

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR
TECNICA PVD EN UNA ALEACIÓN DE COBALTO BIOCOMPATIBLE ASTM-F75”**

Por

JOSÉ LUIS TIJERINA GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR
TECNICA PVD EN UNA ALEACIÓN DE COBALTO ASTM-F75”**

Por

JOSÉ LUIS TIJERINA GONZÁLEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2012

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“EVALUACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR TECNICA PVD EN UNA ALEACIÓN DE COBALTO ASTM-F75”**, realizada por el alumno José Luis Tijerina González, matrícula 1306750, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestría en Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El comité de Tesis

Dr. Marco Antonio Ludovic Hernández Rodríguez

Asesor

Dr. Rafael Mercado Solís

Asesor

Dr. Rodrigo Cue Sampedro

Asesor

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

División de Estudios de Posgrado

SAN NICÓLAS DE LOS GARZA, N. L., NOVIEMBRE 2012

DEDICATORIA

“Solo me queda dedicarle mis palabras a la vida, la cual me lleno de amor y admiraciones en este tiempo, en donde me di cuenta que no existe final ni principio, solo el tiempo que por su cuenta se va consumiendo, y dios me dio la oportunidad de conocerlo, dedico mi trabajo y mi gran esfuerzo a mis amores , padres, hermanos y sobrinos así como a esa mujer que siempre me gana con su sonrisa, no solo por darme las ganas de contemplar la gloria de la vida si no por demostrarme que gracias a ellos esto vale la pena, de noche y de día” JLTG.

Mis padres, José Luis Tijerina Guerra e Irma González Montemayor

Mis hermanas, Irma Lizeth Tijerina González, Cynthia Karina Tijerina González

Mis sobrinas: Karina Suseth Leal Tijerina, Ana Gabriela Leal Tijerina

Al amor de mi vida, Daniela Cantú Ramirez

Personas Inolvidable, Hugo Marquez, Alejandra Arredondo, Andrés Marquez

Gracias dios por ponerme a gente tan hermosa e importante en mi camino, gracias en verdad

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, por darme la oportunidad de llegar a esta etapa de mis estudios y apoyar mi desarrollo como profesional.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Gobierno del Estado de Nuevo León por el apoyo económico otorgado para la realización de esta investigación.

A la Dr. Marco Antonio Ludovic Hernández, por el apoyo brindado durante mi carrera profesional en maestría en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, así como la confianza depositada en mí y para la elaboración de este proyecto, así como la amistad que me brindo en todo este tiempo.

A el Dr. Rodrigo Cue Sampedro, el Dr. Rafael Mercado Solís así como al Dr. Arturo Juárez por todo el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto, así como sus consejos y paciencia.

A mis grandes amigos y compañeros por su gran apoyo durante la trayectoria de la maestría, los ingenieros, Sergio Gallegos Cantú, Edgar Ortiz, Itzel Castillo Müller, Verónica Camarillo, Enedely Silerio y Claudia Ramón.

A mi compadre Dante Jiménez y comadres Victoria Marisela Gutiérrez, María de Jesús Ñañes y Cecy.

A todos los maestros del departamento de Procesos de Manufactura de la FIME y la Coordinación de Materiales por su apoyo durante el tiempo de mi trabajo en el proyecto.

A todos los maestros y compañeros del PDIM.

A todos los involucrados para la realización de este proyecto, muchas gracias.

INDICE

1. INTRODUCCION.....	1
1.1. Objetivo.....	3
1.2. Hipótesis.....	3
1.3. Justificación.....	3
Referencias capitulo 1.....	4
2. ANTECEDENTES.....	6
2.1. Aleaciones de Cobalto.....	6
2.2. Tribología.....	8
2.3. Biotribología.....	11
2.4. Estudio de superficies.....	11
2.5. Fricción.....	12
2.6. Desgaste.....	13
2.7. Ingeniería de superficies.....	19
2.7.1 Proceso de nitruración.....	20
2.7.1.1 Nitruración gaseosa.....	21
2.7.1.1.1 Antecedentes históricos de la nitruración gaseosa.....	22
2.7.1.2 Nitruración en baño de sales.....	24
2.7.1.3 Nitruración iónica o por plasma.....	25
2.7.1.3.1 Antecedentes históricos de la nitruración iónica o por plasma.....	26
2.7.2 Deposición física en fase vapor.....	27

2.7.2.1	Evaporación en vacío.....	29
2.7.2.2	Deposición por pulverización catódica.....	30
2.7.2.3	Implantación iónica.....	31
2.7.3	Recubrimientos duros.....	32
2.7.3.1	Recubrimientos multicomponente.....	33
	Referencias capítulo 2.....	36
3.	EXPERIMENTACION.....	37
3.1.	Plan experimental.....	37
3.2.	Fundición por colada de precisión.....	38
3.2.2.	Fusión y vaciado.....	39
3.3.	Análisis químico.....	40
3.4.	Preparación de muestras tribológicas.....	40
3.5	Recubrimiento PVD.....	41
3.6	Caracterización del recubrimiento.....	42
3.6.1	Microscopía electrónica de barrido (EDAX).....	42
3.6.2	Medición de rugosidades.....	42
3.6.3	Medición de durezas.....	42
3.6.4	Scratch Test.....	43
3.6.5	Microscopía óptica.....	43
3.6.6	Confocal.....	43
3.7.	Pruebas de desgaste.....	44
3.8.	Análisis gravimétrico.....	45
3.9.	Microscopía electrónica de barrido.....	45
	Referencias capítulo 3.....	46
4.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	47
4.1	Análisis químico.....	47

4.2. Resultados caracterización PVD.....	48
4.2.1 Microscopía electrónica de barrido.....	48
4.2.2 Rugosidad.....	50
4.2.3 Microdureza.....	51
4.2.4 Espesor.....	53
4.3 Prueba de rasgado.....	54
4.4 Pruebas de desgaste.....	56
Referencias capitulo 4.....	61
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	63
5.1 Conclusiones.....	63
5.2 Recomendaciones.....	64
LISTA DE FIGURAS.....	65
LISTA DE TABLAS.....	67
LISTA DE ECUACIONES.....	68
ANEXO 1.....	69

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales compatibles con el cuerpo son llamados biomateriales, los cuales tiene como principal función reparar o reconstruir las partes del cuerpo humano que hayan sufrido daño o se han perdido, con lo cual se pretende evitar sufrimientos y prolongar la vida de las personas que requerían este tipo de materiales para mejorar su calidad de vida. A las intervenciones hechas en el cuerpo las conocemos como cirugías, las cuales se han practicado desde la antigüedad en civilizaciones de América, India, Medio Oriente, Grecia y Roma; quienes llevaban a cabo estas operaciones utilizando magia, religión y medicina [1].

Al ver la evolución de las cirugías y sus necesidades se fueron generando tecnologías con el paso del tiempo, las cuales siempre han sido temas de estudio para lograr el mejoramiento del cuerpo humano, en el siglo XX se genero la idea de poder desarrollar procesos los cuales pudieran restaurar la capacidad de las articulaciones, a este tipo de intervención de restauración la conocemos como artroplastia [2,3], las primeras intervenciones consistían en solo sustituir la cabeza femoral, y no fue hasta finales de 1950 e inicios de 1960 cuando Sir John Charnley creo la primera operación exitosa del remplazo de cadera, en la cual el menciona “Es una técnica experimental”, lo que el no esperaba es que generaría el punto de referencia de lo que hoy conocemos como prótesis completa de cadera [4-6], Charnley dedujo que se presentarían inconvenientes; como la respuesta del organismo receptor y la duración de los componentes,

debido a que los materiales utilizados eran de polímero-metal, el mas débil mecánicamente era el polietileno, el cual generaba partículas de polímero que pueden ocasionar reacciones inflamatorias y el aflojamiento de los componentes, generando una falla catastrófica y una intervención inmediata, con el paso del tiempo se fueron descubriendo problemas como el caso de la asepsia y la osteolisis generadas por las partículas de desgaste de los componentes principalmente de polietileno [7-15].

Las aleaciones metálicas que se utilizaban en aplicaciones médicas en el siglo XVIII eran principalmente aleaciones de plata y oro, con el paso de los años se introdujo el acero a la industria medica por su bajo costo de producción comparado con las aleaciones antes mencionadas. A principios de 1970 con la creación de los aceros inoxidable así como con aleaciones Co-Cr-Mo, descubrieron las características inertes de estos materiales en el cuerpo humano, lo cual las aleaciones de aceros no tenían y el oro si presentaba, pero tenían como característica ser demasiado blandos para utilizarse en implantes médicos [15].

El presente trabajo se enfoca en las aleaciones Co-Cr-Mo-C por sus excelentes propiedades a la resistencia al desgaste y poseer similitud con ciertas propiedades del hierro y níquel, así como también se busca fusionar tecnologías de vanguardia como es el caso de recubrimientos duros, utilizados industrialmente para mejorar las propiedades al desgaste de aleaciones metálicas con recubrimientos cerámicos depositados por PVD (Physical Vapor Deposition por sus siglas en ingles) [15]. El impulso en el desarrollo de los recubrimientos PVD que se produjo durante la década de los años 70's tenía por objetivo depositar capas de elevada dureza que mejoraran el rendimiento a desgaste. Estas capas están formadas por compuestos cerámicos. El compuesto que alcanzó mayor expansión y popularidad fue en TiN (nitruro de titanio), pero existen mas recubrimientos que serán estudiados en este trabajo.

Las Prótesis, implantes dentales y herramientas quirúrgicas son campo de estudio en el área de biomateriales que aprovechan las propiedades de los recubrimientos PVD, esto debido a

la característica de biocompatibilidad y su mejora en las propiedades de dureza superficial y resistencia a la corrosión [13,15].

En este trabajo se estudiará el comportamiento biotribológico de una aleación base Co-Cr-Mo-V con recubrimientos duros en una maquina de desgaste tipo pin on disk utilizando pares metal recubierto – metal recubierto así como metal recubierto – alúmina [1,7,8].

1.1 Objetivo

- Evaluar y caracterizar las propiedades y el desempeño biotribológicos de recubrimientos duros depositados por PVD en una aleación de cobalto tipo ASTM F75 para prótesis de cadera.

1.2 Hipótesis

- Los recubrimientos duros depositados por la técnica PVD, proveen una capa superficial de una dureza superior a la presente en las aleaciones ASTM F75 lo cual beneficiara la respuesta biotribologica en las prótesis de cadera.

1.3 Justificación

- Debido que en la actualidad el desarrollo de recubrimientos duros en la industria metalmeccánica está en constante avance presentando resultados favorables, se ha decido introducir estos conocimientos en el área biomédica para mejorar la propiedades biotribologicas en prótesis de cadera.

REFERENCIAS

CAPITULO 1

- [1] J. Paulo Davim, *Biotribology*, Wisley. 2010.
- [2] Amstutz HC Grigoris P: Metal on metal bearing in hip arthroplasty. *Clin Orthop* 329(Suppl): 11-34 (1996).
- [3] McKee GK: Total hip replacement-pat, present and future. *Biomaterials* 3:130-130 – 135, 1982.
- [4] Jacobsson SA, Djerf K, Wahlstrom O: 20 years result of Mc Kee-Farrar Vs Charnley prosthesis. *Clin Orthop* 329 (Suppl): 60-68, 1996.
- [5] Weber BG, Experience with metasul total hip bearing system. *Clin Orthop* 329(Suppl):69-77, 1996.
- [6] Weightman BO. Paul II, Rose RM, Simon SR, Radin E: A comparative study of total hip replacement prosthesis, *J Biomech*: 6:299-311, 1973.
- [7] I. M. Hutchings, *Tribology*, Ed. Edward Arnold. 1992.
- [8] Walker PS, Gold BL: The tribology: friction, lubrication and wear of all metal artificial hip joints. *Wear* 17:285-299 ; 1971.
- [9] McCalden RW. Howie DW, Ward L, et al: Observation of the long term behavior of retrieved Mc-Kee Farrar Total hip replacements implants. *Trans Orthop. Res. Soc.* 20:242, 1995.

- [10] McKellop H, Campbell P, Park SH, Et al: wear of retrieved metal-metal implants after two decades of clinical use. *Trans Comb Orthop Res Soc* 2:228, 1995.
- [11] McKellop H, Park SH, Chiesa R. et al: In vivo wear of three types of metal on metal hip prosthesis during two decades of use. *Clin Orthop* 329 (Suppl): 128-140. 1996.
- [12] Schmidh M, Weber H, Schon: Cobalt Chromium molybdenum metal combinations for modular hip prostheses. *Clin Orthop* 329 (Suppl): 35-47, 1996.
- [13] Brummitt K, Hardaker CS: Estimation of wear in total hip replacement using a ten station hip simulator. *Proc Inst Mech Eng J Eng Med* 210:187-190. 1996.
- [14] J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V. Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J. Smolik, M. Szczerek. Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. *Wear* 271 (2011) 2125– 2131.
- [15] J. Fisher, X.Q. Hu, J.L. Tipper, T.D. Stewart, S. Williams, M.H. Stone, C. Davies, P. Hatto, J. Bolton, M. Riley, C. Hardaker, G.H. Isaac, G. Berry and E. Ingham. An in vitro study of the reduction in wear of metal-on-metal hip prostheses using surface-engineered femoral heads. *Proc. Inst. Mech Engrs.* 216 (2002) 219-221.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Aleaciones de Cobalto

Las aleaciones de cobalto se descubrieron en el siglo XVI en Alemania, en donde los mineros encontraron un mineral que no contenía cobre, el cual provocaba enfermedades debido a su contenido de arsénico, al no tener información de ese hallazgo lo nombraron “cobalto”, nombre que se le asigna a las leyendas alemanas a un terrible espíritu proveniente de la tierra. El cobalto es un metal gris de valencia 2 y 3, con un punto de fusión de 1490°C. Los minerales de cobalto se encuentran con aquellos que contiene níquel, como es el caso de la esmaltina y cobaltina. Su obtención como metal puro inicia con la tostación del mineral para ser liberado del arsénico presente, después es disuelto en un ácido clorhídrico; en donde la solución se precipita fraccionadamente con soluciones de hidróxido y cloruro de calcio; después de estos procesos se obtiene el óxido de cobalto el cual es reducido con carbón para obtener el metal.

El cobalto se usa principalmente en aleaciones que se emplean en herramientas de corte, las cuales tienen elementos adicionados como lo son el cromo y el wolframio (50-60 % de cobalto, 30-40% de cromo y 8-20% de wolframio) con estas aleaciones se obtienen herramientas de corte rápido con elevado rendimiento, y por su alto punto de fusión tienen excelentes propiedades para condiciones elevadas de temperatura.

Las prótesis de cadera se pueden generar de distintos metales como es el caso del cobalto, aceros inoxidable, titanios; siendo las de cobalto de las más importantes. La primera aleación de cobalto para uso médico fue la aleación vitallium fabricada en 1929 por Erdle y Prange. Gracias a su resistencia a la corrosión fue un gran desarrollo en la ortopedia debido a su mejor biocompatibilidad que otras aleaciones de metales distintos. En las tablas 2.1 a 2.3 se mencionan las especificaciones para las aleaciones de base cobalto; utilizadas en implantes de cadera.

Tabla 2.1 Especificación química (% en peso) de la aleación ASTM F75-2007 (Cobalto-Cromo-Molibdeno)[1].

Elemento	% Min.	% Max.
Cr	27.00	30.00
Mo	5.00	7.00
Ni	-	1.00
Fe	-	0.75
C	-	0.35
Si	-	1.00
Mn	-	1.00
Co	Balance	Balance

Tabla 2.2 Tolerancia máxima en las especificaciones químicas del producto final[1].

Elemento	% de tolerancia
Cr	0.30
Mo	0.15

Ni	0.05
Fe	0.03
C	0.02
Si	0.05
Mn	0.03

En el caso de los metales que en la tabla anterior no se especifica el rango mínimo, la tolerancia por debajo permisible no aplica.

Tabla 2.3 Propiedades mecánicas para aleación ASTM F75-2007 en condición colada [1].

Propiedad	Mínimo
Esfuerzo a la tensión (MPa)	655
Esfuerzo a la cedencia (MPa)	450
Elongación %	8
Reducción de área %	8

2.2 Tribología

Una primera definición estudiando la etimología de la palabra Tribología, viene del griego y su raíz Tribo que significa frotamiento, por lo tanto es la ciencia encargada del estudio del frotamiento. La definición exacta, es la de ciencia que estudia como interactúan dos o más superficies en contacto y en movimiento relativo en sistemas lubricados o no lubricados con presencia de fricción. Las interacciones en lo que podíamos denominar como interface tribológica son muchas y complejas. Su estudio requiere un amplio conocimiento en disciplinas

como física, química, mecánica del estado sólido, ingeniería de materiales, diseño de maquinaria, etc. [2]

Antes de detallar los principales mecanismos que interactúan en una interface tribológica en movimiento relativo se debe tener en cuenta que cuando dos superficies se ponen en contacto se puede definir un área aparente de contacto y un área real de contacto. [2]

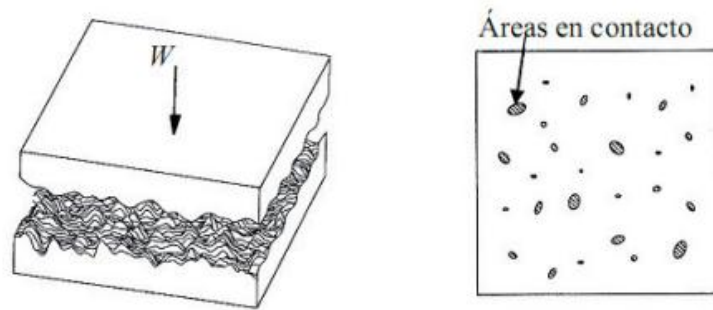


Figura 2.1 Área de contacto de dos superficies

Tal y como muestra la Figura 2.1. El área real de contacto está formada por la suma de todos aquellos puntos discretos donde las dos superficies están en contacto a distancias atómicas. Aparente es aquella que sólo tiene en cuenta la superficie total de los cuerpos en contacto. Es por esta razón que el área real de contacto es función de la rugosidad, propiedades interfaciales del material (elasticidad y plasticidad) y las condiciones de carga aplicadas.

La fricción es la resistencia u oposición al movimiento de dos cuerpos que se encuentran en contacto. Es decir, la fuerza tangencial resistiva que se crea cuando la fricción no depende del material, es una respuesta del sistema a una determinada acción.

Matemáticamente se define fuerza de fricción como:

$$F = \mu N \quad \text{ec.2.1}$$

Donde F es la Fuerza de fricción, N es la carga normal sobre el contacto y μ es una constante conocida como el coeficiente de fricción. Existen dos tipos de coeficiente de fricción: el estático (μ_s) y el cinético (μ_k). En el caso de fricción estática es posible expresar esta ley en términos de ángulo de reposo límite θ definido por:

$$\mu_s = \tan\theta \quad \text{ec. 2.2}$$

En esta ecuación, θ es el ángulo tal que un cuerpo de algún peso, colocado sobre un plano inclinado a un ángulo menor que θ desde la horizontal permanecerá estacionario mientras que si se aumenta la inclinación del ángulo a θ , el cuerpo empezará a deslizar hacia abajo, como lo muestra la fig. 2.2 Estas consideraciones se cumplen igualmente para los casos de fricción sin y con lubricación. El coeficiente de fricción sin lubricación puede variar en un amplio rango, desde valores muy pequeños de 0.02 a valores grandes como 1 en el caso de metales blandos y limpios deslizando contra ellos mismos en vacío [3].

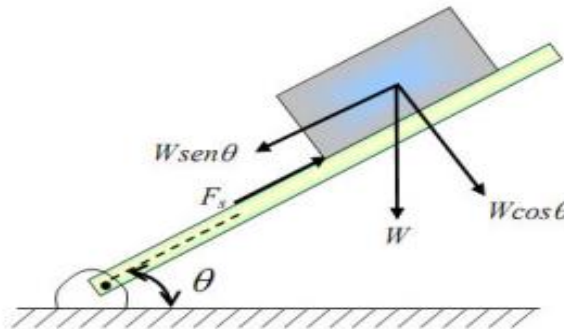


Figura 2.2 Cuerpo Estacionario

La segunda ley plantea que la fuerza de fricción (o el coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre los cuerpos en contacto, (pero no del área real de contacto) por este motivo un paralelepípedo de determinado peso sufrirá la misma fuerza de fricción apoyado sobre cualquiera de sus caras. La tercera ley, conocida como ley de Coulomb estipula que el coeficiente de fricción cinético es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el cuerpo se encuentra en movimiento. Es importante enfatizar que μ en general es

independiente de la velocidad de deslizamiento pero su valor depende de condiciones de operación (temperatura, humedad, presión ambiental). Sin embargo algunos pares de materiales pueden mostrar una cierta dependencia de los coeficientes de fricción estático y cinético con la carga normal, la velocidad de deslizamiento y el área aparente [3].

2.3 Biotribología

El termino biotribología fue presentado por primera vez por Dowson y Wright en 1973 para cubrir “todos los aspectos de la tribología relacionados a sistemas biológicos”. El ejemplo mejor conocido de este tema son los numerosos estudios de lubricación sinovial natural en articulaciones humanas, además del diseño, la fabricación y el desempeño tribológico de las prótesis totales de cadera [4].

Algunos de los ejemplos más comunes de la tribología aplicada a sistemas biológicos se listan a continuación [4]:

- Desgaste en prótesis dentales
- Tribología en lentes de contacto y tribología ocular
- El desgaste de válvulas cardíacas
- El desgaste de los tornillos y placas en la reparación de fracturas óseas
- Tribología de articulaciones sinoviales naturales y articulaciones artificiales

Las siguientes secciones se enfocaran en aspectos tribológicos de las prótesis de cadera, tales como: estudio de superficies, fricción, lubricación y desgaste.

2.4 Estudio de superficies

Todas las superficies son rugosas a escalas microscópicas. El parámetro más común para caracterizar la rugosidad de una superficie es la desviación media aritmética la cual se representa como Ra [5].

2.5 Fricción

Existen tres leyes para la fricción:

1. La fuerza de fricción (F) es directamente proporcional a la carga aplicada (N)
2. La fuerza de fricción (F) es independiente del área de contacto.
3. La fuerza cinética de fricción (F) es independiente de la velocidad de deslizamiento (V).

Las primeras dos leyes se le atribuyen a Amontons, quien en 1699, explicó la fricción como el trabajo realizado para mover una superficie sobre la rugosidad de la otra, o la deformación o el desgaste de la otra superficie, sin embargo, ambas leyes fueron descubiertas por DaVinci. La relación adimensional conocida como coeficiente de fricción y denotada por (μ), se define de la primera ley de la fricción [5]:

$$\mu = \frac{F}{N} \text{ ó } F = \mu * N \quad \text{ec. 2.3}$$

Los coeficientes de fricción estáticos para materiales en contacto en seco en presencia de aire se presentan en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Coeficientes de fricción para materiales en contacto seco en presencia de aire [5].

Combinación de materiales	Coficiente de fricción
Acero – acero	0.6 – 0.8
Polietileno – acero	0.3
Polietileno – polietileno	0.2 – 0.4
PTFE - PTFE (politetrafluoroetileno, teflón)	0.04 – 0.2
PTFE – acero	0.04 – 0.2
Co-Cr – Co-Cr	0.2 – 0.3
Cartílago - Cartílago	0.005

Cabe mencionar que el coeficiente de fricción depende de la naturaleza de las superficies de contacto, particularmente en presencia de lubricantes biológicos. El coeficiente de fricción en combinaciones de materiales empleados para articulaciones artificiales puede ser muy diferente a los mostrados en la tabla 2.4 [5].

Por otra parte, la fricción entre las superficies de contacto ha tenido un papel muy importante en el desarrollo de prótesis.

2.6 Desgaste

El desgaste se define como la pérdida o remoción progresiva de material de la superficie de un cuerpo como resultado del movimiento relativo en dicha superficie [5,6]. La importancia del desgaste está relacionada no solo con el deterioro de la función del componente, sino también con los efectos adversos de las partículas de desgaste. Por ejemplo, las partículas de desgaste liberadas de articulaciones artificiales han demostrado causar reacciones adversas en los tejidos, tales como metalosis [4] (oscurecimiento de los tejidos suaves debido a partículas metálicas), osteolisis y, por consiguiente, desprendimiento del implante. Los estudios de desgaste se deben de enfocar tanto en el volumen de desgaste como en las características de las partículas de desgaste. De acuerdo al tipo de desgaste, este se puede clasificar de la siguiente manera:

Desgaste abrasivo. El desgaste abrasivo se produce cuando las asperezas de una superficie dura, o partículas duras, se deslizan sobre una superficie de igual o menor dureza causando deformación plástica o removiendo material. Se puede decir que existen dos tipos de desgaste abrasivo: desgaste abrasivo de dos y tres cuerpos, tal y como se muestra en la figura 2.3. En la abrasión por dos cuerpos (figura 2.3a) , las asperezas de una superficie dura (o partículas duras) se deslizan sobre una superficie de menor dureza. Lo anterior se puede ejemplificar con la acción del pulido de una superficie. En la abrasión por tres cuerpos (figura

2.3b), la superficie dura es un tercer cuerpo, generalmente partículas pequeñas de abrasivo atrapadas entre dos superficies, siendo dichas partículas abrasivas lo suficientemente duras para desgastar una o ambas de las superficies de contacto [5,6].

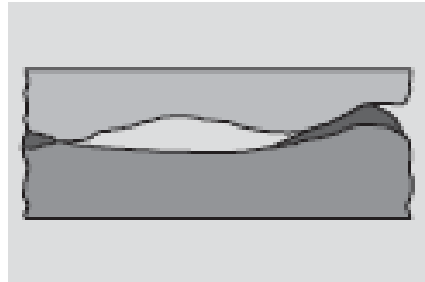


Figura 2.3 Representación de desgaste abrasivo [5].

Desgaste adhesivo. También conocido como desgaste por deslizamiento, el desgaste adhesivo se produce cuando dos superficies se deslizan una contra otra bajo presión, figura 2.4. La adhesión se produce por el contacto entre asperezas en la interface, al ser cizalladas por deslizamiento, lo puede resultar en el desprendimiento de un fragmento de una de las superficies adhiriéndose a la contraparte. A medida que el deslizamiento continúa, los fragmentos transferidos podrían desprenderse de la superficie sobre la que se adhirieron y ser transferidos nuevamente a la superficie original.

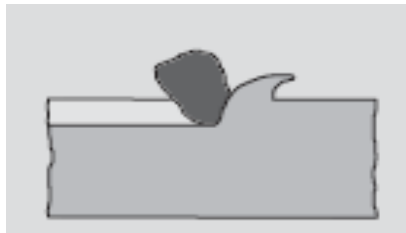


Figura 2.4 Esquema representativo del desgaste adhesivo [5].

Desgaste por fatiga. Es el desprendimiento de material como resultado de variaciones de esfuerzos cíclicos. Surge por concentración de esfuerzos mayores a los que puede soportar el material. Este tipo de desgaste incluye dislocaciones, formación de cavidades y grietas. La fatiga superficial se puede observar durante el rodamiento o deslizamiento cíclico de dos superficies. Los ciclos continuos de carga y descarga a los que se encuentran expuestos los materiales pueden inducir la formación de grietas superficiales, con lo cual, después de un número crítico de ciclos (cientos, miles o incluso millones de ciclos) dará como resultado el desprendimiento de fragmentos de material, dejando grandes cavidades o picaduras en la superficie.

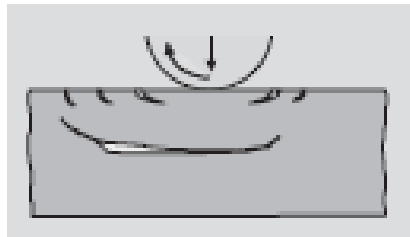


Figura 2.5 Esquema representativo del desgaste por fatiga [5].

Desgaste por erosión. Es la pérdida de material de una superficie sólida ocasionada por la corriente de un fluido el cual contiene partículas sólidas. Si no hay partículas presentes, la erosión también puede ocurrir, tal como en la erosión por lluvia y la cavitación. Este tipo de desgaste es común en turbinas de gas, tubos de escape y motores [5,6].

Desgaste por corrosión. Es el proceso en el cual se presentan reacciones químicas o electroquímicas con el ambiente, principalmente con la humedad, formando una capa de óxido en la superficie del material, seguido de la eliminación por abrasión, fatiga o erosión de dicha capa, tal como se muestra en la figura 2.6 [5,6].

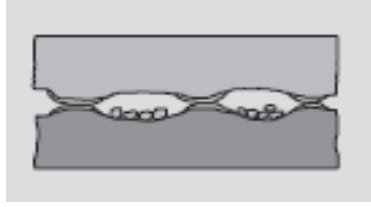


Figura 2.6 Esquema representativo del desgaste por corrosión [5].

Cabe señalar que los tipos de desgaste mencionados pueden ocurrir simultánea o secuencialmente. Algunos términos utilizados comúnmente para describir el desgaste en prótesis de cadera pueden estar relacionados a los mecanismos descritos anteriormente.

Existen tres leyes de desgaste:

- I. El volumen del desgaste (V) aumenta de acuerdo a la carga normal.
- II. El desgaste (V) aumenta conforme la distancia de deslizamiento (x) aumenta.
- III. El desgaste disminuye conforme la dureza (H) de la superficie de contacto aumenta.

Lo cual puede ser expresado matemáticamente como:

$$V \propto \frac{Wx}{H} \quad \text{ec 2.4}$$

En la ecuación anterior, puede ser introducida una constante adimensional generalmente conocida como **coeficiente de desgaste** (K_1) el cual se define como:

$$K_1 = \frac{VH}{Wx} \quad \text{ec. 2.5}$$

Actualmente, una gran variedad de equipos de laboratorio, métodos de prueba y sistemas de medición han sido empleados para medir o cuantificar el desgaste en prótesis de cadera, además de estudiar los mecanismos que lo generan. Las principales configuraciones de equipos de desgaste se listan a continuación y se muestran en la figura 2.7:

- a) Máquinas pin-on-disc
- b) Máquinas pin-on-plate

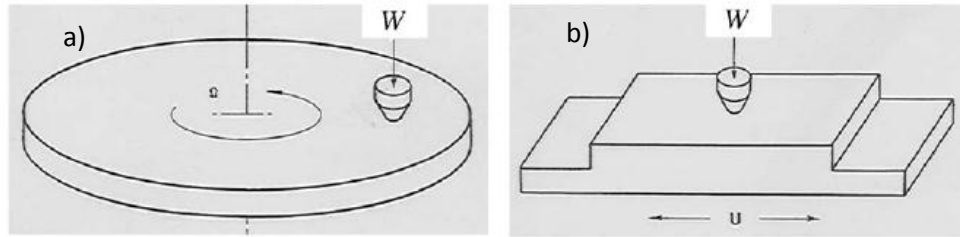


Figura 2.7 Tribómetros con geometrías simplificadas: a) pin-on-disc y b) pin-on-plate [5,6];

Los dispositivos pin-on-disc (figura 2.8) han sido ampliamente utilizados en estudios tribológicos y son sumamente útiles en la evaluación de la naturaleza del desgaste y la fricción en pares tribológicos bajo condiciones controladas, tales como la carga, la velocidad de deslizamiento y el medio ambiente (lubricación).

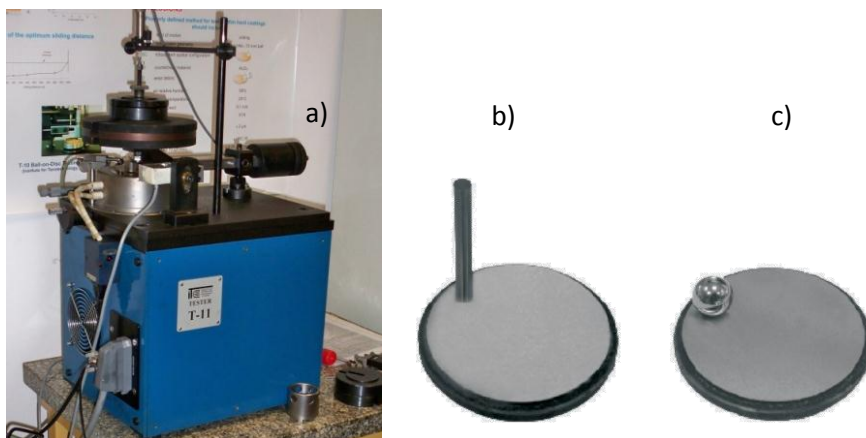


Figura 2.8 a) Máquina de desgaste T-11 con configuración pin-on-disc [7] y, pares tribológicos: b) pin-on-disc y c) ball-on-disc.

Las máquinas pin-on-plate (figura 2.9b) sacrifican la velocidad de deslizamiento entre las muestras, sin embargo simulan la acción recíproca asociada ampliamente con las articulaciones de cadera.

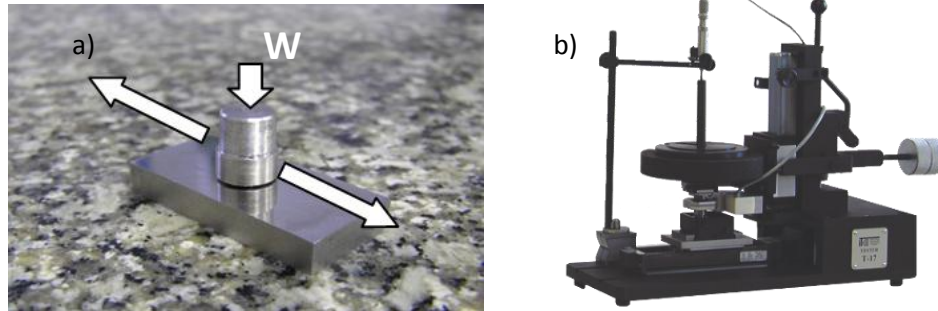


Figura 2.9 a) Par tribológico pin-on-plate (metal-metal) y, b) maquina recíproca de desgaste T-17 [5-7] con configuración pin-on-plate.

Recientemente ha sido necesario agregar un movimiento adicional tanto a la maquina pin-on-disc como a la pin-on-plate para crear un movimiento multidireccional, particularmente para materiales de UHMWPE. Una evaluación comparativa del desempeño tribológico de diferentes diseños y materiales para prótesis de cadera requiere de simuladores de cadera. Los simuladores de cadera, tal como su nombre lo indica, simulan los movimientos tridimensionales y los patrones de carga experimentados por las articulaciones de cadera en un ambiente similar al fluido sinovial. En la figura 2.10 se muestran algunos ejemplos de simuladores de cadera académicos y comerciales.

a)



b)



c)



Figura 2.10 Simuladores de cadera: a) simulador de cadera HUT-4 con 12 estaciones de prueba , b) estación de prueba del simulador de cadera HUT-4 mostrando un par tribológico metal-UHMWPE, c) simulador de cadera Shore Western y d) simulador de cadera AMTI [8].

2.7 Ingeniería de superficies

El termino ingeniería de superficies comprende el cambio en las propiedades de la superficie de un material y se puede referir a un proceso de recubrimiento o a un proceso de

modificación superficial [9]. Dicho de otra manera, los materiales modificados superficialmente generalmente sufren dichas modificaciones por medio de difusión de carbono o nitrógeno, o al ser recubiertos por algún otro material por lo que se incrementa su resistencia al desgaste y a la corrosión [5,9].

En el proceso de recubrimiento, un material es adherido a la superficie de otro material subyacente (sustrato) el cual es recubierto y deja de ser detectable en la superficie. En cambio, en un proceso de modificación superficial, las propiedades superficiales del material o sustrato son modificadas, pero dicho material sigue aun presente en la superficie. En algunos casos el proceso de modificación superficial puede ser empleado para modificar la superficie del sustrato antes de depositar una película o un recubrimiento. Por ejemplo, la superficie de un acero puede ser endurecida a través de un proceso de nitruración por plasma antes de la deposición de un recubrimiento duro por medio de un proceso de deposición física en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés, physical vapor deposition). A la combinación de los dos procesos mencionados anteriormente se le conoce como tratamiento dúplex [9,10]. En las siguientes secciones del presente capítulo se describirán a detalle cada uno de los procesos mencionados anteriormente.

2.7.1 Proceso de nitruración

La nitruración es un tratamiento termoquímico en el cual se difunde nitrógeno en la superficie de aceros y aleaciones de hierro principalmente. Este proceso de difusión se basa en la solubilidad del nitrógeno en el acero, tal como se muestra en el diagrama de equilibrio hierro-nitrógeno (Figura 2.11).

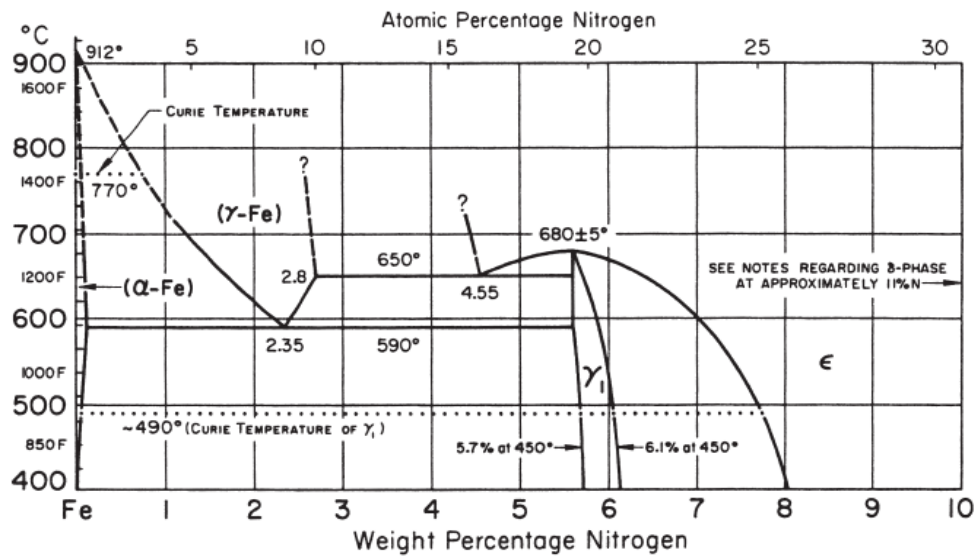


Figura 2.11 Diagrama de equilibrio de fases hierro-nitrógeno [9].

El límite de solubilidad del nitrógeno en el acero depende de la temperatura. Entre las aplicaciones de este proceso se pueden mencionar la fabricación de aeronaves, rodamientos, componentes automotrices, maquinaria textil, tornillos de extrusión, herramientas de fundición y dados de forja. Las tres principales técnicas de nitruración son: la nitruración gaseosa, la nitruración en baño de sales y la nitruración iónica o por plasma.

2.7.1.1 Nitruración gaseosa

La nitruración gaseosa se realiza en hornos o cámaras con atmosfera controlada, en donde la temperatura de la pieza de trabajo se eleva entre 500 y 570°C. Durante el proceso de nitruración, la dureza superficial de la pieza de trabajo se incrementa mediante la difusión de nitrógeno en una atmósfera nitrurante compuesta principalmente por amoníaco (NH₃). Debido a la acción del calor, el amoníaco se descompone en nitrógeno e hidrógeno. En esta descomposición, el nitrógeno (más denso que el hidrógeno) se desplaza hacia la zona inferior de la cámara, entrando en contacto con la pieza de trabajo y formando nitruros en la superficie. La penetración del nitrógeno en este tratamiento en la superficie es muy lenta, del orden de un

milímetro de espesor por cada 100 horas de duración. Durante este proceso, tanto la temperatura como la concentración del gas deben de mantenerse constantes. Además, en caso de existir alguna parte de la pieza que no se desee nitrurar, se debe de introducir en una solución de estaño y plomo al 50 %, que evitará que la atmósfera de nitrógeno le afecte [9,10].

2.7.1.1.1 Antecedentes históricos de la nitruración gaseosa

La historia de la nitruración gaseosa se remonta a los primeros años del siglo XX, cuando el ingeniero metalúrgico Adolph Machlet (quien trabajó como ingeniero metalúrgico para American Gas Company en Elizabeth, NJ, EEUU.) detectó que la técnica de endurecimiento superficial de carburación presentaba problemas de distorsión debido a los largos periodos de tiempo a los que se exponía la pieza de trabajo a elevadas temperaturas, seguido por enfriamiento severo tanto en agua como en aceite.

Mediante diferentes procesos experimentales, Machlet descubrió que el nitrógeno era muy soluble en hierro. La difusión de nitrógeno producía una superficie relativamente dura en hierros simples o aceros de baja aleación y mejoraba significativamente la resistencia a la corrosión. Lo anterior era logrado sin someter el acero a temperaturas elevadas y lo más importante, sin enfriar el acero rápidamente para incrementar la dureza superficial. La pieza de trabajo podía ahora ser enfriada libremente dentro de la cámara de proceso, donde todavía se encontraba bajo la protección de una atmósfera rica en nitrógeno, reduciendo el riesgo de distorsión y aun así produciendo una superficie dura, resistente al desgaste y con buena resistencia a la corrosión. En este proceso, se descomponía o dissociaba amoníaco (NH_3) por efecto del calor para liberar el nitrógeno necesario. No pasó mucho tiempo antes de que Machlet descubriera que necesitaba controlar dicha descomposición con más precisión. Dicho control lo logró reduciendo la cantidad de nitrógeno en la atmósfera utilizando hidrogeno como gas diluyente, y de esta forma controlar el recubrimiento metalúrgico formado en la superficie. Su razonamiento detrás del control del gas de proceso fue el reconocimiento de lo que hoy se

conoce como la "capa blanca" o "zona compuesta." La figura 2.12 muestra la estructura común del recubrimiento obtenido mediante el proceso de nitruración.

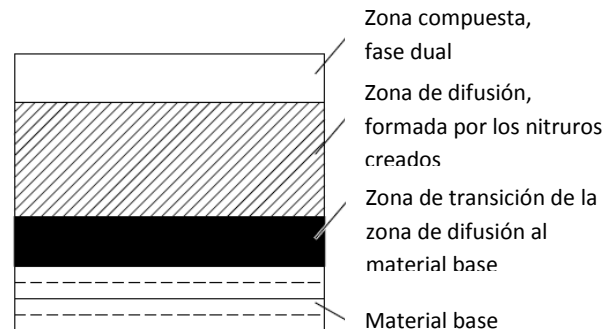


Figura 2.12 Esquema de la estructura superficial de un material nitrurado [9,10].

La primera patente por el desarrollo del proceso de nitruración fue solicitada en marzo de 1908 en Elizabeth, NJ Estados Unidos y fue otorgada en junio de 1913, cinco años después de la solicitud inicial. El título de la patente fue: "The Nitrogenization of Iron and Steel in an Ammonia Gas Atmosphere into which an Excess of Hydrogen Has Been Introduced" [9,10].

Por otra parte, un programa de investigación en paralelo estaba en marcha en la empresa Krupp Steel Works en Essen, Alemania. Este programa era dirigido por el Dr. Adolph Fry en 1906. Al igual que Machlet, Fry reconoció que el nitrógeno era muy soluble en el hierro a temperaturas elevadas. Asimismo, descubrió que los elementos aleantes tenían una fuerte influencia en los resultados metalúrgicos. La solicitud de patente fue realizada por Fry en 1921, tres años después de que la Primera Guerra Mundial terminara. Su patente fue otorgada en marzo de 1924 [9]. Fry utilizó una técnica similar a la de Machlet, donde la fuente de nitrógeno tenía que ser descompuesta por efecto del calor para liberar nitrógeno y generar la difusión. También utilizó amoníaco como fuente de gas pero, a diferencia de Machlet, no recurrió al hidrogeno como gas diluyente, además descubrió que el proceso de nitruración producía una superficie con

alta dureza solo en aceros aleados con elementos como el cromo, molibdeno, aluminio, vanadio y tungsteno, los cuales formaban lo que se conoce como “nitruros estables”. Debido a que los aceros con alto contenido de elementos aleantes no estaban disponibles comercialmente para realizar la nitruración, Fry se convirtió en el responsable de desarrollar un grupo de aceros conocido como "Nitalloy" [9] para la empresa Krupp. Estos aceros, especialmente diseñados como aceros para la nitruración, rápidamente llegaron a ser reconocidos internacionalmente.

A pesar de que el desarrollo del proceso de nitruración que Machlet patentó fue tecnológicamente relevante, su trabajo permaneció mucho tiempo en el olvido y sin reconocimiento alguno. La mayoría de los metalúrgicos que están familiarizados con el proceso de nitruración conocen el trabajo del investigador alemán Adolf Fry, quien es reconocido como “el padre de la nitruración”, y no el trabajo de Machlet.

2.7.1.2 Nitruración en baño de sales

Poco tiempo después del desarrollo de nitruración gaseosa, se buscaron métodos alternativos para realizar el proceso de nitruración. Uno de estos métodos fue el uso de sales como fuente de nitrógeno. El proceso de baño de sales utiliza el principio de la descomposición de cianuro (CN-) y cianato (CON-) y la liberación de nitrógeno en la sal para la difusión en la superficie del acero. La nitruración en baño de sales se realiza a la misma temperatura que la nitruración gaseosa, entre 500 y 570 °C. Para ello se introduce la pieza de trabajo en un baño de sales compuesto por cianuros y cianatos en estado fundido. Durante este proceso, la superficie del material absorbe el nitrógeno dando paso al proceso de nitruración. La principal desventaja de este proceso es que las sales requeridas para llevarlo a cabo son altamente tóxicas [9,10].

2.7.1.3 Nitruración iónica o por plasma

El proceso de nitruración iónica o por plasma, el cual se basa en la química de la nitruración gaseosa, está dirigido a aumentar la velocidad de difusión del nitrógeno y reducir el tiempo de proceso. Esta técnica utiliza una descarga luminiscente de la reacción de gases tanto para calentar la superficie del acero como para abastecer iones de nitrógeno para el proceso de nitruración [9,10].

En el proceso de nitruración iónica, la reactividad del medio nitrurante no se debe a la temperatura sino al estado del gas ionizado. Esta técnica emplea campos eléctricos para ionizar moléculas en el gas alrededor de la superficie a nitrurar. Dicho gas altamente activo con moléculas ionizadas es llamado *plasma*. El plasma se genera en una mezcla de gases puros (O_2 , N_2 , H_2 , Ar) a través de la aplicación de una diferencia de potencial.

El proceso de nitruración se realiza dentro de una cámara donde se genera vacío antes de introducir los gases de nitruración. Se establece un circuito eléctrico en el que la pieza a tratar (la cual debe ser un material conductor) funge como cátodo y frente a este se encuentra el ánodo (que puede ser el cuerpo de la cámara de vacío) colocado a potencial a tierra. El cátodo está a potencial negativo de forma que los iones de plasma sean atraídos hacia él dando lugar al bombardeo iónico o pulverización catódica (sputtering). Al principio del proceso se remueve el óxido de la superficie así como otras impurezas. Después, los iones de nitrógeno penetran la superficie y quedan atrapados en la estructura cristalina del material, lo que provoca el endurecimiento superficial. En la figura 2.13 se muestra un diagrama esquemático del diseño de una cámara de nitruración iónica.

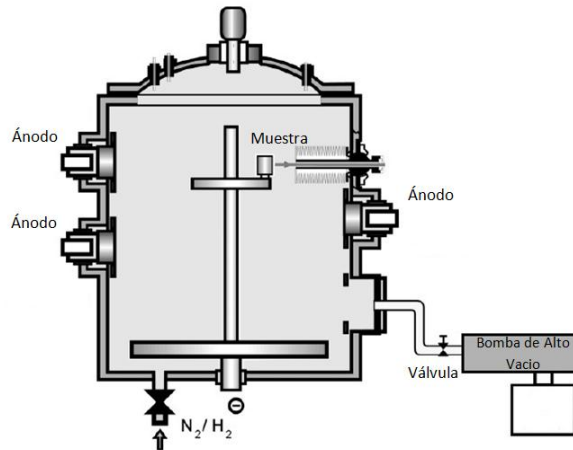


Figura 2.13 Diagrama esquemático de una cámara de vacío para realizar el proceso de nitruración iónica [10].

2.7.1.3.1 Antecedentes históricos de la nitruración iónica o por plasma

El origen de esta técnica se remonta al trabajo del físico alemán, Dr. Wehnheldt, quien en 1932 desarrolló “el método de nitruración por descarga luminiscente”. Wehnheldt se encontró con severos problemas en el control de la “descarga luminiscente” por lo que se asoció con el físico y empresario suizo, el Dr. Bernhard Berghaus. Juntos estabilizaron el proceso y más tarde formaron la empresa Klockner Ionen GmbH, especializada en la fabricación de equipos de nitruración iónica. A pesar de que el proceso de nitruración iónica desarrollado por Wehnheldt y Berghaus fue utilizado exitosamente por los industriales alemanes durante la Segunda Guerra Mundial, no fue ampliamente aceptado debido a que se consideraba demasiado complejo, caro y poco confiable para garantizar resultados consistentes y repetibles. No fue sino hasta la década de 1970 que el proceso ganó la aceptación de la industria, especialmente en Europa.

La relevancia del proceso de nitruración por “descarga luminiscente” fue que no se basó en la descomposición o disociación de un gas para liberar el nitrógeno en la superficie de acero. El proceso se basaba en la ionización de un gas molecular simple, en este caso argón y

nitrógeno, y la liberación de sus iones. El proceso ofrecía un tiempo de proceso más corto debido a la preparación de la superficie del acero y la ionización del gas.

Hoy en día, la nitruración iónica es llevada a cabo en casi todos los aceros y aleaciones de hierro así como también en metales refractarios, aluminio y materiales ferrosos sinterizados. Además, ésta técnica es comúnmente utilizada para la nitruración de aceros antes de la deposición de recubrimientos duros mediante el proceso de PVD. La nitruración iónica no es el único tratamiento que utiliza el fenómeno de la “descarga luminiscente”, ya que utilizando la combinación de gases apropiada y la cámara adecuada, la técnica de “descarga luminiscente” puede ser aplicada a los procesos de nitrocarburoizado, carburoizado, carbonitrurado además de los procesos de deposición física y química en fase vapor asistidos por plasma.

2.7.2 Deposición física en fase vapor

El proceso de deposición física en fase vapor, conocido como PVD por sus siglas en inglés (physical vapor deposition), es un proceso de deposición en el cual un material, denominado “blanco” (o por su designación en inglés: target), es evaporado de una forma sólida o líquida a la forma de átomos o moléculas y es transportado en forma de vapor a través de vacío o de un ambiente gaseoso de baja presión (o plasma) al sustrato, donde finalmente se condensa [9-11]. Normalmente los procesos PVD son utilizados para depositar películas con espesores en el rango nanómetros, sin embargo también pueden ser también utilizados para formar películas multicapa. Los procesos PVD se pueden utilizar para depositar películas de elementos o aleaciones, además de compuestos utilizando procesos de deposición reactiva. En los procesos de deposición reactiva, los compuestos son formados por la reacción entre el material evaporado y el ambiente gaseoso, por ejemplo, nitrógeno y titanio pueden reaccionar para formar nitruro de titanio (TiN). Los procesos PVD se pueden clasificar en las siguientes categorías: evaporación al vacío, pulverización catódica e implantación iónica, tal como se muestra en la figura 2.14.

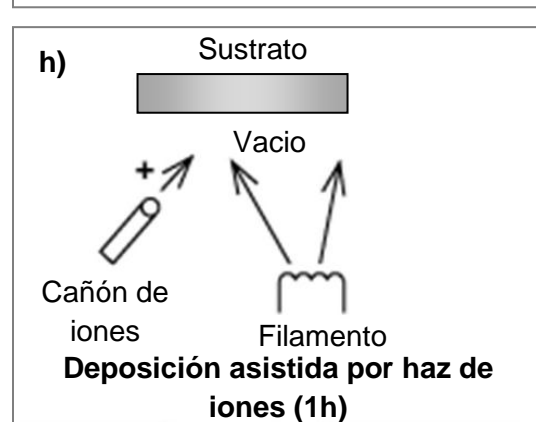
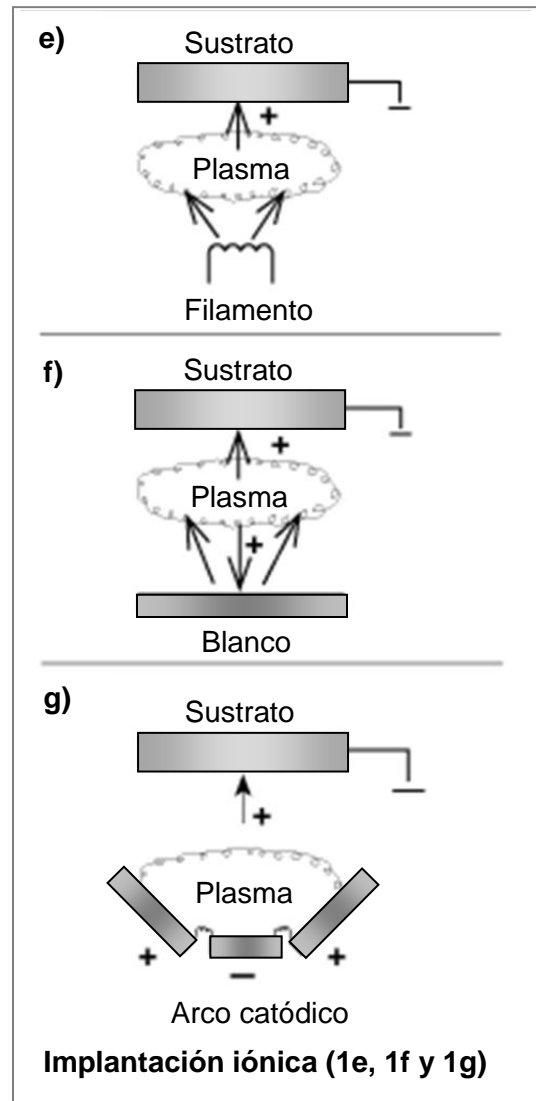
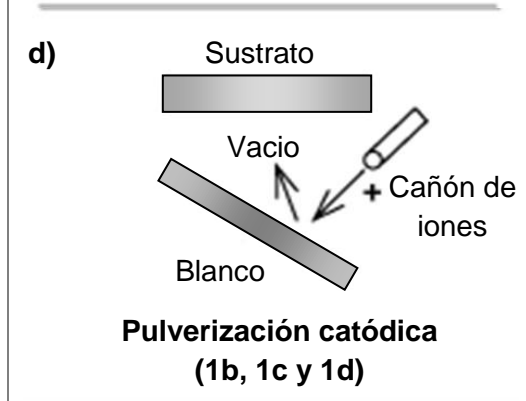
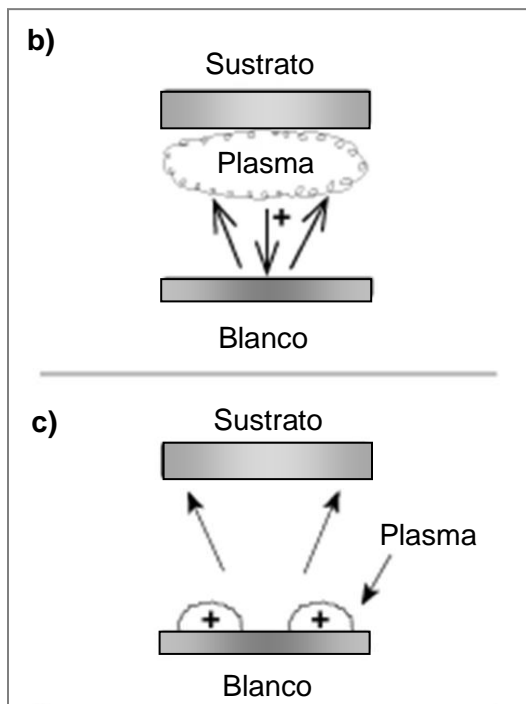
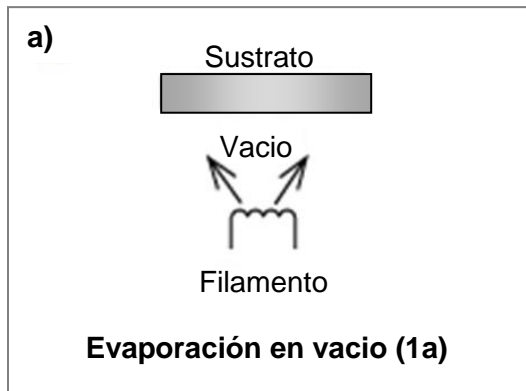


Figura 2.14 Diferentes técnicas del proceso PVD: a) evaporación en vacío; b) y c) pulverización catódica en un ambiente de plasma; d) pulverización catódica en vacío; implantación iónica: e) en un ambiente de plasma con una fuente de evaporación térmica, f) con una fuente de pulverización catódica, g) con fuente de evaporación por arco; y h) deposición asistida por haz de iones (IBAD por sus siglas en inglés) con una fuente de evaporación térmica y bombardeo iónico mediante un cañón de iones[11].

2.7.2.1 Evaporación en vacío

La técnica de evaporación en vacío (vacuum evaporation por su designación en inglés), la cual también es llamada deposición al vacío (o por su designación en inglés: vacuum deposition), es un proceso PVD que se realiza a bajas presiones (en el rango de 10^{-5} a 10^{-9} Torr) dentro de una cámara de vacío y consiste calentar el material denominado “blanco” para producir un flujo de vapor que se deposite en la superficie del sustrato [11], tal como se muestra en la parte a) de la figura 2.14 y en la figura 2.15. La evaporación térmica generalmente se lleva a cabo empleando fuentes de calentamiento tales como filamentos de tungsteno o haz de electrones de alta energía. Generalmente en este tipo de procesos, los sustratos se montan a una distancia razonable de los materiales que fungen como fuente de evaporación para evitar o reducir el calentamiento por radiación del sustrato. La técnica de evaporación en vacío es utilizada para formar recubrimientos resistentes al desgaste y recubrimientos protectores contra la corrosión, entre otras aplicaciones.

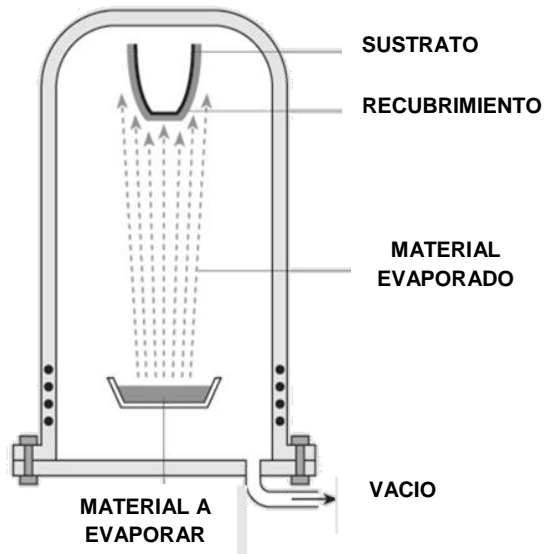


Figura 2.15 Esquema representativo del proceso de evaporación en vacío [11].

2.7.2.2 Deposición por pulverización catódica

La técnica de deposición por pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputter deposition) consiste en la deposición de partículas evaporadas del material denominado “blanco” (target) por el proceso físico de bombardeo iónico. El bombardeo iónico (o sputtering) es un proceso físico de evaporación donde los átomos superficiales de un material son expulsados por el bombardeo de iones energéticos. Estos iones energéticos, comúnmente son iones gaseosos (de argón o nitrógeno) acelerados de un plasma. En este proceso la distancia entre la fuente y el sustrato es más corta comparada con la distancia en el proceso de evaporación en vacío. El plasma utilizado en el proceso de pulverización catódica puede estar cerca de la superficie pulverizada o puede llenar la región entre la fuente y el sustrato, tal como se muestra en las secciones b) y c) de la figura 2.14. A estos procesos también se les conoce como deposición física en fase vapor asistida por plasma o PAPVA por sus siglas en inglés (Plasma Assisted PVD). La fuente de pulverización o “blanco” puede ser un elemento, una aleación, una mezcla o un compuesto. Los materiales compuestos como el nitruro de titanio (TiN) y nitruro de circonio (ZrN) normalmente son depositados por pulverización catódica

reactiva utilizando un gas reactivo en el plasma, en este caso nitrógeno. La pulverización catódica es ampliamente utilizada para depositar películas delgadas en materiales semiconductores, recubrimientos en vidrio arquitectónico, recubrimientos reflectivos en discos compactos, películas magnéticas y recubrimientos decorativos [11].

2.7.2.3 Implantación iónica

La técnica de implantación iónica (ion plating, por su designación en inglés) llamada también *deposición asistida por iones* (ion assisted deposition), emplea un bombardeo periódico de la película que se desea depositar mediante partículas energéticas de tamaño atómico para modificar y controlar las propiedades de la película. El material a depositar puede ser evaporado tanto por evaporación térmica (figura 2.14e), como por pulverización catódica (figura 2.14f), arco erosivo o por la descomposición precursor químico de vapor. Las partículas energéticas utilizadas para el bombardeo son normalmente iones de un gas inerte reactivo, o en algunos casos iones del material condensado de la película (iones de la película). El proceso de implantación iónica se puede realizar en un ambiente de plasma donde los iones de bombardeo son extraídos del plasma o se puede realizar también en vacío, donde los iones para el bombardeo son generados por separado en un “cañón de iones” (figura 2.14h). Esta última configuración también es llamada *deposición por haz de iones* (o por su designación en inglés: Ion beam assisted deposition, IBAD). Empleando un gas reactivo en el plasma, se pueden depositar películas de materiales compuestos. La implantación iónica puede proveer recubrimientos densos a presiones de gas relativamente altas donde la dispersión del gas puede aumentar la cobertura de la superficie. Esta técnica es usada para depositar recubrimientos duros de materiales compuestos y recubrimientos ópticos con altas densidades [11].

2.7.3 Recubrimientos duros

Como se mencionó anteriormente, los materiales se desempeñan más eficientemente cuando son modificados superficialmente, ya sean recubiertos o tratados superficialmente. El uso de las técnicas de deposición tanto física como química en fase vapor se ha incrementado notablemente en los últimos años. A la fecha se pueden identificar tres generaciones de recubrimientos duros: los llamados recubrimientos de primera generación, tales como el nitruro de cromo CrN y el nitruro de titanio TiN los cuales son ampliamente utilizados en aplicaciones industriales; los recubrimientos binarios y ternarios de segunda generación, tal es el caso del carbo-nitruro de titanio TiCN y del nitruro de titanio aluminio TiAlN; además los recubrimientos de tercera generación: recubrimientos multicomponente y multicapa.

Debido a la gran diferencia de propiedades entre el sustrato y los recubrimientos, no todos los sistemas han sido exitosos. Entre los parámetros más importantes a considerar en un recubrimiento son: la dureza, el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica, la estructura cristalina, la adhesión y la compatibilidad química del recubrimiento y el sustrato [11].

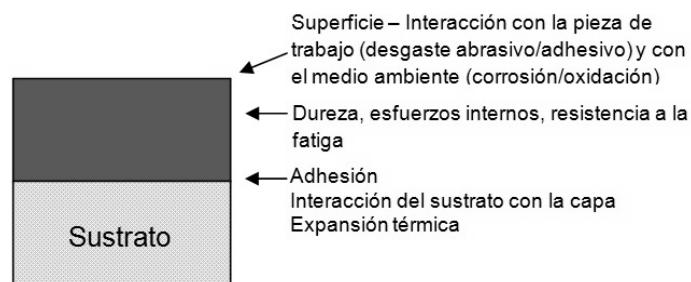


Figura 2.16 Fundamentos de un sistema de recubrimiento [10,11].

Generalmente se aplican una o más capas intermedias entre el recubrimiento y el sustrato para mejorar la compatibilidad entre ellos, principalmente para empatar el enlace químico y los coeficientes de expansión térmica [10,11].

Actualmente existe una gran variedad de términos en la literatura para describir los recubrimientos. Modificando la composición del recubrimiento se pueden obtener, tanto recubrimientos **multicomponentes** (binarios, ternarios, soluciones solidas), así como recubrimientos **multi-fases/compósitos** (soluciones solidas y/o compuestos inter-metálicos).

Dependiendo del tamaño y la distribución de las fases secundarias en la matriz primaria, un recubrimiento puede ser llamado **multifase** o **compósito**. El término “**multifase**” (o “poli-fase”) es empleado cuando ambas fases están igualmente presentes y ninguno de ellos es continuo. El término “**compósito**” es utilizado cuando una fase está dispersa en una matriz la cual es continua. Incluyendo estos recubrimientos, es posible aplicarlos a un sustrato para crear recubrimientos multicapa o gradientes. El término “**recubrimiento gradiente**” se refiere a un sistema cuya composición varía gradualmente de una capa a otra, no existe transición repentina. Sin embargo el término “capas gradiente” ha sido también utilizado para representar un recubrimiento **multicapa** teniendo transiciones bruscas en composición entre capas [11]. Los compósitos microlaminados, son recubrimientos **multicapa** los cuales consisten en alternar capas de dos diferentes materiales [11]. La figura 2.17 muestra esquemáticamente estas variaciones entre capas.

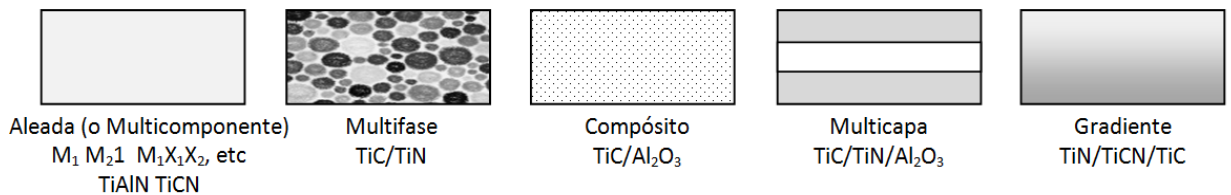


Figura 2.17 Representación esquemática de la estructura de diferentes tipos de recubrimientos

[11].

2.7.3.1 Recubrimientos multicomponente

Inicialmente, mononitruros y monocarburos eran producidos como materiales de recubrimiento en varios sustratos para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión. En la

tabla 2.7 se listan varios boruros, carburos, nitruros y óxidos los cuales pueden ser empleados principalmente para mitigar el desgaste y la corrosión [11].

Tabla 2.7 Carburos, nitruros, óxidos y boruros empleados para mejorar la resistencia al desgaste y la corrosión [11].

Carburos	Nitruros	Óxidos	Boruros
Cerámicos resistentes a la corrosión			
SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	TiB
HfC	HfN	SiO ₂	MoB
ZrC	ZrN	TiO ₂	WB
	TiN	ZrO ₂	NbB ₂
		CrO ₂	TaB ₂
		MgO	ZrB ₂
Cerámicos tribológicos			
TiC	TiN	Al ₂ O ₃	TiB ₂
HfC	HfN	SiO ₂	MoB
ZrC	Si ₃ N ₄	TiO ₂	WB
SiC	BN	ZrO ₂	NbB ₂
Cr ₇ C ₃	ZrN	Ta ₂ O ₅	TaB ₂
Cr ₂₃ C ₆	TaN	Cr ₂ O ₃	ZrB ₂
TaC	AlN	HfO ₂	HfB ₂
WC	NbN	V ₂ O ₃	VB

En la tabla 2.8 también se muestran varios compuestos utilizados como recubrimientos. Estos compuestos están basados principalmente en metales de transición y elementos de los grupos IV y VI de la tabla periódica. Así como los metales forman aleaciones, estos mononitruros y monocarburos pueden formar nitruros y carburos binarios (sistemas de fase ternarios) agregándoles un elemento metálico adecuado.

En el estudio del presente trabajo se eligió los recubrimientos depósitos por el sistema “Magnetrón Sputtering” por la razón, que dentro de los métodos de PVD la pulverización catódica permite obtener películas homogéneas, lo cual evita concentraciones de esfuerzos puntuales, elaborados en sistema monocapa, para elaborar su evaluación esto para generar un posible uso en prótesis de cadera y rodilla.

Tabla 2.8 Compuestos utilizados como recubrimientos para aplicaciones tribológicas [11].

	IV B		V B			VI B			III A	IV A		
	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W	B	Al	Si
B	•	•				•						
C	•	•	•	•	•	•	•		•	•		•
N	•	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•
O	•	•					•				•	
CN	•											
ON	•											
OC	•											
OCN	•											

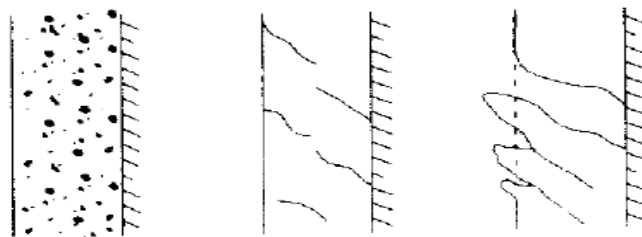


Figura 2.18 Mecanismos de desgaste en recubrimientos monocapa [11].

REFERENCIAS

CAPITULO 2

- [1] ASTM Vol. 13.01 Medical Devices, annual book of ASTM standards, American Society for Testing and Materials.
- [2] Bharat Bhushan. Principles and applications of tribology. New York, 1999 Ediciones. Wiley-Interscience. p198-199-254. p285. p344-347. p479-540.
- [3] Maryory Astrid Gómez Botero. Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Barcelona, 2005 Tesis doctoral Universidad de Barcelona. p.20-70.
- [4] J. Paulo Davim, Biotribology, Wiley. 2010.
- [5] Bharat Bhusman, Introduction to tribology, Wiley 2002 p.40-286.
- [6] Wen Shizhu , Huang Ping, Principles of tribology, Wiley, 2012.
- [7] J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V. Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J. Smolik, M. Szczerek. Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. Wear 271 , 2011, p2125– 2131.
- [8] J. Fisher, X.Q. Hu, J.L. Tipper, T.D. Stewart, S. Williams, M.H. Stone, C. Davies, P. Hatto, J. Bolton, M. Riley, C. Hardaker, G.H. Isaac, G. Berry and E. Ingham. An in vitro study of the reduction in wear of metal-on-metal hip prostheses using surface-engineered femoral heads. Proc. Inst. Mech Engrs. 216, 2002, p.219-221.

[9] Introduction to Surface Engineering and Functionally Engineered Materials, Peter M .Martin, 2011, Wiley, p.1-213.

[10] Surface Engineered Surgical Tools and Medical Devices, Harold W. Kroto, Springer, 2007.

[11] Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Donald M Mattox, Elsevier, 1998.

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTACIÓN

Existen una gran cantidad de maquinas para medir el desgaste; algunas de ellas comercialmente manufacturadas pero la mayoría han sido diseñadas para propósitos específicos. En el presente trabajo de investigación se utilizó una máquina de desgaste tipo ball-on-disk con solución Ringer como lubricante para estudiar la resistencia al desgaste de una aleación base cobalto con diferentes recubrimientos duros depositados por la técnica PVD usando el sistema “Magnetron Sputtering” [1-10].

3.1 Plan experimental

Para el desarrollo del plan experimental se llevo acabo una análisis previo el cual consistió en generar una búsqueda del estudio del arte para validar cual serian las pruebas pertinentes para este estudio, el plan experimental se muestra en la figura 3.1 la cual presenta de forma esquemática los pasos y pruebas que se siguieron durante el desarrollo de la investigación.

En la tabla 3.1 se muestran las condiciones de recubrimiento PVD en que se evaluó la resistencia al desgaste. En cada prueba se utilizó una bola y un disco con la misma condición así como una bola de alúmina y un disco con un recubrimiento; se realizaron dos repeticiones para cada condición.

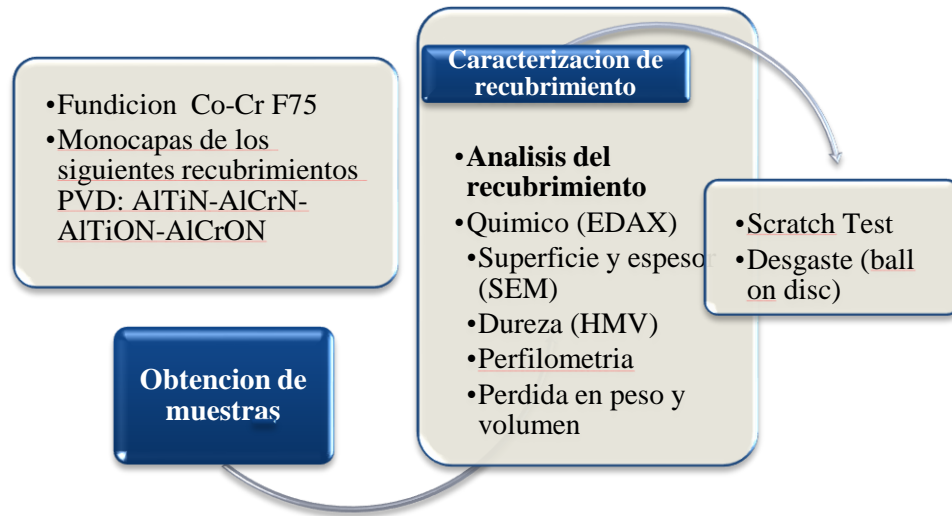


Figura 3.1. Desarrollo experimental.

Recubrimiento	500 m	500 m	3770 m
	Alúmina	Recubierto	Alúmina
AlTiN (Lumena)	X	X	X
AlCrN (Alcrona)	X	X	X
AlTiON (X3T6)	X	X	X
AlCrON (X3T12)	X	X	X

Tabla 3.1. Pares evaluados en resistencia al desgaste.

3.2 Fundición por colada de precisión

El material analizado en el presente estudio se obtuvo a través de fundición por colada de precisión en donde se vació una barra con diámetro de 16 mm en la que se fabricó para obtener el material a utilizar en las pruebas concernientes a este estudio, en la fig. 3.2 se muestra la barra que se obtuvo para las pruebas de desgaste.

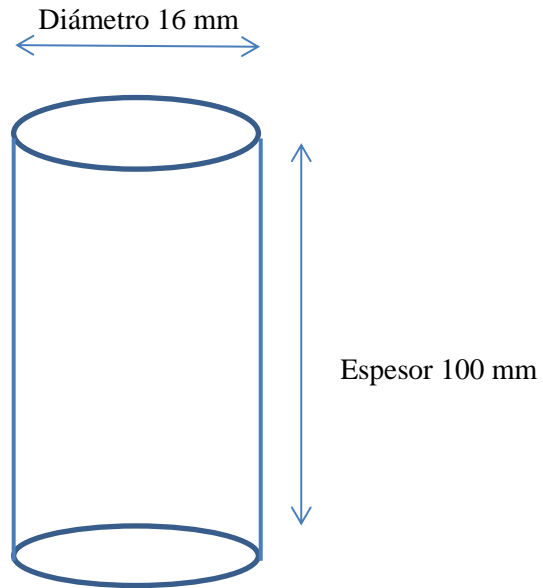


Figura 3.2. Diseño de barra para creas los discos utilizados en las pruebas tribológicas (Diámetro 16mm y espesor de 100 mm)

3.2.2 Fusión y vaciado

Para la fusión y vaciado se utilizó un horno de inducción de 175KW de potencia, crisol de alta alúmina con una capacidad para fundir 60 Kg de aleación base cobalto. Para proteger el metal líquido de la atmosfera se utilizó colcha cerámica como tapa y argón de ultra alta pureza (99.99%) inyectado mediante un tubo de cobre. En la figura 3.3 se puede ver el horno con la carga de material a fundir y la forma en que se previno la oxidación.



Figura 3.3. Horno de inducción a) inicio de fusión y, b) inyección de argón.

Las temperaturas óptimas de fusión y vaciado para este tipo de aleación están en un rango de 1460°C-1480°C y moldes precalentados a 900°C. Con estos parámetros se evitaron defectos comúnmente conocidos como “hot tearing” y segregaciones de cromo que se presentan en temperaturas cercanas a los 1550°C. La figura 3.4 muestra el precalentamiento de los moldes cerámicos[11].



Figura 3.4. Precalentamiento de moldes cerámicos.

Después de la solidificación fueron removidos los moldes cerámicos por medio de golpeteo con. Posteriormente se cortaron las muestras y se limpiaron.

3.3 Análisis químico

El análisis químico de la aleación vaciada se llevó a cabo en un espectrómetro de emisión óptica Belec Variolab Modelo 0171017.

3.4 Preparación de muestras tribológicas

La preparación consistió en desbaste con lijas de carburo de silicio de tamaño de grano 100, 220, 320, 500, 1000, 1200 y 2400. El pulido se llevó a cabo utilizando alúmina como abrasivo, se usaron tamaños de grano de 1, 0.3 y 0.05 μm esto fue llevado para evaluación de muestras al desgaste consistió en generar discos de 16 mm de diámetro y de 6 a 8 mm de espesor

como se muestra en la figura 3.5, así como pulido acabado espejo de las superficies a probar y caracterización de estas.



Figura. 3.5. Discos para pruebas tribológicas.

3.5 Recubrimiento PVD

El recubrimiento lo genero la empresa oerlikon balzers® Figura 3.6, depositado mediante la técnica PVD anteriormente referenciada [1-5].

oerlikon
balzers



Figura 3.6. Compañía Oerlikon Balzer® [].

3.6 Caracterización del recubrimiento

Antes de evaluar el comportamiento de adhesión y desgaste se realizaron técnicas de caracterización a los recubrimientos, esto para obtener la calidad necesaria para realizar las pruebas de desgaste, las técnicas utilizadas se muestran a continuación.

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (EDAX)

Para lograr validar la calidad del recubrimiento, se realizó un análisis químico superficial por medio de la técnica EDAX y un análisis superficial para ver la calidad de la deposición con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6510LV.

3.6.2 Medición de rugosidades

La rugosidad de las muestras se midió empleando un rugosímetro SURFCOM 1500SD2 en escala Ra (μm), que es la desviación media aritmética de altura de la superficie con respecto a la línea principal del perfil de medición. En cada pieza se realizaron 3 recorridos de 1 mm cada uno, la rugosidad final se obtuvo promediando los valores obtenidos en cada recorrido.

3.6.3 Medición de durezas

Las mediciones de dureza se efectuaron en un durómetro shimatzu series HMV-2 con indentador de diamante mostrados en la figura 3.7, con una carga de 50 grs. [3]



Figura 3.7. Microdurómetro shimatzu series HMV-2 [2].

3.6.4 Scratch Test

Para las pruebas de adhesión se utilizó una máquina scratch test con capacidad de aplicación de 100 N, en donde se generó linealmente una penetración de 8 mm de longitud, en la cual cada milímetro se le aplicaban 10 N de carga hasta generar 80 N de carga como se muestra en la imagen 3.8. Las propiedades de resistencia a la adhesión del recubrimiento son obtenidas en términos de cargas críticas correspondientes: Primera grieta (L_{C0}), Inicio de remoción de recubrimiento (L_{C1}), pérdida por adhesión (L_{C2}), Desprendimiento total (L_{C3}) [2].

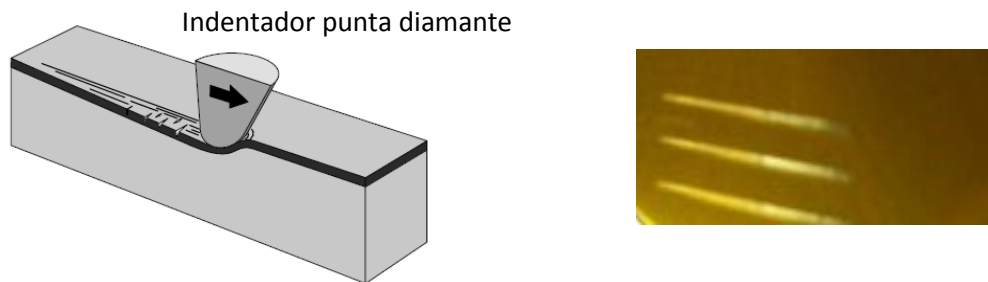


Figura 3.8. Representación de línea de penetración generada por scratch test a) indentador punta diamante b) línea de penetración [2].

3.6.5 Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio óptico Nikon Epiphot adaptado con el analizador de imágenes Clemex Vision profesional para ver las marcas de scratch test.

3.6.6 Confocal

Se utilizó la técnica Confocal para visualizar la penetración del indentador, gracias a que esta técnica incrementa el contraste y/o reconstruye imágenes tridimensionales utilizando un "pinhole" espacial (orificio delimitante) para eliminar la luz desenfocada o destellos de la lente

en especímenes que son más gruesos que el plano focal y con estas características poder observar las cargas críticas del recubrimiento.

3.7. Pruebas de desgaste

Para las pruebas de fricción se utilizó una máquina de desgaste tipo Pin on Disk [4-8], con una carga de 40N sobre la bola, a 219 revoluciones por minuto (rpm) y recorriendo un total de 3.77 Km. En la figura 3.9 se presenta la máquina tipo pin-on-disk utilizada para las pruebas tribológicas; en tal figura también celda de carga tipos “s” usado para medir las cargas y las fuerzas de fricción.

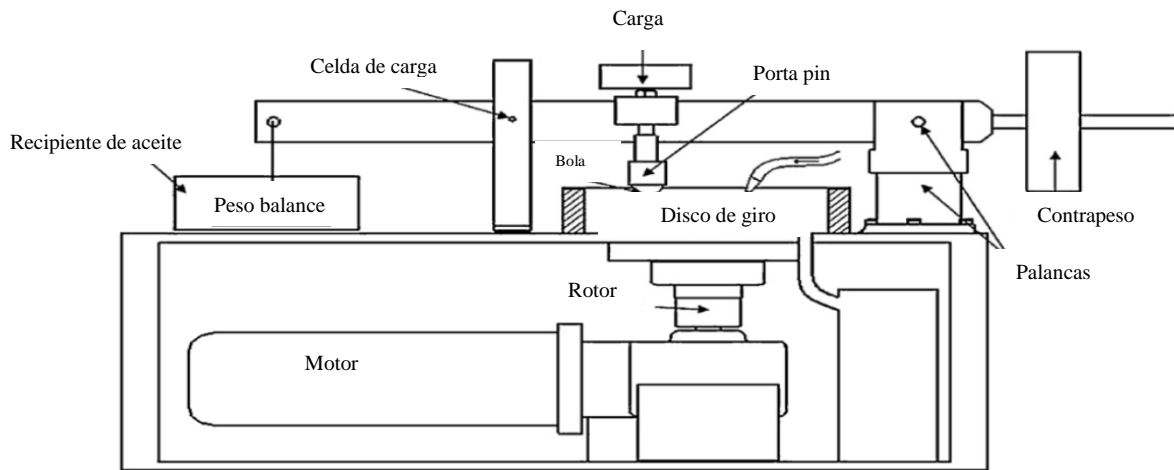


Figura 3.9. Máquina tribológica tipo pin on disk fabricada en FIME [2].

El diámetro externo de la huella circular que los pines dejaron en los discos fueron de 6 y 12mm, en las de 6 mm se corrieron 500 m y en las de 12 mm 3770 mm. Ese valor fue utilizado en la estimación de la velocidad tangencial a la que se corrieron las pruebas la cual fue de 149 mm/s.

Se uso como lubricante solución Ringer preparada con un litro de agua destilada, 8.6 gr de cloruro de sodio (NaCl), 0.3 gr de cloruro de potasio (KCl) y 0.33 gr de cloruro de calcio (CaCl₂); esta es la concentración de esas sales en fluidos corporales [2,11].

3.8. Análisis gravimétrico

El análisis gravimétrico antes y después de las pruebas de desgaste se llevo a cabo en una balanza Explorer OHAUS E12140 con precisión de 0.0001 gramos. Previo a cada medición de peso, las piezas pasaron por 10 minutos de lavado ultrasónico en acetona en un dispositivo ACUASONIC modelo 75T.

3.9. Microscopía electrónica de barrido

Para lograr un mejor entendimiento de los mecanismos de desgaste y el daño sufrido en el material por las pruebas pin on disk, se realizó un análisis superficial posterior a las pruebas tribológicas en la piezas desgastadas; este se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM-6510LV.

REFERENCIAS

CAPITULO 3

- [1] L. Aihua, D. Jianxin, C. Haibing, C. Yangyang, Z. Jun. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings. *International Journal of Refractor Metals and Hard Materials* 31 (2012) 82–88.
- [2] J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V. Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J. Smolik, M. Szczerek. Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. *Wear* 271 (2011) 2125– 2131.
- [3] R.J. Rodriguez, J.A. Garcia, A. Medrano, M. Rico, R. Sanchez, R. Martinez, et al. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. *Vacuum* 67 (2002) 559-566.
- [4] S.R. Pulugurtha, D.G. Bhat, M.H. Gordon, J. Shultz. Mechanical and tribological properties of compositionally graded CrAlN films deposited by AC reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007)1160-1066.
- [5] J. Fisher, X.Q. Hu, J.L. Tipper, T.D. Stewart, S. Williams, M.H. Stone, C. Davies, P. Hatto, J. Bolton, M. Riley, C. Hardaker, G.H. Isaac, G. Berry and E. Ingham. An in vitro study of the reduction in wear of metal-on-metal hip prostheses using surface-engineered femoral heads. *Proc. Inst. Mech Engrs.* 216 (2002) 219-221.

- [6] Y. Birol, D. Isler. AlTiN and AlTiON-coated hot work tool steels for tooling in steel thixoforming. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 1022-1028.
- [7] A. Biksa, K. Yamamoto, G. Dosbaeva, S.C. Veldhuis, G.S. Fox-Rabinovich, A. Elfizy, T. Wagg, L.S. Shuster. Wear behaviour of adaptive nano-multilayered AlTiN/Me_xN PVD coatings during machining of aerospace alloys. *Tribology International* 43 (2010) 1491-1499.
- [8] K. Holmberg, A. Matthews. *Coatings tribology: properties, techniques, and applications in surface engineering*. Amsterdam: Elsevier, Oxford U.K. 1994 p.12.
- [9] J.L. Mo, M.H. Zhu. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribology International* 42 (2009)1758-1764.
- [10] H.A. Jehn. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 131 (2000) 433-440.
- [11] Comportamiento tribológico de una aleación Co-Cr-Mo con microestructuras modificadas por tratamientos térmicos, Bedolla Yaneth, Tesis de Maestría UANL.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis químico

El análisis químico pueden observarse en la tabla 4.1 en porcentajes en peso para la aleación Co-Cr ASTM F75:

Tabla 4.1. Análisis químico de una aleación Co-Cr ASTM-F75-2007.

Elemento	%
Cr	29.9%
Mo	6.19%
Fe	0.71%
Ni	0.58%
Mn	0.33%
W	0.24%
Co	Bal.

En donde se demuestra que el químico de la aleación cumple con los parámetros de la norma ASTM F75 utilizada en implantes médicos [1].

4.2. Resultados caracterización PVD

4.2.1 Microscopía electrónica de barrido

Se obtuvieron los resultados del análisis químico por medio de dispersión de energía rayos X o EDS por sus siglas en inglés y análisis superficial por medio de microscopia electrónica SEM con detector de electrones secundarios en donde se genero la siguiente información ver figura 4.1 y figura 4.2, esto para validar la composición química del recubrimientos elaborado por balzer®.

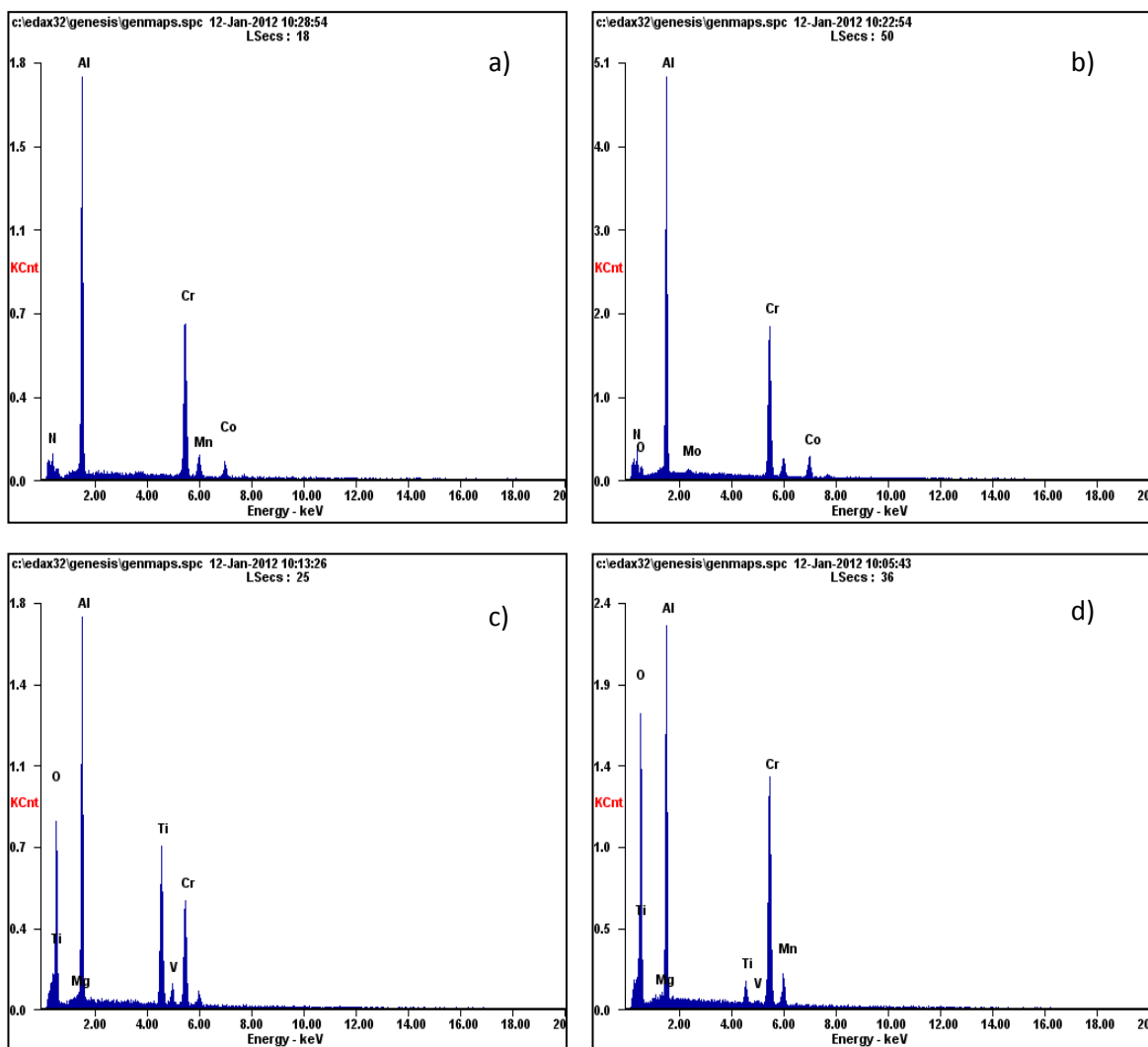


Figura 4.1. Análisis EDAX a) AlCrN b) AlTiN c) AlTiON d) AlCrON

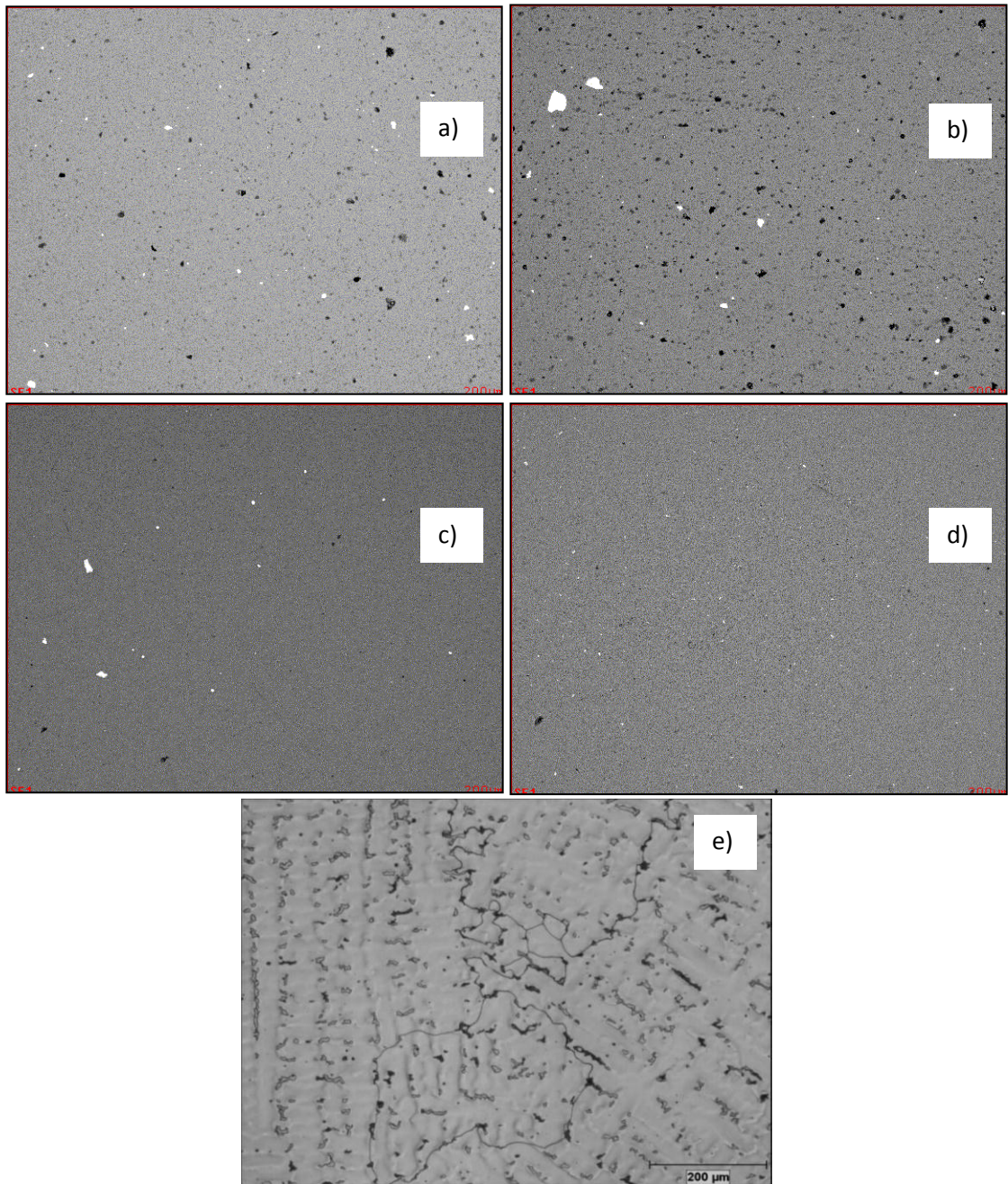


Figura 4.2. Análisis superficial a 200 μm a) AlCrN b) AlTiN c) AlTiON d) AlCrON e) Condición de colada.

En la figura 4.1 se puede observar que los recubrimientos AlCrN, AlTiON y AlCrON cumplen con el análisis químico necesario para la evaluación en este estudio, a diferencia del AlTiN que presenta ausencia de Ti y aparece como AlN. En la figura 4.2 se observa que la mejor calidad superficial la presentan los recubrimientos con oxígeno añadido, esto puede ser causado

por las condiciones de deposición junto con el tipo de estructura formada por los oxinitruros. El recubrimiento que mostro la menor calidad superficial los cual puede resultar en desprendimientos o falla severas del AlTiN en donde se puede añadir que fue el único recubrimientos que no cumplió con el estándar químico, aun así el peor la condición colada presentan la peor calidad superficial de todo el muestreo. Se detecto Co-Cr-Mo-V-Mn-Mg como elementos extra en el EDAX, los primeros tres elementos son la matriz del sustrato y los tres últimos pudieron haber aparecido por el tipo de objetivo utilizado en la técnica PVD, por ejemplo objetivos de Al-Ti-V o Al-Mg.

4.2.2 Rugosidad

Los resultados de perfilometria arrojaron los siguientes resultados, ver tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados de Ra en Co-Cr sin recubrir y recubiertos.

Muestra	(Ra) μm
Co-Cr	0.10
AlCrN®	0.12 ± 0.1
AlTiN®	0.22 ± 0.1
AlTiON®	0.11 ± 0.1
AlCrON®	0.10 ± 0.1

En donde se observa que la rugosidad es muy semejante a la del Co-Cr sin recubrir, esto debido a que la deposición se llevo acabo en muestras pulidas con alúmina de 1 μm . Se hace la comparación con cobalto sin recubrir para relacionar las propiedades del metal con los recubrimientos cerámicos [2].

4.2.3 Microdureza

Los valores de microdureza son mostrados en la tabla 4.3, en donde se observa con claridad la diferencia en dureza de la aleación y los recubrimientos.

Tabla 4.3. Valores de dureza en Vickers

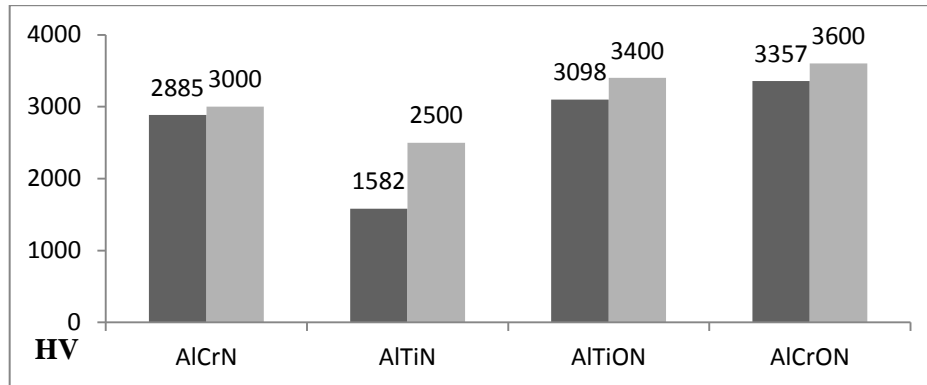
Recubrimiento	Microdureza HV _{50g}
CoCr	310HV
AlCrN®	3250HV
AlTiN®	2800HV
AlTiON®	3400HV
AlCrON®	3600HV

Los recubrimientos oxinitruados presentan mejor dureza que los nitruros, esto debido al tipo de estructura que contienen, en donde al agregar mayor cantidad de átomos en la estructura atómica del recubrimiento genera mayor tensión, lo cual está relacionado con mayores propiedades de dureza [3].

A continuación se muestra en la tabla 4.4 la comparación de los datos del proveedor y lo evaluado en este estudio.

Tabla 4.4. Resultados de microdureza y comparación con los resultados enviados por el proveedor de recubrimientos balzer®

	AlCrN	AlTiN	AlTiON	AlCrON
	3134	1560	2974	2645
	3020	1593	3473	3967
	2500	1592	2849	3430
Promedio	2885 HV	1582 HV	3098 HV	3357 HV
Proveedor	3250 HV	2800 HV	3400 HV	3600 HV



En la tabla 4.4 se puede apreciar que el AlTiN presenta la menor propiedad de dureza esto se puede ver con más claridad en la figura 4.1 en donde se observa que el análisis químico presenta que falta añadir titanio al recubrimiento y se comporta mas como un AlN comparando con otros autores [4].

4.2.4 Espesor

El espesor fue medido por medio de microscopía electrónica de barrido, dando como resultados espesores muy semejantes en todos los recubrimientos como puede verse en la tabla 4.5. El espesor más pequeño lo contiene el AlTiN, en donde el proveedor genera este recubrimiento con menor espesor debido al tiempo de deposición y las propiedades del recubrimiento.

Tabla 4.5. Valores de espesor en μm

Muestra	Espesor μm
CoCr	-
AlCrN®	10
AlTiN®	8
AlTiON®	10
AlCrON®	10

4.3 Prueba de rasgado

La prueba de rasgado se llevo a cabo bajo el estándar ASTM G171 - 03(2009) e2 en donde se obtuvieron las cargas críticas presentadas en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Valores de cargas críticas en Newton.

Muestra	Cargas criticas (N)			
	LC0 Primera grieta	LC1 Remoción del recubrimiento	LC2 Perdida por adhesión	LC3 Desprendimiento total
AlCrN®	20	30	32	40
AlTiN®	20	28	40	60
AlTiON®	20	25	35	50
AlCrON®	40	48	55	65

AlCrON presenta la mejor resistencia al rasgado seguido del AlTiN, para generar una discusión sobre estos resultados se examinó por medio de microscopía óptica y cofocal las huellas de rasgados de todos los recubrimientos, las cuales pueden observarse en la figura 4.3. En la imagen “a” de esta misma figura puede apreciarse que el desprendimiento total del recubrimientos se presenta cerca de los 40 N esto debido a la propiedad de adhesión generada por la estructura atómica del nitrurado, en la imagen “b” se puede observar que el comportamiento del recubrimiento es más plástico y permite una mayor deformación y adhesión, por lo tanto su resistencia al rasgado es mayor alrededor de 60 N, en el caso de los oxinitruros los dos presentan un desprendimiento semejante, en forma de estallamiento del recubrimiento, en donde al recibir carga tiene una fragilidad mayor este por su elevada dureza como puede observarse en la tabla 4.3 y 4.4, en donde el caso de estudio no es conveniente debido a que en una prótesis de cadera existiera microimpactos los cuales pueden causar una fragilidad en el recubrimiento y fallar como en el caso de la prueba de rasgado. Los resultados

mostrados en la tabla 4.6 establecen que la mayor resistencia al rasgado es para el oxinitruro de cromo, tampoco se observa una relacion de la oxidacion contra la resistencia a la adhesion y dureza.

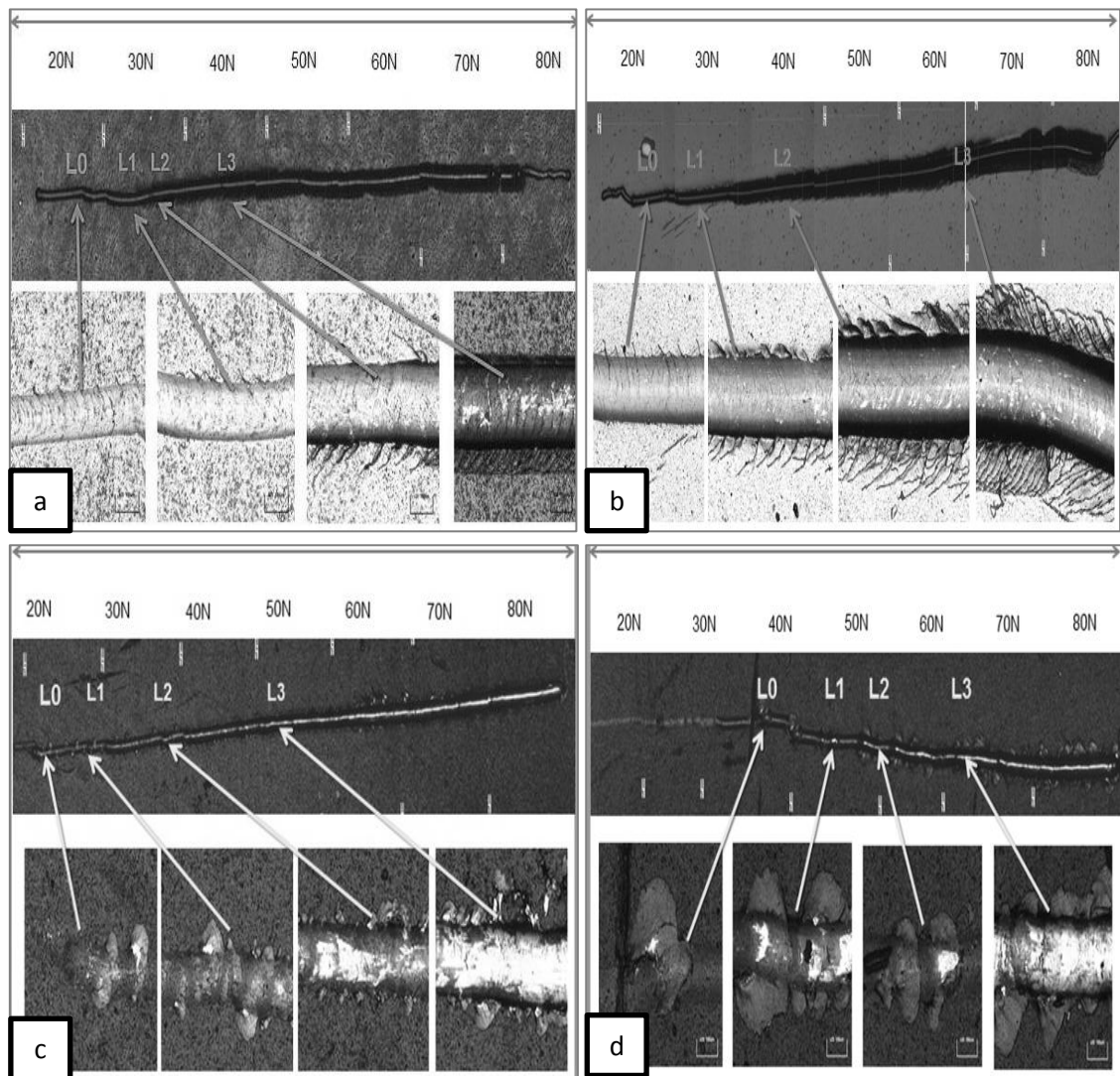


Figura 4.3. Imágenes ópticas y confocales de las líneas de rasgado mostrando la zona de puntualizando la carga crítica, a) AlCrN, b) AlTiN, c) AlTiON and d) AlCrON.

4.4 Pruebas de desgaste

Los resultados de coeficiente de fricción pueden ser vistos en la figura 4.4. Para evaluar los resultados se registraron los pesos iniciales de cada muestra y se volvió a pesar al final de las pruebas, esto para determinar la pérdida en peso y volumen del recubrimiento esto presentando en la figura 4.5.

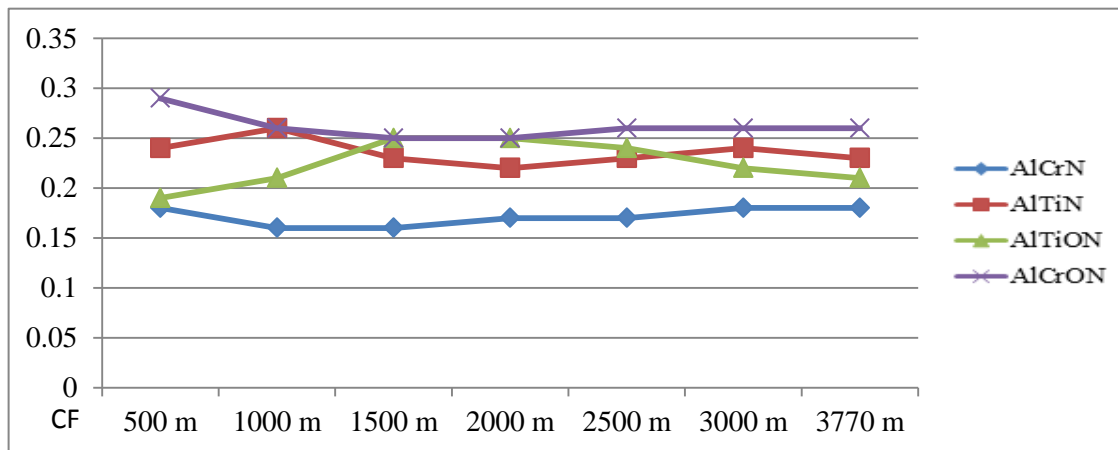
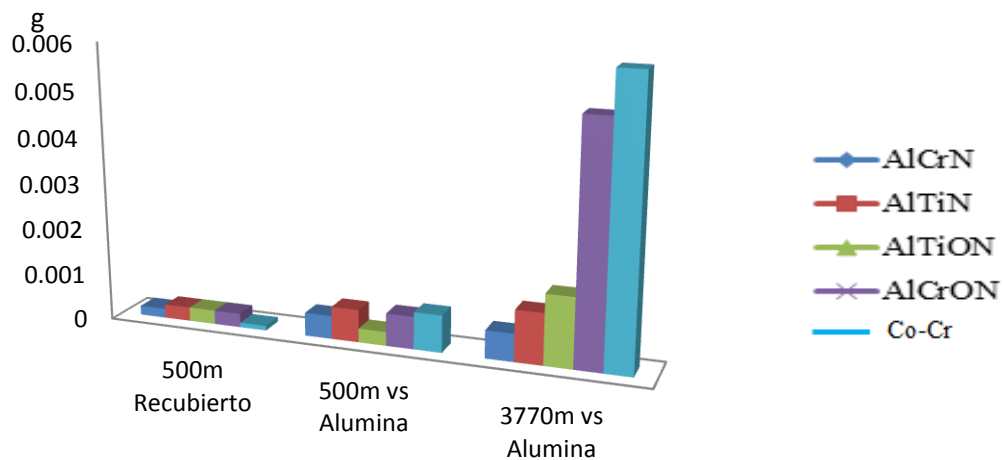


Figura 4.4. Resultados de CF en donde se observa las dos pruebas realizadas a 500 mts, y la prueba de 3770 m. reportando cada 500 mts resultados de COF, las pruebas de 500 mts con balin recubierto no fueron exitosas debido a que el desgaste lo presentaba el balin y no el recubrimiento.



a)

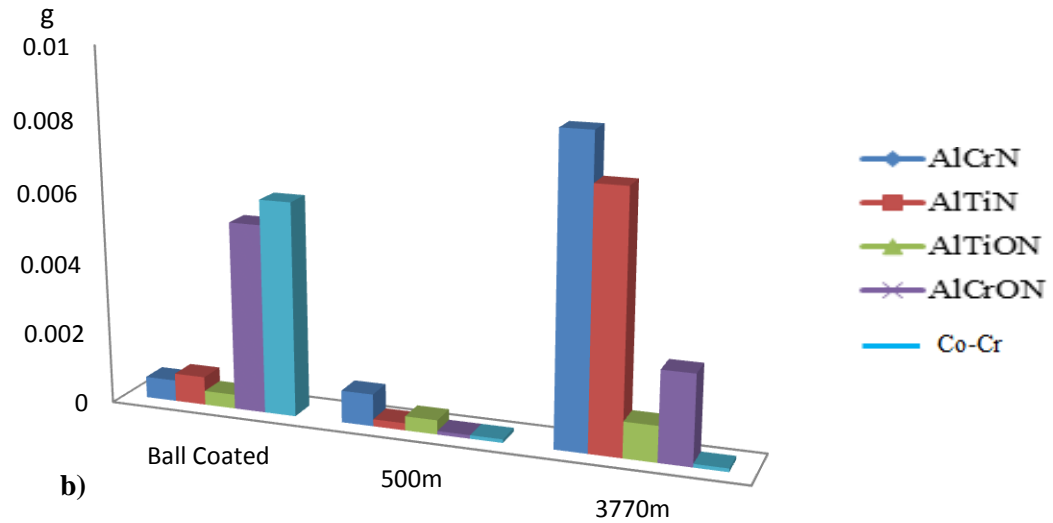


Figura 4.5. Resultados de pérdida en peso. a) Discos b) Balines.

En la figura 4.4 se puede observar que el mejor comportamiento en coeficiente de fricción lo presenta el recubrimiento AlCrN, el cual logra mantenerse en un rango de 0.15 a 0.20 en las pruebas de 3770 mts , en la figura 4.4 detalla la pruebas realizadas a 500 m hasta 3770 metros con balin de Al_2O_3 , los recubrimientos con mayor indice en tasa de desgaste los presenta los oxinitruros de cromo y titanio, una observacion importante es la propiedades de dureza, la cual no esta directamente relacionadas con la tasa de desgaste del recubrimiento, investigacion que habia generado J.L.Mo y J.Ortega investigadores de la rama de tribologia en recubirmientos duros [6-18]. La figura 4.5 ilustra la pérdida en peso, en donde el inciso “a” establece la pérdida en los discos y el inciso “b” la pérdida en los balines, en donde se comprueba el poco desgaste de las muestras y el alto desgaste de los balines en las pruebas a 500 mts con balin recubierto, esto debido a que el balin permanecia siempre en contacto con todos los puntos de la muestra lo cual genero el desgaste, motivo por el cual se decidio no tomar en cuenta esta informacion en el estudio, en otro punto importante se observa que en las pruebas a 500 mts con alumina, el balin sufrio menor desgaste que las discos, el recubrimiento con mayor coeficiente de fricción y la mayor tasa de desgaste fue el AlCrON, a comparación con la aleacion Co-Cr obtiene mejores

resultados, pero en relacion a los 4 recubrimientos de estudio presenta los indices de desgaste mas elevado, ademas en la figura 4.4 y 4.5 demuestran que el recubrimiento con menor perdida en peso y mayor resistencia al desgaste es el AlCrN, así como fue el que mas desgasto al balin de Al_2O_3 en las dos pruebas realizadas, la aleacion de cobalto sólo se uso como referencia para ver la mejoría en agregar recubrimientos en estas aleaciones. Los recubrimientos de AlTiN y AlTiON generaron resultados semejantes.

Para evaluar los mecanismos de desgaste representativo de los recubrimientos se tomaron imágenes en SEM las cuales se muestran en las figura 4.6 para las muestras realizadas a 500 mts y 4.7 para las muestras realizadas a 3770 mts.

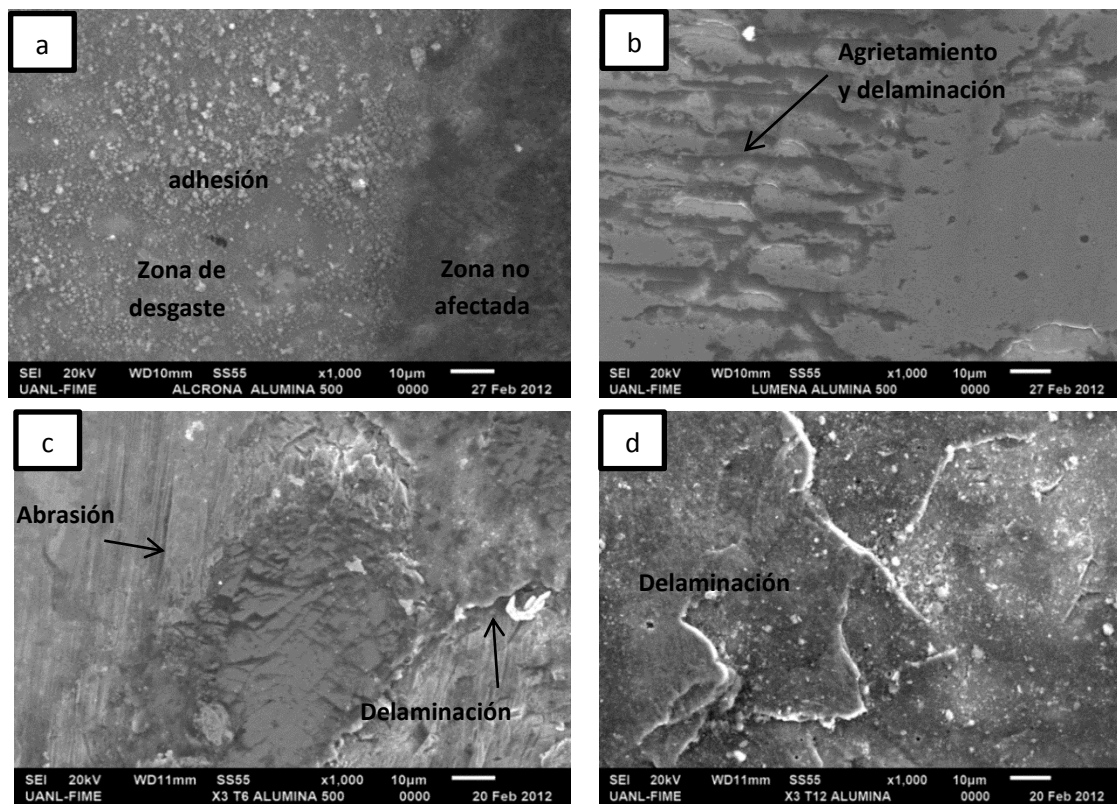


Figura 4.6. Micrografias de daños de desgaste visualizados en SEM en discos contra alumina a 500 mts a 1000x - 20 kV a) AlCrN, b) AlTiN, c) AlTiON and d) AlCrON.

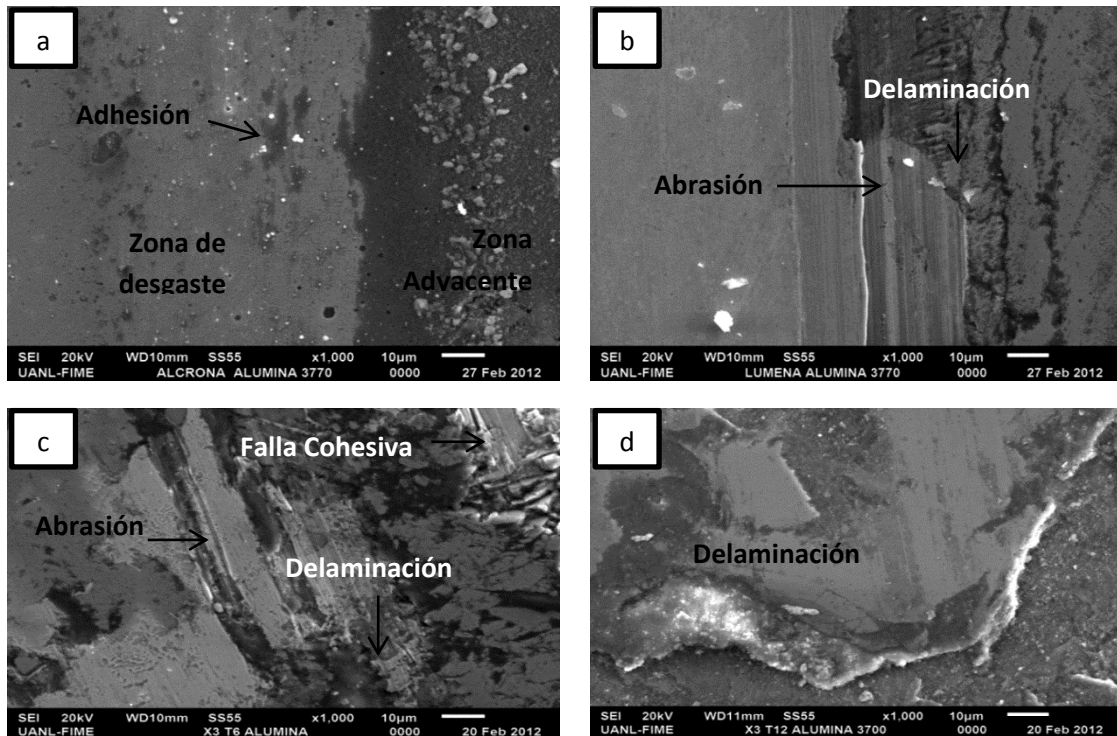


Figura 4.7. Micrografías de daños de desgaste visualizados en SEM en discos contra alumumina a 3770 mts a 1000x - 20 kV a) AICrN, b) ALTiN, c) ALTiON and d) AICrON.

En las figuras 4.6a y 4.7a se determina que el principal mecanismos de desgaste es por adhesión, también se puede notar la pérdida de masa del balín de Al_2O_3 es casi 8 veces mas en la prueba de 3770 a la prueba de 500 mts, en las figuras 4.6d y 4.7d es posible observar la fragilidad del recubrimientos de AICrON, generando una baja capacidad de deformación, mostrando una fragmentación creada por una propagación de grietas. Esta observación puede explicar la discrepancia en los resultados de desgaste y de rasgado, y demostrar que no por tener una mayor propiedad en resistencia al rasgado se tiene mejor resistencia al desgaste. Además las cargas realizadas en la prueba de rasgado, fueron aplicadas lenta y progresivamente, mientras que en las pruebas de desgaste generan un alto esfuerzo de contacto entre asperezas que llevan una alta tensión intersticial entre el recubrimiento duro y un sustrato con propiedades mas dúctiles los cual puede ser visto en las figura 4.6d y 4.7d. En las figuras 4.6b y 4.7b se presenta el daño superficial del recubrimiento ALTiN, en donde se observa que el mecanismo de degaste

dominante fue el sistema de adhesión, sin embargo esta condición también presenta un poco de abrasión a comparación con el recubrimiento AlCrN, en esta condición el balín de alúmina presento un desgaste similar al balín de la prueba de AlCrN, por otra parte el AlTiON mostro un comportamiento de resistencia al desgaste menor comparado con AlCrON, en donde el mecanismo de desgaste presentado por el AlTiON fue de abrasión y delaminación, resultado de un alto esfuerzo interfacial mencionado anteriormente.

REFERENCIAS

CAPITULO 4

- [1] Norma ASTM F75 para aleación Co-Cr; Standard Specification for Cobalt-28 Chromium-6 Molybdenum Alloy Castings and Casting Alloy for Surgical Implants (UNS R30075).
- [2] Comportamiento tribológico de una aleación Co-Cr-Mo con microestructuras modificadas por tratamientos térmicos, Bedolla Yaneth, Tesis de Maestría UANL.
- [3] Y. Birol, D. Isler. AlTiN and AlTiON-coated hot work tool steels for tooling in steel thixoforming. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20 (2010) 1022-1028.
- [4] Catalogo de recubrimientos balzer®, 2011.
- [6] J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, V. Ventura-Sobrevilla, R. Michalczewski, J. Smolik, M. Szczerek. Tribological and corrosion testing of surface engineered surgical grade CoCrMo alloy. Wear 271 (2011) 2125– 2131.
- [7] J.L. Mo, M.H. Zhu. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. Tribology International 42 (2009)1758-1764.
- [8] H.A. Jehn. Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications. Surf. Coat. Technol. 131 (2000) 433-440.

[9] H. Hasegawa, T. Suzuki. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method. *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 234-240.

[10] S. PalDey, S.C. Deevi. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review *Mater Sci. Eng.* 342 (2003) 58-79.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

En base a los resultados experimentales, se puede concluir lo siguiente:

- Todos los recubrimientos estudiados presentaron una mejor resistencia al desgaste en comparación a la aleación Co-Cr.
- La prueba realizada en los balines recubiertos, sufrieron de un desgaste severo generando resultados que no brindan información al objetivo de este estudio.
- AlCrN presentó la más alta resistencia al desgaste, con la menor resistencia a la adhesión.
- AlCrON presentó la más alta resistencia a la adhesión y una baja respuesta al desgaste, por lo tanto no existe una directa relación entre la dureza del recubrimiento y la resistencia al desgaste en las condiciones de estudio.
- Durante las pruebas de rasgado los recubrimientos AlCrON y AlTiON presentaron mejor resistencia que los no oxidados, sin embargo la oxidación no contribuyó a mejorar la respuesta tribológica.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda evaluar el recubrimiento con mayor resistencia al desgaste (AlCrN) en una prótesis en la que se hagan pruebas de simulación a ciclos elevados con cargas similares a las aplicadas en una caminata de una persona promedio, para ver el resultado en una condición de trabajo semejante y validar el objetivo de este estudio. Así como realizar pruebas de corrosión a estos recubrimientos para ver su comportamiento en medios propensos a corroerse.

LISTA DE FIGURA

	Pág.
Figura 2.1 Área de contacto de dos superficies.....	9
Figura 2.2 Cuerpo estacionario.....	10
Figura 2.3 Representación de desgaste abrasivo.....	14
Figura 2.4 Esquema Representativo del desgaste abrasivo.....	14
Figura 2.5 Esquema representativo del desgaste por fatiga.....	15
Figura 2.6 Esquema representativo del desgaste por corrosión.....	16
Figura 2.7 Tribómetros con geometría simplificados a) Pin on disc b) Pin on play	17
Figura 2.8 a) Maquina de desgaste T11 con configuración	
Pin on disc b)Pin on disc c)Bol on disc.....	17
Figura 2.9 a) Par tribológico Pin on Play b) Maquina recíproca de desgaste...	18
Figura 2.10 Simulación de cadera.....	19
Figura 2.11 Diagrama de equilibrio de fase de hierro-nitrógeno.....	21
Figura 2.12 Esquema de estructura superficial de nitrurado.....	23
Figura 2.13 Diagrama esquemático de una cámara de vacío para proceso de nitruración.	26
Figura 2.14 Diferentes técnicas de proceso PVD.....	28
Figura 2.15 Esquema representativo del proceso de evaporación en vacío.....	30
Figura 2.16 Fundamentos de un sistema de recubrimiento.....	32
Figura 2.17 Representación esquemático de la estructura	
de diferentes tipos de recubrimiento.....	35

Figura 3.1 Desarrollo experimental.....	38
Figura 3.2 Diseño de barras para discos.....	39
Figura 3.3 Hornos de inducción.....	39
Figura 3.4 Pre-calentamiento de válvulas cerámicas.....	40
Figura 3.5 Discos para preparación para pruebas tribológicas.....	41
Figura 3.6 Compañía Oerlikon Balzer.....	41
Figura 3.7 Microbrometro.....	42
Figura 3.8 Representación de línea de penetración generada por Scratch Test...	43
Figura 3.9 Maquina tipo Pin on disc.....	44
Figura 4.1 Análisis EDAX a) AlCrN b) AlTiN c) AlTiON d) Alcron.....	49
Figura 4.2 Análisis superficial a 200 Nm	
a) AlCrN b) AlTiN c) AlTiON d) Alcron e) Condición colada.....	50
Figura 4.3 Imágenes ópticas y con focales de las líneas de rasgado.....	55
Figura 4.4 Resultados de CF en donde se observa las dos pruebas realizadas	
a 500 mts y la prueba de 3370 mts.....	56
Figura 4.5 Resultados de la pérdida de peso a) discos b) balines.....	57
Figura 4.6 Micro fibras de daños de desgaste visualizado en SEM	
en discos de alúmina	
a 500 mts. a 100x – 20KN.....	58
Figura 4.7 Micro fibras de daños de desgaste visualizado en SEM	
en discos de alúmina a 3770 mts. a 100x – 20KN.....	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1 Especificación química (% en peso) de la aleación ASTM F75-2007 (Cobalto-Cromo-Molibdeno).....	7
Tabla 2.2 Tolerancia máxima en las especificaciones químicas del producto final.....	7
Tabla 2.3 Propiedades mecánicas para aleación ASTM F75-2007 en condición colada...	8
Tabla 2.4 Coeficientes de fricción para materiales en contacto seco en presencia de aire...	12
Tabla 2.7 Carburos, nitruros, óxidos y boruros empleados para mejorar la resistencia al desgaste y la corrosión.....	34
Tabla 3.1. Pares evaluados en resistencia al desga.....	38
Tabla 4.1. Análisis químico de una aleación Co-Cr ASTM-F75-2007.....	48
Tabla 4.2. Resultados de Ra en Co-Cr sin recubrir y recubiertos.....	51
Tabla 4.3. Valores de dureza en Vickers.....	52
Tabla 4.4. Resultados de microdureza.....	52
Tabla 4.5. Valores de espesor en μm	53
Tabla 4.6. Valores de cargas críticas en Newton.....	54

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ec.2.1 Fuerza de fricción.....	9
Ec.2.2 Fricción estática.....	10
Ec.2.3 Primera ley de la fricción.....	12

ANEXO 1

COEFICIENTES DE FRICCIÓN

A continuación se muestra los coeficientes para las pruebas a) 500 mts y b) 3770 mts.

Distancia	AlCrN		AlTiN		AlTiON		AlCrON	
	a)							
Pin	AlCrN	Al ₂ O ₃	AlTiN	Al ₂ O ₃	AlTiON	Al ₂ O ₃	AlCrON	Al ₂ O ₃
100 m	0.20	0.17	0.23	0.18	0.25	0.29	0.23	0.18
200 m	0.22	0.20	0.22	0.18	0.25	0.30	0.23	0.15
300 m	0.20	0.18	0.19	0.19	0.25	0.30	0.23	0.16
400 m	0.22	0.20	0.18	0.19	0.26	0.30	0.23	0.18
500 m	0.21	0.21	0.18	0.21	0.26	0.30	0.23	0.18
Promedio	0.21	0.19	0.21	0.19	0.25	0.30	0.23	0.17

Distancia b)	AlCrN	AlTiN	AlTiON	AlCrON
Pin	Alúmina			
500 m	0.18	0.24	0.19	0.29
1000 m	0.16	0.26	0.21	0.26
1500 m	0.16	0.23	0.25	0.25
2000 m	0.17	0.22	0.25	0.25
2500 m	0.17	0.23	0.24	0.26
3000 m	0.18	0.24	0.22	0.26
3770 m	0.18	0.23	0.21	0.26
Promedio	0.17	0.24	0.22	0.26