T. Cheng, "Laser surface alloying of NiCrSiB on Al6061 aluminium alloy," vol. 148, pp. 136–142, 2001.

[20] J. Kelly, K. Nagarathnam, J. Mazumder, J. Kelly, K. Nagarathnam, and J. Mazumder, "Laser cladding of cast aluminum – silicon alloys for improved dry sliding wear resistance Laser cladding of cast aluminum – silicon alloys for improved dry sliding wear resistance," vol. 45, no. 1998, 2012.

[21] H. C. U. Man, C. T. Kwok, and T. M. Yue, "Cavitation erosion and corrosion behaviour of laser surface alloyed MMC of SiC and Si₃N₄ on Al alloy AA6061," 2000.

[22] T. M. Yue, L. J. Yan, C. P. Chan, C. F. Dong, H. C. Man, and G. K. H. Pang, "Excimer laser surface treatment of aluminum alloy AA7075 to improve corrosion resistance," vol. 179, no. 03, pp. 158–164, 2004.

[23] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 37, no. 4–6, pp. 129–281, 2002.

[24] A. Grill, "Tribology of diamondlike carbon and related materials : an updated review," vol. 95, 1997.

- [25] X. Nie, A. Wilson, A. Leyland, and A. U. Matthews, "Deposition of duplex Al₂O₃ r DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined micro-arc oxidation and plasma-immersion ion implantation technique," pp. 506– 513, 2000.
- [26] X. Lifang, Y. Zhaohui, and L. Jiaxuan, "Effects of intermediate layers on the tribological behavior of DLC coated 2024 aluminum alloy," vol. 257, pp. 599–605, 2004.
- [27] C. Schwarz, J. Heeg, M. Rosenberg, and M. Wienecke, "Diamond & Related Materials Investigation on wear and adhesion of graded Si / SiC / DLC coatings deposited by," vol. 17, pp. 1685–1688, 2008.
- [28] J. Rao, R. Cruz, K. J. Lawson, and J. R. Nicholls, "Sputtered DLC-TiB₂ multilayer films for tribological applications," vol. 14, pp. 1805–1809, 2005.
- [29] H. Hassannejad, F. Bogani, M. Boniardi, A. Casaroli, C. Mele, and B. Bozzini, "Electrodeposition of DLC films on carbon steel from acetic acid solutions," vol. 92, no. 4, pp. 183–188, 2014.
- [30] Z. H. Liu *et al.*, "Characterisation of ultra-thin DLC coatings by SEM/EDX, AFM and electrochemical techniques," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 7, no. 7, pp. 1059– 1065, 1998.
- [31] A. You, M. A. Y. Be, and I. In, "Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon," vol. 2953, no. December, 2003.
- [32] D. Sheeja, B. K. Tay, K. W. Leong, and C. H. Lee, "Effect of film thickness on the stress and adhesion of diamond-like carbon coatings," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, no. 9, pp. 1643–1647, 2002.

- [33] C. Wei and J. Y. Yen, "Effect of film thickness and interlayer on the adhesion strength of diamond like carbon films on different substrates," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 16, no. 4–7 SPEC. ISS., pp. 1325–1330, 2007.
- [34] I. Q. M. Diego and U. Nava, "ELECTRODEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE Ni-P" Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica Presidente Invitado Ing . Federico Manríquez Guerrero," 2013.
- [35] R. K. Roy, B. Deb, B. Bhattacharjee, and A. K. Pal, "Synthesis of diamond-like carbon film by novel electrodeposition route," vol. 422, no. May, pp. 92–97, 2002.
- [36] W. F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales.*, Cuarta edición.
- [37] "Ciencia e Ingenieria de los Materiales - Donald Askeland - 3edicion.pdf.
- [38] S. S. Hadinata, M. T. Lee, S. J. Pan, W. T. Tsai, C. Y. Tai, and C. F. Shih, "Electrochemical performances of diamond-like carbon coatings on carbon steel, stainless steel, and brass," *Thin Solid Films*, vol. 529, pp. 412–416, 2013.
- [39] E. L. Dalibón, L. Escalada, S. Simison, C. Forsich, D. Heim, and S. P. Brühl, "Mechanical and corrosion behavior of thick and soft DLC coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 312, pp. 101–109, 2017.
- [40] J. G. Buijnsters *et al.*, "Pitting corrosion behaviour of diamond coated tool steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 191, no. 1, pp. 119–126, 2005.
- [41] B. Waseem *et al.*, *Optimization and Characterization of Adhesion Properties*

of *DLC Coatings on Different Substrates*, vol. 2, no. 10. Elsevier Ltd., 2015.

[42] M. Azzi, P. Amirault, M. Paquette, J. E. Klemberg-Sapieha, and L. Martinu, "Corrosion performance and mechanical stability of 316L/DLC coating system: Role of interlayers," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 24, pp. 3986–3994, 2010.

[43] K. Bernland, B. Köhler, P. V. Zinin, D. Fei, and D. A. Rebinsky, "Combined FIB technique with acoustic microscopy to detect steel-DLC interface defects," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 15, no. 9, pp. 1405–1411, 2006.

[44] J. Koskinen, U. Ehrnstén, A. Mahiout, R. Lahtinen, J. P. Hirvonen, and S. P. Hannula, "Porosity of thin diamond-like carbon films deposited by an arc discharge method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 62, no. 1–3, pp. 356–360, 1993.

[45] G. Wu, L. Sun, W. Dai, L. Song, and A. Wang, "Influence of interlayers on corrosion resistance of diamond-like carbon coating on magnesium alloy," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 204, no. 14, pp. 2193–2196, 2010.

[46] T. Falcade *et al.*, "Electrodeposition of diamond-like carbon films on titanium alloy using organic liquids: Corrosion and wear resistance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 18–24, 2012.

[47] S. W. Bowen and H. M. Hassan, "Induction of the manganese-containing superoxide dismutase in *Escherichia coli* is independent of the oxidative stress (oxyR-controlled) regulon," *J. Biol. Chem.*, vol. 263, no. 29, pp. 14808–14811, 1988.

[48] F. R. Marciano, E. C. Almeida, D. A. Lima-Oliveira, E. J. Corat, and V. J. Trava-Airoldi, "Crystalline diamond particles into diamond-like carbon films: The influence of the particle sizes on the electrochemical corrosion resistance," *Surf.*

Coatings Technol., vol. 204, no. 16–17, pp. 2600–2604, 2010.

[49] AAHI, “Programa de Hemovigilancia Manual de Hemovigilancia,” vol. 4756, no. 13, pp. 1–91, 2014.

[50] C. Sella, J. Lecoeur, Y. Sampeur, and P. Catania, “Corrosion resistance of amorphous hydrogenated SiC and diamond-like coatings deposited by r.f.-plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 60, no. 1–3, pp. 577–583, 1993.

[51] N. W. Khun, E. Liu, and X. T. Zeng, “Corrosion behavior of nitrogen doped diamond-like carbon thin films in NaCl solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 9, pp. 2158–2164, 2009.

[52] A. Zeng *et al.*, “Impedance study on electrochemical characteristics of sputtered DLC films,” vol. 426, no. 02, pp. 258–264, 2003.

[53] Z. H. Liu, J. F. Zhao, and J. Mclaughlin, “A study of microstructural and electrochemical properties of ultra-thin DLC coatings on AlTiC substrates deposited using the ion beam technique,” vol. 8, pp. 56–63, 1999.

[54] A. Dorner, B. Wielage, and C. Schürer, “Improvement of the corrosion resistance of C/Al-composites by diamond-like carbon coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 355, pp. 214–218, 1999.

[55] A. Zeng *et al.*, “EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films,” vol. 11, pp. 160–168, 2002.

[56] J. R. Davis, “Aluminum and Aluminum Alloys,” pp. 351–416, 2001.

[57] G. Bolelli, B. Bonferroni, G. Coletta, L. Lusvarghi, and F. Pitacco, “Wear and

corrosion behaviour of HVOF WC-CoCr/CVD DLC hybrid coating systems deposited onto aluminium substrate,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 17–18, pp. 4211–4220, 2011.

[58] H. Kim, S. Ahn, J. Kim, S. Jun, and K. Lee, “Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC) -coated Ti alloy in the simulated body fluid environment,” vol. 14, pp. 35–41, 2005.

[59] J. G. L. Juan Mendoza Flores, Rúben Morán Romero, “Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple.,” *Collect. Bot.*, vol. 17, no. 2, pp. 255–258, 1989.

[60] S. E. Rodil and S. Muhl, “Diamond & Related Materials Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0 . 89 % NaCl by electrochemical impedance spectroscopy,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 18, no. 11, pp. 1360–1368, 2009.

[61] José Luis Vázquez Gutiérrez, “EMPLEO DE LA TÉCNICA DE SPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMATERIALES. APLICACIÓN A UNA ALEACIÓN BIOMÉDICA DE Co-Cr-Mo,” 2007.

[62] W. G. Cui, Q. B. Lai, L. Zhang, and F. M. Wang, “Quantitative measurements of sp³content in DLC films with Raman spectroscopy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 7, pp. 1995–1999, 2010.

[63] Ing Químico. JOSÉ ISRAEL CÁRDENAS JIMÉNEZ, “Caracterización de Películas de Carbón Crecidas por la Técnica CVD,” 2005.

[64] B. J. Plowman, L. A. Jones, and S. K. Bhargava, “Building with bubbles: The formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition,” *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 21, pp. 4331–4346, 2015.

[65] C. F. Mallinson, P. M. Yates, M. A. Baker, J. E. Castle, A. Harvey, and J. F. Watts, "The localised corrosion associated with individual second phase particles in AA7075-T6: A study by SEM, EDX, AES, SKPFM and FIB-SEM," *Mater. Corros.*, vol. 68, no. 7, pp. 748–763, 2017.