



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Comportamiento corrosivo y tribocorrosivo en
medio biológico de aceros inoxidable libres
de níquel y manganeso para la fabricación de
prótesis**

Autor:

Labajos Gutiérrez, Ricardo

Tutor:

García Cabezón, Ana Cristina

Blanco Val, Yolanda

Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Valladolid, Abril 2017.



AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar agradecer, a mis tutoras Cristina García Cabezón y Yolanda Blanco Val, la profesionalidad, la colaboración y el apoyo constante que me han prestado sin los que no hubiese sido posible la realización de este trabajo, por supuesto, también al técnico del laboratorio José Gómez por su disposición y ayuda ofrecida en todo momento, así como al departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica en su totalidad, gracias por darme la oportunidad de haber podido dedicar mi trabajo fin de grado aportando un pequeño grano de arena a un tema tan necesario y gratificante como lo es el campo de la investigación en ingeniería biomédica.

En segundo lugar, a todos aquellos profesores y compañeros que a lo largo de la carrera me han permitido crecer tanto a nivel profesional como personal ayudándome a llegar hasta esta meta.

Finalmente, cómo no, me gustaría agradecer a mi familia y amigos su apoyo incondicional y ánimo a lo largo de esta etapa de mi vida.

A todos, gracias.

Ricardo, abril de 2017.





RESUMEN

El presente trabajo pretende caracterizar los aceros inoxidables austeníticos pulvimetalúrgicos libres de níquel y con bajo y nulo contenido en manganeso obtenidos en anteriores investigaciones para su uso como biomateriales. Para cumplir este objetivo se analiza su comportamiento en servicio, esto es, frente a procesos de corrosión y tribocorrosión en medio biológico, comparando este comportamiento con el del acero AISI 316-L que será tomado como referencia. El objetivo principal es el de esclarecer la viabilidad y posibilidades que tienen estos materiales para su aplicación como prótesis médicas, pudiéndose evitar así los problemas de alergias que usualmente tienen los aceros convencionales.

PALABRAS CLAVE

Acero inoxidable, pulvimetalurgia, prótesis médicas, corrosión, tribocorrosión.

ABSTRACT

The present work aims to characterize nickel - free and low and free - content manganese obtained by powder metallurgy austenitic stainless steels in previous research for use as biomaterials. In order to fulfill this objective, it is analyzed its corrosion and tribocorrosion behaviour in biological medium, comparing this behavior with the AISI 316-L SS that was taken as reference. The main objective is to clarify the feasibility and possibilities of these materials for their application as medical prostheses, thus avoiding the problems of allergies that conventional steels usually have.

KEY WORDS

Stainless steel, powder metallurgy, medical prostheses, corrosion, tribocorrosion.





ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.	17
1.1. ENUNCIADO DEL PROYECTO.	17
1.2. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.	17
1.3. OBJETIVOS.....	18
1.4. PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.....	19
2. ACEROS INOXIDABLES.	23
2.1. INTRODUCCIÓN.....	23
2.2. HISTORIA.	24
2.3. ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES.	28
2.4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.....	36
2.5. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PULVIMETALÚRGICOS.	39
3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA.	45
3.1. INTRODUCCIÓN.....	45
3.2. ETAPAS DEL PROCESO DE PULVUMETALURGIA.	48
3.2.1. <i>MANUFACTURA DE LOS POLVOS.</i>	48
3.2.1.1. Proceso de aleación mecánica.	57
3.2.2. <i>DOSIFICACIÓN Y MEZCLA.</i>	58
3.2.3. <i>COMPACTACIÓN.</i>	59
3.2.3.1. Técnicas de compactación de polvos.....	61
3.2.3.2. Propiedades de los compactos en verde.	66
3.2.4. <i>SINTERIZACIÓN.</i>	68
3.2.5. <i>TRATAMIENTOS TÉRMICOS.</i>	72
3.2.6. <i>OPERACIONES DE ACABADO.</i>	73



3.3. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS PULVIMETALÚRGICOS.....	74
3.4. PRODUCTOS SINTERIZADOS.....	75
3.5. VENTAJAS E INCONVENIENTES.....	77
3.6. PROCESO PULVIMETALÚRGICO PARA LOS ACEROS INOXIDABLES.....	79
3.6.1. FABRICACIÓN DEL POLVO DE ACERO INOXIDABLE.....	80
3.6.2. SINTERIZACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.....	81
4. BIOMATERIALES.....	87
4.1. INTRODUCCIÓN.....	87
4.2. BIOCOMPATIBILIDAD.....	90
4.3. METALES COMO MATERIALES DE USO BIOMÉDICO.....	92
4.3.1. ACERO INOXIDABLE COMO MATERIAL BIOMÉDICO.....	93
4.3.2. PROBLEMAS QUE PLANTEAN LOS BIOMATERIALES METÁLICOS.....	96
4.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS BIOMATERIALES METÁLICOS.....	99
5. FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN.....	103
5.1. FENÓMENO DE CORROSIÓN.....	103
5.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN.....	106
5.3. CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.....	111
6. FUNDAMENTOS DE TRIBOCORROSIÓN.....	117
6.1. FENÓMENO DE TRIBOCORROSIÓN.....	117
6.2. TRIBOCORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES.....	119
7. DESARROLLO DE LA FASE EXPERIMENTAL.....	123
7.1. OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA.....	123
7.1.1. CÁLCULO DE LOS MATERIALES ALEANTES.....	123
7.1.2. FASE DE ALEACIÓN MECÁNICA.....	125
7.1.3. PROCESO DE PRESINTERIZADO.....	127
7.1.4. PROCESO DE COMPACTADO.....	129



7.1.5. PROCESO DE SINTERIZADO.....	131
7.1.6. TRATAMIENTO TÉRMICO POSTERIOR.....	133
7.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS.....	134
7.2.1. CORTE DE LAS PROBETAS.	135
7.2.2. EMPASTILLADO.....	136
7.2.3. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE.	137
7.2.4. MEDIDA DE LA POROSIDAD Y MICROSCOPÍA EN CALIDAD DE PULIDO.....	139
7.2.5. MICROSCOPÍA TRAS ATAQUE QUÍMICO Y ELECTROQUÍMICO.....	140
7.2.5.1. Ataque con reactivo de Beraha.....	140
7.2.5.2. Ataque con reactivo de Vilella.	141
7.2.5.3. Ataque con reactivo de Fry.	141
7.2.5.4. Ataque electroquímico con oxálico.....	142
7.2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	142
7.2.7. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	143
7.2.8. MICROANÁLISIS POR Sonda DE ELECTRONES (EDS).	143
7.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.	144
7.3.1. ANÁLISIS DE MICRODUREZA.....	144
7.3.2. ANÁLISIS DE MACRODUREZA.	146
7.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN.....	147
7.4.1. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	148
7.4.1.1. Introducción.....	148
7.4.1.2. Descripción del ensayo.....	148
7.4.2. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).	152
7.4.2.1. Introducción.....	152
7.4.2.2. Descripción del ensayo.....	158
7.4.3. ENSAYO DE IMPEDANCIAS (EIS).....	159



7.4.3.1. Introducción.....	159
7.4.3.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.....	161
7.4.3.3. Ventajas y limitaciones de la técnica EIS.....	163
7.4.3.4. Desarrollo del proceso experimental.....	165
7.4.4. ENSAYO DE INMERSIÓN DURANTE 12 DÍAS.....	166
7.4.4.1. Ensayo de pérdida en peso tras la inmersión de 12 días.....	168
7.5. ENSAYOS TRIBOLÓGICOS.....	168
7.5.1. ENSAYO CIRCULAR (PIN-ON-DISK).....	173
7.6. ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN.....	175
7.6.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y DE LA TÉCNICA EMPLEADA.....	175
7.6.2. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	179
7.6.3. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).....	182
7.6.4. ENSAYO A POTENCIAL CONSTANTE (PC).....	184
7.6.5. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) TRAS 12 DÍAS DE INMERSIÓN.	186
8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	189
8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.....	189
8.1.1. POLVOS BASE.....	189
8.1.2. POLVOS DE ACERO ALEADO.....	190
8.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	192
8.2.1. PROBETAS DE TIPO TEMPLE.....	192
8.2.1.1. Acero con 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.....	192
8.2.1.2. Acero con 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.....	196
8.2.1.3. Acero con 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.....	197
8.2.1.4. Acero con 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.....	198
8.2.2. PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.....	199



8.2.2.1. Acero con 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.	199
8.2.2.2. Acero con 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	199
8.2.2.3. Acero con 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	200
8.2.2.4. Acero con 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	201
8.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.	202
8.3.1. ANÁLISIS DE ACEROS CON EL 8% DE MANGANESO.	203
8.3.2. ANÁLISIS DE ACEROS CON 4% Y CON 0% DE MANGANESO.	205
8.4. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.	206
8.4.1. MÉTODO PIN ON DISK.	206
8.5. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.	207
8.5.1. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).	208
8.5.1.1. Acero de referencia AISI 316L.	208
8.5.1.2. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.	210
8.5.1.3. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	211
8.5.1.4. Acero con 0% de Ni, 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	212
8.5.1.5. Acero con 0% de Ni, 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	213
8.5.1.6. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple.	214
8.5.1.7. Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado.	215
8.5.1.8. Conclusiones.	216
8.5.2. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).	216
8.5.2.1. Acero de referencia AISI 316L.	217
8.5.2.2. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.	218
8.5.2.3. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	219
8.5.2.4. Acero con 0% de Ni, 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	220
8.5.2.5. Acero con 0% de Ni, 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.	221
8.5.2.6. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple.	222



8.5.2.7. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de solubilizado.	223
8.5.2.8. Resultados del análisis de Tafel.....	224
8.5.3. ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).....	226
8.5.3.1. Análisis gráfico de los resultados EIS.....	226
8.5.3.2. Análisis de resultados mediante circuitos equivalentes.	247
8.6. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN.....	255
8.6.1. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP).....	256
8.6.1.1. Curvas de potencial a circuito abierto.	256
8.6.1.2. Curvas del coeficiente de fricción.	267
8.6.1.3. Pérdida en peso.....	273
8.6.1.4. Volumen desgastado.....	274
8.6.2. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A POTENCIAL CONSTANTE DE 0V (PC).	275
8.6.2.1. Curvas de potencial a 0V.....	276
8.6.2.2. Curvas del coeficiente de fricción.	284
8.6.2.3. Pérdida en peso.....	290
8.6.2.4. Volumen desgastado.....	292
8.6.3. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).....	293
8.6.3.1. Curvas de polarización anódica con carga.	294
8.6.3.2. Curvas del coeficiente de fricción.	301
8.6.3.3. Curvas de polarización anódica junto al coeficiente de fricción.....	308
8.6.3.4. Pérdida en peso.....	313
8.6.3.5. Volumen desgastado.....	314
8.7. RESULTADOS DEL ENSAYO DE INMERSIÓN DURANTE 12 DÍAS.....	316
8.7.1. ENSAYO DE PÉRDIDA EN PESO.....	316
8.7.2. ENSAYO DE CORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO.	317



8.7.3. ENSAYO DE CORROSIÓN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).	319
8.7.4. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP) TRAS 12 DÍAS DE INMERSIÓN.	332
8.7.4.1. Curvas de potencial a circuito abierto (OCP) tras 12 días sumergidas.	332
8.7.4.2. Curvas del coeficiente de fricción.	337
8.7.4.3. Pérdida en peso.	338
8.7.4.4. Volumen desgastado.	339
9. CONCLUSIONES.	343
10. EQUIPOS UTILIZADOS.	349
11. BIBLIOGRAFÍA.	353





1. Introducción



1. INTRODUCCIÓN.

1.1. ENUNCIADO DEL PROYECTO.

Comportamiento corrosivo y tribocorrosivo en medio biológico de aceros inoxidables libres de níquel y de manganeso para la fabricación de prótesis.

1.2. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO.

En los últimos años existe un interés creciente por la utilización de materiales de acero inoxidable para la fabricación de elementos de fricción de implantes médicos. Una de las cuestiones fundamentales además de la biocompatibilidad y de las cuestiones de resistencia mecánica es el comportamiento corrosivo y tribocorrosivo de los mismos; ya que en contacto con el cuerpo humano están sometidos a la acción simultánea de un medio corrosivo y desgaste. El análisis a largo plazo de estos elementos indica que la mayoría de los fallos en servicio están relacionados con el efecto sinérgico de la corrosión-desgaste.

Entre los diferentes candidatos para la fabricación de implantes se encuentran los aceros inoxidables que cuentan con ventajas económicas y técnicas frente a las aleaciones de titanio y cobalto que aconsejan el estudio de su comportamiento en servicio, también, recientemente están comenzando a emplearse biopolímeros que permiten su fabricación "in situ". Usualmente los aceros inoxidables seleccionados para estas aplicaciones han sido aceros conformados por deformación plástica sin embargo el conformado por pulvimetalurgia puede dar materiales porosos con buenas características autolubricantes.

Los componentes pulvimetalúrgicos de aceros inoxidables, contemplados como productos de un gran valor añadido debido a la combinación de propiedades y características que presentan, son especialmente útiles en sectores de potencial desarrollo como la industria química de implantes. En este último campo centraremos el interés del proyecto.

De entre todos los aceros inoxidable, los inoxidable martensíticos, los austeníticos, los ferríticos, los dúplex y los endurecibles por precipitación (categoría que puede ser a su vez perteneciente a cualquiera de las otras familias), nos limitamos a trabajar con los aceros austeníticos debido a que son los únicos que no presentan magnetismo, requisito obligatorio para su función como biomaterial.

La fabricación de este tipo de acero por técnicas convencionales es costosa en piezas de geometría compleja, mientras que el conformado pulvimetalúrgico, utilizando atmósferas de sinterización ricas en nitrógeno, es una técnica que puede resultar simple y viable económicamente, además, la presencia de poros facilita la integración ósea y las características mecánicas son más próximas a las del material a sustituir. Por otra parte, el nitrógeno en los aceros pulvimetalúrgicos puede mejorar el comportamiento corrosivo, tribológico y tribocorrosivo gracias a su puesta en solución sólida como a la precipitación de fases secundarias, fenómenos que deben ser considerados.

El conformado pulvimetalúrgico convencional permite fabricar implantes porosos autolubricados imposibles de obtener mediante otras técnicas de conformado. La porosidad se ha visto que tiene un efecto negativo en el comportamiento corrosivo del acero, sin embargo, actúa de modo beneficioso en lo que respecta a la resistencia al desgaste con lo que el proyecto pretende poner de manifiesto la influencia de la porosidad cuando se combinan simultáneamente corrosión y desgaste.

Para conocer el comportamiento corrosivo y tribocorrosivo de los materiales en estudio se pretenden realizar diferentes tipos de ensayos electroquímicos en medios fisiológicos que simulen las condiciones típicas de los fluidos con los que suelen estar en contacto los implantes médicos.

1.3. OBJETIVOS.

El presente estudio trata de caracterizar los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos libres de níquel y con bajo y nulo contenido en manganeso obtenidos en anteriores investigaciones del departamento y analizar su comportamiento en servicio, esto es, realizarles diferentes ensayos de corrosión y tribocorrosión comparándolos con los resultados que se obtengan para el acero AISI 316-L que será

tomado como referencia. El objetivo principal es el de esclarecer la viabilidad y posibilidades que tienen estos materiales para su aplicación como prótesis médicas.

1.4. PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.

1ª ETAPA: Definir material de trabajo.

En primer lugar, habrá que definir los aceros pulvimetalúrgicos con los que se va a trabajar, sus condiciones de sinterizado (atmósfera, presión y tiempo de compactación), así como su composición química.

2ª ETAPA: Preparación de las probetas para los ensayos.

Primeramente y para una mejor manipulación de las probetas habrá que cortar pequeños pedazos de ellas y empastillarlos en caliente con metacrilato. Después se procede a la preparación metalográfica de las probetas para poder realizar sobre ellas los diferentes tipos de ensayos a los que estarán sometidas.

3ª ETAPA: Ensayos a realizar en los aceros.

De lo que se trata en esta etapa es primeramente estudiar la caracterización de los polvos (base y aleados), la caracterización microestructural y la caracterización mecánica (micro y macrodureza) de las probetas, para posteriormente investigar mediante diferentes tipos de ensayos el comportamiento del material en diferentes condiciones de trabajo que servirán para ver el comportamiento de dichas probetas frente al proceso de corrosión y a los procesos combinados de corrosión y desgaste.

Para ello, se someterán a los materiales a los siguientes ensayos:

- Ensayos de corrosión en medio biológico: ensayo a circuito abierto (OCP), ensayo de polarización anódica (PA) y ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

- Ensayos de tribocorrosión en medio biológico: ensayo a circuito abierto (OCP), ensayo a potencial constante de 0V (PC) y ensayos de polarización anódica (PA).
- Evolución con el tiempo: ensayo de la pérdida en peso originada en algunos ensayos de corrosión y tribocorrosión, ensayo de inmersión, ensayo de corrosión a OCP y EIS tras el ensayo de inmersión y ensayo de tribocorrosión a OCP tras el ensayo de inmersión.

Para las diferentes metodologías, se ha empleado como medio de ensayo PBS (Phosphate Buffer Saline), de PH=7, que se trata de un medio fisiológico y neutro que simula las condiciones de los fluidos sinoviales.

4ª ETAPA: Resultados.

Recogida de los resultados obtenidos en los ensayos y análisis de los mismos. Estudio de la influencia de las distintas variables que intervienen. Análisis de los resultados en función de las diferentes composiciones de los aceros y de la correlación de resultados entre los distintos ensayos de corrosión y tribocorrosión.

5ª ETAPA: Conclusiones.

Enunciado de las diferentes conclusiones a partir del estudio de los resultados obtenidos.



2. Aceros inoxidables



2. ACEROS INOXIDABLES.

2.1. INTRODUCCIÓN.

En este apartado trataremos de dar una base para el conocimiento del material objeto de estudio, es decir, un acero inoxidable austenítico. Detallando las principales características y propiedades que poseen. En primer lugar, trataremos los aceros inoxidables de manera general y después nos centraremos en los tipos concretos que existen y que nos interesan.

Un acero inoxidable consiste en una aleación de hierro y carbono que debe contener como mínimo un 10,5% de cromo. Es posible encontrar además de éste otros aleantes que le confieran otras propiedades, principalmente serán el níquel y el molibdeno. [75]

El hecho de añadir cromo a la aleación permite que al entrar este en contacto con el oxígeno, gracias a su gran afinidad, forme una película pasiva que evitará la corrosión del hierro. Dicha capa pasiva tiene un espesor muy fino, además de ser dura, continua, adherente y estable, lo cual no impide que pueda verse corrompida mediante otros mecanismos al verse atacado por diferentes medios. [76]

Podemos distinguir cinco grupos básicos de aceros inoxidables en función de la estructura metalúrgica que presenten.

Los austeníticos (series 200 y 300) se componen básicamente de cromo, níquel y manganeso a parte del carbono y el hierro. Cabe destacar sus propiedades no magnéticas y de resistencia a la corrosión y al desgaste, pero son susceptibles a procesos de corrosión localizada: corrosión intergranular, bajo tensión, por picaduras, etc. Se tratan de los aceros más dúctiles de todos, son tenaces, blandos y deformables. Además, pueden ser endurecidos mediante trabajo en frío. Todas estas cualidades son las que lo convierten en el material más adecuado para el empleo como biomaterial.

Los ferríticos (serie 400) contienen únicamente cromo y como se puede deducir de su designación, su estructura está formada básicamente por ferrita, la cual le confiere propiedades magnéticas. También presentan resistencia a la corrosión y una buena

ductilidad, aunque menor que la de los austeníticos. No pueden ser sometidos a tratamientos térmicos, endureciéndose mediante trabajo en frío y solo en caso de que posean un alto contenido en carbono pueden endurecerse mediante tratamientos térmicos provocando la aparición de martensita, pasando a denominarse aceros inoxidables martensíticos (series 400 y 500).

Los aceros martensíticos no suelen contener níquel y su contenido en cromo puede llegar a rondar el 18%, se tratan de aceros magnéticos y presentan elevada resistencia, dureza y resistencia a la fatiga, buena ductilidad y una resistencia moderada a corrosión.

Los denominados aceros dúplex presentan estructura tanto ferrítica como austenítica, de forma que se ven mejoradas las propiedades resistentes tanto a corrosión como a la corrosión bajo tensión.

Por último, encontramos los aceros endurecidos por precipitación, que además del cromo y níquel, contienen cobre, aluminio, titanio o molibdeno. Presentan buena ductilidad y resistencia a la corrosión y a altas temperaturas. [9]

2.2. HISTORIA.

Los primeros trabajos realizados para la fabricación de los aceros al carbono y aceros inoxidables datan del siglo XIX. Ya en aquellos días se sabía que el acero aleado con ciertos metales, como el cobre y el níquel resistía mejor a la oxidación que el hierro ordinario. En 1865 ya se hacían, aunque en cantidades muy limitadas, aceros con 25 y 35% de níquel que resistían muy bien la acción de la humedad del aire y, en general, del ambiente; pero se trataba de fabricaciones en muy pequeña escala que nunca se continuaron. En esa época no se llegó a estudiar ni a conocer bien esta clase de aceros. En 1872 Woods y Clark fabricaron aceros con 5% de cromo que tenían también mayor resistencia a la corrosión que los aceros ordinarios de esa época.

Posteriormente en 1892 Hadfield, en Sheffield, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo y dio a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión. En 1904-1910, Leon Guillet y Albert M.

Portevin realizaron en Francia numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos de muchos de ellos. Llegaron a fabricar aceros muy similares a los típicos aceros inoxidable que se usan en la actualidad, pero hasta entonces nunca le dieron especial atención a la protección contra la corrosión de estos materiales.

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidables aconteció en los albores de la primera guerra mundial. En forma independiente y casi simultánea, en Inglaterra y en Alemania se descubrieron los aceros inoxidables tal como los conocemos ahora. El metalúrgico inglés Harry Brearly investigando cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, encontró que, agregando cromo a los aceros de bajo carbono, obtenía aceros resistentes a las manchas (stainless) o resistentes a la oxidación. Los doctores Strauss y Maurer, de Alemania, patentaron en 1912 dos grupos de aceros inoxidables al cromo-níquel de bajo contenido de carbono; uno de éstos, con la denominación 18-8, ha sido utilizado desde entonces en numerosas aplicaciones.

Las propiedades y composiciones de los aceros inoxidables se mantuvieron en secreto por los países beligerantes mientras duró la primera guerra mundial. Posteriormente, a partir de las pocas aleaciones experimentadas en 1920 y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidables ha crecido en forma impresionante. En la actualidad se cuenta con un gran número de tipos y grados de acero inoxidable en diversas presentaciones, y con una gran variedad de acabados, dimensiones, tratamientos, etc.

Como todos los tipos de aceros, el acero inoxidable no es un material simple sino una aleación. Lo que tienen en común todos los aceros es que el principal componente (elemento que forma la aleación) es el hierro, al que se añade una pequeña cantidad de carbono. El acero inoxidable fue inventado a principios del siglo XX cuando se descubrió que una pequeña cantidad de cromo (habitualmente un mínimo de 11%) añadido al acero común, le daba un aspecto brillante y lo hacía altamente resistente a la suciedad y a la oxidación. Esta resistencia a la oxidación, denominada «resistencia a la corrosión», es lo que hace al acero inoxidable diferente de otros tipos de acero. [1]

El acero inoxidable es un material sólido y no un revestimiento especial aplicado al acero común para darle características "inoxidables". Aceros comunes, e incluso otros metales, son a menudo cubiertos o "bañados" con metales blancos como el cromo, níquel o zinc para proteger sus superficies o darles otras características superficiales. Mientras que estos baños tienen sus propias ventajas y son muy utilizados, el peligro radica en que la capa puede ser dañada o deteriorarse de algún modo, lo que anularía su efecto protector. La apariencia del acero inoxidable puede, sin embargo, variar y dependerá en la manera que esté fabricado y en su acabado superficial. [2]

Su resistencia a la corrosión es lo que da al acero inoxidable su nombre. Sin embargo, justo después de su descubrimiento se apreció que el material tenía otras muchas valiosas propiedades que lo hacen idóneo para una amplia gama de usos diversos. Las posibles aplicaciones del acero inoxidable son casi ilimitadas, hecho que puede comprobarse con tan solo unos ejemplos:

- En el hogar: cubertería y menaje, fregaderos, sartenes y baterías de cocina, hornos y barbacoas, equipamiento de jardín y mobiliario.
- En la ciudad: paradas de autobús, cabinas telefónicas y resto de mobiliario urbano, fachadas de edificios, ascensores y escaleras, vagones de metro e infraestructuras de las estaciones.
- En la industria: equipamiento para la fabricación de productos alimentarios y farmacéuticos, plantas para el tratamiento de aguas potables y residuales, plantas químicas y petroquímicas, componentes para la automoción y aeronáutica, depósitos de combustible y productos químicos. [4]

Los aceros inoxidables que contienen solamente cromo se llaman ferríticos, ya que tienen una estructura metalográfica formada básicamente por ferrita. Son magnéticos y se distinguen porque son atraídos por un imán. Con porcentajes de carbono inferiores al 0,1%, estos aceros no son endurecibles por tratamiento térmico. En cambio, aceros entre 0,1% y 1% en carbono sí son templeables y se llaman aceros inoxidables "martensíticos", por tener martensita en su estructura metalográfica, son aceros donde además de la resistencia a la corrosión se requiere un buen comportamiento mecánico. Son también magnéticos. [6]

Los aceros inoxidable que contienen más de un 7% de níquel se llaman austeníticos, ya que tienen una estructura formada básicamente por austenita a temperatura ambiente (el níquel es un elemento "gammágeno" que estabiliza el campo de la austenita). No son magnéticos.

Los aceros inoxidable austeníticos se pueden endurecer por deformación, pasando su estructura metalográfica a contener pequeñas cantidades de martensita inducida por deformación. Se convierten en parcialmente magnéticos, lo que en algunos casos dificulta el trabajo en los artefactos eléctricos.

También existen los aceros dúplex ($20% < Cr < 30%$), ($5% < Ni < 8%$), ($C < 0,03%$), no endurecibles por tratamientos térmicos, muy resistentes a la corrosión por picaduras y buen comportamiento bajo tensión. Estructura de ferrita y austenita.

A todos los aceros inoxidable se les puede añadir un pequeño porcentaje de molibdeno, para mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras en medios con cloruros. [8]

A continuación, se presentan las distintas aleaciones de acero inoxidable que se comercializan:

- Acero inoxidable extrasuave: contiene un 13% de Cr y un 0,15% de C. Se utiliza en la fabricación de elementos de máquinas, álabes de turbinas, válvulas, etc. Tiene una resistencia mecánica de 80kg/mm^2 y una dureza de 175-205HB.
- Acero inoxidable 16Cr-2Ni: tiene 0,20% de C, 16% de Cr y 2% de Ni; resistencia mecánica de 95kg/mm^2 y una dureza de 275-300HB. Se suelda con dificultad, y se utiliza para la construcción de álabes de turbinas, ejes de bombas, utensilios de cocina, cuchillería, etc.
- Acero inoxidable al cromo-níquel 18-8: tiene un 0,18% de C, un 18% de Cr y un 8% de Ni. Tiene una resistencia mecánica de 60kg/mm^2 y una dureza de 175-200HB. Es un acero inoxidable muy utilizado porque resiste bien el calor hasta 400°C .

- Acero inoxidable al Cr-Mn: tiene un 0,14% de C, un 11% de Cr y un 18% de Mn. Alcanza una resistencia mecánica de 65kg/mm² y una dureza de 175-200HB. Es soldable y resiste bien altas temperaturas. Es amagnético. Se utiliza en colectores de escape.

La forma original del acero inoxidable todavía es muy utilizada y los ingenieros tienen ahora muchas opciones en cuanto a los diferentes tipos. Están clasificados en diferentes “familias” metalúrgicas. Cada tipo de acero inoxidable tiene sus características mecánicas y físicas y será fabricado de acuerdo con la normativa nacional o internacional establecida. Los aceros inoxidables se utilizan principalmente en cuatro tipos de mercados:

- Electrodomésticos: grandes electrodomésticos y pequeños aparatos para el hogar.
- Automoción: especialmente tubos de escape.
- Construcción: edificios y mobiliario urbano (fachadas y material).
- Industria: alimentación, productos químicos y petróleo.

Su resistencia a la corrosión, sus propiedades higiénicas y sus propiedades estéticas hacen del acero inoxidable un material muy atractivo para satisfacer diversos tipos de demandas, como lo es la industria médica. [3]

2.3. ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Cromo: es el elemento fundamental de aleación en los aceros inoxidables. Es un elemento alfégeno como se aprecia en el diagrama hierro-cromo de la figura, ya que restringe el campo de existencia de la austenita (hierro γ) para favorecer la expansión de la ferrita (hierro α).

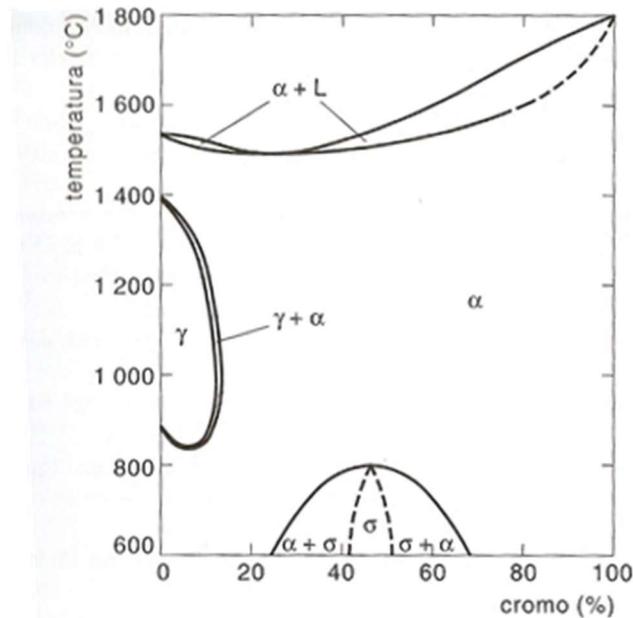


Ilustración 2.1: Diagrama de equilibrio Fe-Cr. [7]

Considerando el diagrama de la ilustración 2.1 se puede observar que, para contenidos de cromo hasta aproximadamente un 12%, existe un campo cerrado de austenita (hierro γ). Para aleaciones con un contenido de cromo inferior, tiene lugar, partiendo del estado sólido, primero la separación de ferrita, luego la transformación de la misma en austenita y finalmente su re transformación en ferrita.

En los aceros inoxidables con alto contenido en cromo, se observa la presencia de una nueva fase, la fase σ , muy perjudicial para los aceros debido a su baja tenacidad incluso en caliente y a su baja resistencia a la corrosión.

Cuando a la aleación binaria hierro - cromo se le añade carbono, se aumenta el tamaño del bucle γ . el estudio de los diagramas hierro - cromo - carbono permite apreciar que el punto eutectoide se encuentra desplazado hasta contenidos menores de carbono que el correspondiente a las aleaciones binarias hierro - carbono, encontrándose situado alrededor de un 0.40% para un 12% de cromo.

Como ya se ha indicado anteriormente el contenido de cromo en un acero inoxidable es fundamental. Aporta dureza al acero y una mayor penetración del temple, pudiéndose así templar hasta en aceite.

Níquel: como se puede observar en el diagrama hierro-níquel: es evidente la acción gammágena del níquel, que amplía el campo de existencia de la austenita (hierro γ) reduciendo los de la ferrita (hierro α) y de la martensita.

Así mismo, el diagrama hierro-níquel permite advertir que para contenidos de níquel superiores al 40% se observa una transformación magnética, es decir, la aleación se convierte en magnética a pesar de la presencia de la fase γ .

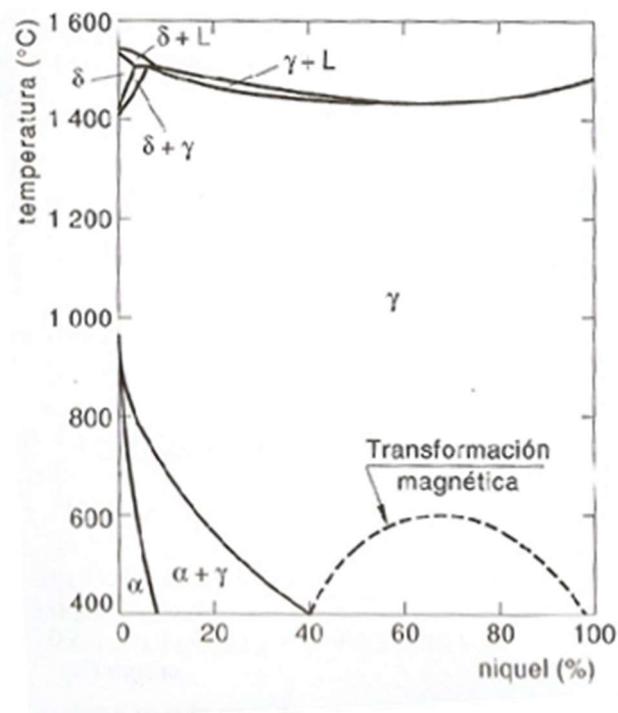


Ilustración 2.2: Diagrama de equilibrio Fe-Ni. [7]

Como puede observarse en la ilustración 2.2, a medida que la cantidad de níquel aumenta, la zona γ se ensancha y la zona $\alpha + \gamma$ desaparece paulatinamente. Con 4% de níquel la zona σ se traslada a alta temperatura, mientras la estabilidad de la austenita durante el enfriamiento aumenta, pudiendo mantenerse hasta temperatura ambiente. Con un 8% de níquel, el campo de existencia de la austenita es muy amplio. Esta estructura persiste a temperatura ordinaria dando lugar a los aceros austeníticos. Es sensible a crecimiento de grano siendo solamente susceptible de afino por deformación en frío y recristalización. No obstante, el crecimiento de grano austenítico no va acompañado de fragilización.

El aumento de cantidad de níquel en el acero incrementa la carga de rotura, el límite de elasticidad, el alargamiento y la resistencia al choque o resiliencia, pero disminuye las dilataciones por efecto del calor. Cuando contienen del 10 al 15% de níquel los aceros se pueden templar aun si se los enfría lentamente.

Es sabido que cerca de un cuarto de la población presenta alergia al níquel, alergia que generalmente es desarrollada por un frecuente contacto dérmico con objetos que contienen este metal, como objetos de joyería o bisutería, por lo cual trabajaremos con aleaciones libres de níquel, reemplazando el aporte gammágeno de éste con otro elemento también gammágeno: el nitrógeno. [5]

Silicio: los aceros pueden tener porcentajes variables de 0.20 a 0.34% de Si. Se añade intencionadamente durante el proceso de fabricación y se emplea como elemento desoxidante complementario del manganeso con objeto de evitar que aparezcan en el acero los poros y otros defectos internos. Se emplean aceros de 1 a 4.5% de Si y bajo porcentaje de carbono para la fabricación de chapas magnéticas.

Es un elemento de carácter fuertemente alfégeno, y mejora la resistencia a la oxidación ya que es capaz de aumentar la adherencia de la película pasiva cuando se expone a elevadas temperaturas, al igual que el cobre. Mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en cloruro de magnesio ($MgCl_2$) debido a la formación de una capa protectora de silicato de magnesio.

Si los porcentajes de este elemento son excesivos, entre 3 y 5,5 %, en aceros se produce la formación de ferrita, mejorando la resistencia a la corrosión por picadura. Al aumentar el porcentaje de silicio del 0,05% al 0,5%, se observa que el Si tiene un pequeño efecto en la sensibilización. Si se aumenta el contenido de si de 0,5% al 6,75%, la velocidad de corrosión aumenta, debido a que desplaza al carbono hacia el límite de grano lo que induce a la corrosión intergranular, por lo que a concentraciones bajas la resistencia a la corrosión es mayor. En caso de trabajar en medios altamente oxidantes que contienen iones metálicos de elevada valencia, el efecto del Si es más complejo, no encontrándose ataque intergranular a bajas concentraciones ($\%Si < 0,1$), ni a niveles elevados ($\%Si > 2$). Sin embargo, se presentan velocidades elevadas en contenidos de Si del orden del 0,7%.

Este elemento mejora ligeramente la templabilidad y la resistencia de los aceros disminuyendo su tenacidad, y en ciertos casos mejora también su resistencia a la oxidación.

Aluminio: se emplea en los aceros resistentes a alta temperatura. Junto con el níquel y el titanio da lugar a la precipitación de compuestos intermetálicos provocando endurecimiento estructural. Como desoxidante se suele emplear frecuentemente en la fabricación de muchos aceros. Todos los aceros aleados en calidad contienen aluminio en porcentajes pequeñísimos, variables generalmente desde 0.001 a 0.008%.

Molibdeno: elemento alfégeno y carburígeno, favorece la resistencia en caliente y mejora la resistencia a la corrosión frente a los ácidos reductores y a las picaduras en presencia de iones cloruros. Además, mejora notablemente la resistencia a la tracción y la templabilidad.

Añadiendo solo pequeñas cantidades de molibdeno a los aceros cromo-níquel, se disminuye o elimina casi completamente la fragilidad, que se presenta cuando estos aceros son revenidos en la zona de 450° a 550°C.

El molibdeno se disuelve en la ferrita, pero tiene una fuerte tendencia a formar carburos, por lo tanto, es un potente estabilizador de los carburos complejos y tiende a retarde el ablandamiento de los aceros, durante el revenido.

Titanio y niobio: son elementos alfégenos y se suele añadir pequeñas cantidades de titanio a algunos aceros muy especiales para desoxidar y afinar el grano. El titanio tiene gran tendencia a formar carburos y a combinarse con el nitrógeno. En los aceros inoxidable cromo-níquel, actúa como estabilizador de los carburos y evita la corrosión intergranular.

Cobalto y wolframio: el cobalto se suele emplear en los aceros rápidos al wolframio de máxima calidad en porcentajes variables de 3 a 10%.

Se emplea casi exclusivamente en los aceros rápidos de más alta calidad. Este elemento al ser incorporado en los aceros, se combina con la ferrita, aumentando su

dureza y su resistencia. Es uno de los pocos elementos aleados que mueva el punto eutectoide hacia la derecha y reduce la templabilidad de los aceros.

Manganeso: los aceros ordinarios y los aceros aleados en los que el manganeso no es elemento fundamental, suelen contener generalmente porcentajes de manganeso variables de 0.30 a 0.80%.

Se emplea por su carácter gammágeno. El manganeso es un elemento estabilizador de la austenita y se añade en los aceros inoxidables con bajo contenido en níquel para paliar la deficiencia de éste. Sin embargo, no puede reemplazarlo totalmente, porque la solubilidad del cromo disminuye con el aumento del contenido en manganeso, pudiéndose presentar la precipitación de otras fases, como la α' (Cr_3Mn_5), a elevados porcentajes de manganeso. En general la adición de este elemento mejora la resistencia y la dureza. El manganeso retarda fuertemente la segregación de azufre, debido a que éste tiende a formar sulfuros de manganeso MnS , mejorando de esta forma la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. El manganeso al igual que el cromo aumenta la solubilidad del nitrógeno.

Si los aceros no tuvieran manganeso, no se podrían laminar ni forjar, porque el azufre que suele encontrarse en mayor o menor cantidad en los aceros, formarían sulfuros de hierro, que son cuerpos de muy bajo punto de fusión (981°C aprox.) que a las temperaturas de trabajo en caliente (forja o laminación) funden, y al encontrarse contorneando los granos de acero crean zonas de debilidad y las piezas y barras se abren en esas operaciones de transformación.

El manganeso actúa también como desoxidante y evita, en parte, que en la solidificación del acero que se desprendan gases que den lugar a porosidades perjudiciales en el material.

Nitrógeno: es un elemento fuertemente gammágeno, sustituye al níquel en los aceros austeníticos cuando las exigencias económicas lo hacen necesario. Además, mejora las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables austeníticos, así como su resistencia frente a los procesos de corrosión localizada.

Azufre y fósforo: estos dos elementos están siempre presentes en todos los aceros, como impurezas derivadas del propio proceso de obtención. Son perjudiciales, salvo en contadas excepciones, ya que confieren fragilidad a los aceros.

El fósforo es la segregación más importante de los aceros inoxidables, teniendo un papel muy importante en la corrosión en medios oxidantes ya que provoca la segregación en límite de grano disminuyendo la resistencia a la corrosión intergranular, y puede encontrarse en forma de compuesto o en forma elemental. Para el fósforo, se observa que al sensibilizar un acero entre 873 y 973 °C, aumenta la presencia de fósforo en límite de grano debido que al ser menos soluble en la matriz austenítica con porcentajes altos de cromo, el fosforo difunde hacia las zonas empobrecidas en cromo (este hecho aumenta fuertemente la corrosión). A medida que aumenta el tiempo de tratamiento la concentración de fósforo llega a un máximo para luego disminuir. Este último hecho está asociado a la reposición de cromo que difunde hacia las zonas empobrecidas. La presencia de carbono y de nitrógeno retardan la precipitación de fosforo en límite de grano.

El azufre, al igual que el fosforo, se segrega claramente en los límites de grano de los aceros inoxidables acelerando los procesos de corrosión intergranular. Éste nos lo podemos encontrar en forma de sulfuros en la matriz y en el límite de grano hacia donde se desplaza por el crecimiento de los carburos de cromo. También se encuentra azufre elemental en los límites de grano.

Podemos indicar que además el azufre tiene tendencia a combinarse con molibdeno y manganeso, provocando que la concentración efectiva de estos elementos disminuya. [5]

Vanadio: el vanadio tiene una tendencia muy fuerte a formar carburos, incluso en pequeñas cantidades, son pocos los aceros, excepto los de herramientas, que contienen más de 0.02% de vanadio. Una característica de los aceros con vanadio, es su gran resistencia al ablandamiento por revenido.

Se emplea principalmente para la fabricación de aceros de herramientas, tiende a afinar el grano y a disminuir la templabilidad. Es un elemento desoxidante muy fuerte.

Cobre: el cobre se suele emplear para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros de 0.15 a 0.30% de carbono, que se usan para grandes construcciones metálicas. Se suele emplear contenidos en cobre variables de 0.40 a 0.50%.

Boro: se ha visto que en cantidades pequeñísimas de boro del orden de 0.0001 a 0.0006%, mejoran notablemente la templabilidad, siendo en este aspecto el más efectivo de los elementos aleados. [7]

Conclusiones:

Los aceros inoxidable son aleaciones de hierro y carbono y pequeñas cantidades de otros elementos como el cromo, níquel, molibdeno... donde el principal elemento responsable de la buena resistencia a la corrosión de estos aceros es el cromo.

Mientras el cromo actúa favoreciendo la ampliación de la ferrita, el níquel actúa en sentido opuesto ampliando el área de existencia de la austenita en detrimento de la ferrita. En las complejas aleaciones que son los aceros inoxidable debemos prever la existencia de diversas soluciones sólidas como la ferrita, la austenita y zonas de transición en las que coexisten estas soluciones en función de la presencia de estos elementos. [10]

El níquel es el elemento gammágeno por excelencia que se utiliza para conseguir una estructura completamente austenítica que además de ser no magnética es la más resistente a la corrosión. Sin embargo, la problemática referente a su potencial alergénico aconseja no ser utilizado en materiales para prótesis con lo que en este trabajo se pretende sustituir parcial y/o totalmente su presencia con otros elementos gammágenos tales como manganeso y nitrógeno. Por otro lado, la fuerte tendencia a la oxidación del manganeso aconseja también su sustitución total o parcial por nitrógeno. [11]

2.4. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Un acero se considera inoxidable siempre que presente cierta resistencia frente a los fenómenos de corrosión. Dicha característica se debe principalmente a la presencia de ciertos elementos de aleación, como es el cromo, cuyo contenido mínimo ronda el 10% en peso de la aleación, y que por su gran afinidad con el oxígeno crean una capa protectora, delgada, continua y estable, de óxido de dichos elementos.

Aparte de resistir los fenómenos de corrosión, estos aceros poseen valiosas características que lo hacen idóneo para una amplia gama de usos, y, en función de dichas características, se agrupan en cinco familias: martensíticos, austeníticos, ferríticos, dúplex y endurecibles por precipitación (categoría que puede ser a su vez perteneciente a cualquiera de las otras familias).

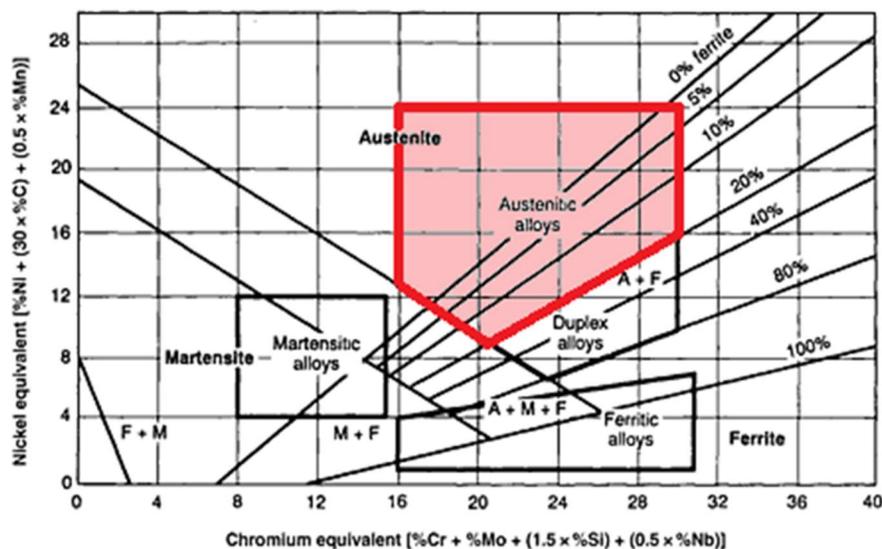


Ilustración 2.3: Designación de las familias de aceros inoxidables en función de sus contenidos equivalentes de níquel y cromo. [2]

De estas cinco familias, nos limitamos a trabajar en la obtención de los aceros austeníticos debido a que son los únicos que no presentan magnetismo, requisito obligatorio para su función como biomaterial.

Las principales características de los aceros inoxidables austeníticos son:

- Estructura cúbica centrada en las caras (FCC).
- Excelente resistencia a la corrosión.
- Endurecidos por deformación en frío y no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Excelente factor de higiene y limpieza.
- Formado sencillo y de fácil transformación.
- Tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas
- Son no magnéticos.

Existen varios tipos de aceros austeníticos, de composiciones muy dispares, lo que permite diversos tipos de aplicaciones específicas a cada uno. Existen 4 grandes grupos principales: [2]

- Grupo hierro-cromo-níquel: correspondiente a las series AISI 300.
- Grupo hierro-cromo-manganeso-níquel: correspondiente a las series AISI 200. El manganeso reemplaza parte del níquel y a veces se emplea nitrógeno, como es el caso del acero que buscamos obtener.
- Grupo de alta aleación hierro-níquel-cromo: con níquel hasta un 35%, se emplean para resistir ambientes fuertemente corrosivos.
- Grupo superaustenítico: fuerte resistencia a la corrosión debido a la adición de un 6% de molibdeno.

La norma UNE 10020, que es la norma vigente en España sobre la clasificación de los aceros, los clasifica de acuerdo a su composición química, grado de aleación y a su principal categoría de calidad, que identifica sus principales características y aplicaciones.

De mayor interés en cuanto a sus aplicaciones es la clasificación que hacen las normas AISI, que agrupan dichos aceros en las series 200 y 300.

Las aleaciones usadas comúnmente están comprendidas en la serie 300:



- AISI 301: similar al 304 pero con un contenido en titanio superior a cinco veces el peso del carbono. Posee finalidad estructural: se usa en correas transportadoras, aparatos domésticos, herraje, ornamentos de automóviles, equipos de transporte, etc.

- AISI 304: acero austenítico Cr-Ni básico, con un 18% de Cr y 8% de Ni y un contenido variable de carbono entre 0,02-0,12%. Es el acero austenítico más utilizado convencionalmente.

- AISI 316: similar al anterior adicionándole entre un 2-4% de Mo que mejora su resistencia a la corrosión acuosa (principalmente a la corrosión por picaduras en disoluciones cloradas). Al añadir Mo es necesario aumentar la cantidad de Ni para mantener la estructura austenítica, compensando el fuerte efecto alfégeno del molibdeno.

- AISI 321, 347 y 348: son aceros estabilizados aleados con elementos de alto poder carburígeno (Ti y Nb) que evitan la sensibilización del acero, la cual produce fenómenos de corrosión intergranular.

- AISI 316L y 304L: la letra 'L' indica que tienen bajo contenido en carbono (< 0,12%), así que la formación de carburos no es posible, pero da lugar a propiedades mecánicas peores que la de los otros aceros. Para mejorarlas se adiciona hasta un 0,18% de nitrógeno (la adición de nitrógeno conlleva añadir una 'N' a su designación). El acero austenítico 316L comercial es uno de los más utilizados. Este será uno de los aceros utilizados en este trabajo a modo de referencia.

- AISI 301: este acero sufre transformación martensítica parcial al deformarse en frío.

- AISI 308, 309, 310 y 314: poseen buena resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo y níquel.

- AISI 303: se caracterizan por un alto contenido en azufre que aumenta su maquinabilidad.

La serie 200, es relativamente novedosa, y busca reducir los costes reemplazando parte del contenido en níquel con combinaciones más ricas en Cr, Mn, Cu y N. El resultado es un coste reducido de la materia prima cercano al 30% manteniendo una idéntica respuesta mecánica al igual que frente a la corrosión, y conservando también un igual acabado y estética.

- AISI 201: conocido como sustituto del acero 304, pero con niveles más bajos de níquel, entre 1 y 4%. Normalmente utilizado en los aparatos domésticos, ornamentales, escaleras, muebles, estructura automotriz, o en otras aplicaciones de uso estructural (por su dureza) con exposición limitada a la corrosión. Su bajo porcentaje de níquel esta compensado por la contribución mejorada de los 4 elementos que la compone: Carbono, Manganeso, Cobre y Nitrógeno.

- AISI 202: similar al 201 pero con un contenido ligeramente superior en Ni, cercano al 6%.

Si bien la designación AISI ha sido y es el referente principal, actualmente está siendo sustituida por una designación llevada a cabo por la SAE en conjunción con ASTM, que consta de una letra y cinco dígitos y es publicada en el 'Steel Products Manual for Stainless Steel' de la ISS (Iron and Steel Society) y en el SAE/ASTM Handbook of Unified Numbering System. [3]

2.5. ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PULVIMETALÚRGICOS.

Una vez conocidas las propiedades que definen al acero inoxidable austenítico, nos vamos a centrar en la aplicación de estos como biomateriales. Las prótesis de acero inoxidable pueden ser fabricadas mediante metalurgia de polvos que nos permitirá obtener materiales con un cierto grado de porosidad que si bien puede ser un problema desde el punto de vista de la corrosión se sabe que favorece la biocompatibilidad al permitir un mejor crecimiento de los tejidos. La pulvimetalurgia permite controlar esta característica durante las distintas fases del proceso. [12]

La pulvimetalurgia consiste en la fabricación de piezas empleando polvos metálicos que serán compactados para proporcionarles la forma deseada, y después

serán calentados en un horno (sinterizado) para conseguir la consistencia adecuada. Pudiendo enfriarlas mediante diferentes métodos y permitiendo un tratamiento posterior en caso de ser necesario. El proceso y técnicas empleadas en la pulvimetalurgia se desarrollarán ampliamente en el siguiente apartado (3).

Los aceros obtenidos mediante esta técnica presentarán grandes inconvenientes o grandes ventajas según la función a la que se destinen, ya que tienen una dureza relativamente baja y no presentan una gran resistencia a la corrosión debido a su inherente porosidad. Especialmente si en la fase de sinterizado se ha empleado el nitrógeno como atmosfera protectora que puede inducir la precipitación de carburos y nitruros de cromo que hacen que la capa pasiva no pueda formarse de modo homogéneo y se puedan originar problemas de corrosión localizada. [16]

Las causas de su baja resistencia a la corrosión se deben entre otros, a los siguientes factores: [15]

- Se produce una precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, especialmente en el caso de realizar el sinterizado en nitrógeno al aumentando su presencia. Lo que provoca que la matriz adyacente presente un empobrecimiento de cromo, y por lo tanto la sensibilización del acero.
- El aumento del área superficial del material debida a la porosidad, aumentando su susceptibilidad a reaccionar con la atmósfera del interior del horno provocando la aparición de compuestos que disminuyen sus propiedades, en comparación con los métodos convencionales.

Por otra parte, las técnicas pulvimetalúrgicas nos permiten obtener materiales porosos. Esto desde el punto de vista de su uso como biomateriales supone una gran ventaja. Está comprobado que los materiales porosos permiten un crecimiento más fácil de los tejidos en torno a la prótesis lo que favorece su integración y mejora la biocompatibilidad a la vez que disminuye el efecto de los rechazos. [28]

En nuestro caso como ya se dijo anteriormente es conveniente que tanto la resistencia a la corrosión, como la resistencia al desgaste y la biocompatibilidad sean lo más elevadas posibles para conseguir aunar todas estas características los diferentes



materiales objeto de estudio han sido obtenidos mediante la técnica de aleación mecánica además de utilizar polvos comerciales de acero AISI 316L como referencia.





3. Proceso de pulvimetalurgia



3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA.

3.1. INTRODUCCIÓN.

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos se define como el conjunto de procesos que nos permiten, partiendo de polvos metálicos, obtener componentes, piezas, elementos con formas y propiedades prefijadas, etc. Es decir, es un proceso en el que se mezclan dosis concretas de polvos metálicos finos, se comprimen para darles una forma definida (compactado) y luego se calientan en una atmosfera controlada (sinterizan), a una temperatura inferior al punto de fusión del componente principal, durante un tiempo suficiente para que se traben las superficies de las partículas en contacto y se establezcan las propiedades buscadas. [75]

Este proceso vulgarmente conocido, en su conjunto, como sinterizado es importante para la fabricación en masa de piezas pequeñas de gran precisión y formas complicadas con desperdicio reducido de material. El proceso admite materiales o mezclas poco comunes y permite lograr grados de porosidad o permeabilidad controlados. Sus campos de aplicación se orientan hacia los casos en que las ventajas económicas son de peso, o bien hacia los que el producto no puede manufacturarse de otro modo. [15]

En la actualidad, los metales están perdiendo peso en muchos campos de la industria en beneficio de nuevos materiales como polímeros y/o composites, lo que ha dado lugar a que la pulvimetalurgia haya extendido su utilización a estos materiales. La conformación de un producto a partir de este proceso de pulvimetalurgia cubre una amplia gama de materiales, y de componentes o productos como engranajes, ruedas dentadas, levas, cojinetes, herramientas de corte, productos porosos, filtros y componentes de automoción como segmentos de pistones, guías de válvulas, varillas de conexión de pistones y pistones hidráulicos. [77] Los avances actuales en esta tecnología permiten utilizarla también para la construcción de piezas relacionadas con la aeronáutica.

Los metales más utilizados en la metalurgia de polvos son hierro, cobre, aluminio, estaño, níquel, titanio y metales refractarios. Para elementos hechos de latón,

bronce, acero y acero inoxidable son utilizados polvos pre aleados donde cada partícula de polvo es por sí misma una aleación. [23]

Actualmente la pulvimetalurgia puede competir con procesos de fabricación del tipo de moldeo, la forja en frío y en caliente y el mecanizado, en particular cuando se trata de producir piezas de forma compleja como son las prótesis en las que el proceso puede resultar altamente rentable. [14]

Los orígenes de esta tecnología se encuentran en los albores de la humanidad ya que el hombre primitivo fabricaba armas y otros objetos metálicos mediante la forja de partículas metálicas. Hasta las culturas precolombinas, existieron algunas formas toscas de pulvimetalurgia, en Egipto y también la llevada a cabo por los árabes. La fusión de los metales relegó al olvido las técnicas anteriores. Es en los siglos XVIII y XIX cuando la metalurgia de polvos apareció de nuevo e inició su desarrollo hasta el momento actual. El primer metal trabajado por esta tecnología fue el platino. A partir de 1859 se consiguió la fusión del platino y se inicia un desarrollo de la nueva tecnología siempre dirigida a la obtención de productos que no podían ser logrados mediante el empleo de las tecnologías existentes. Merece especial mención la fabricación de filamentos para lámparas de incandescencia, carburos cementados y materiales porosos como cojinetes autolubricados y filtros.

Antes y durante la segunda guerra mundial la pulvimetalurgia tuvo un fuerte desarrollo. La primera fabricación industrial de importancia tuvo lugar en los años veinte, cuando se fabricaron por este proceso, filos de herramientas de corte de carburo de wolframio. En los últimos años el proceso ha evolucionado enormemente y la producción anual de productos sinterizados ha alcanzado niveles importantes, así entre 1960 y 1980 el consumo de polvos de hierro se multiplicó por diez. En su mayoría estos productos no pasan de los 5 centímetros, pero se han fabricado piezas de hasta 32Kg de peso y de hasta 50 centímetros. Esta evolución se debe en gran medida al desarrollo creciente de la industria del automóvil, que fue desarrollando distintas piezas para máquinas en acero sinterizado utilizando las técnicas básicas de la metalurgia de polvos: compresión en matriz y sinterización, que, frente a los procesos convencionales, presentaba como ventajas esenciales las siguientes: [17]

- Ahorro en las materias primas

- Precisión dimensional
- Acabado perfecto sin necesidad de mecanizado.

Para fabricar un elemento por pulvimetalurgia hay que tener en cuenta seis consideraciones principales en cuanto al diseño. La elección del proceso a seguir dependerá en gran medida de ellas: [23]

- **Tamaño:** Debido a la naturaleza física del proceso y a la limitación del equipo de fabricación, el tamaño del producto final está condicionado. Cuando la compactación se realiza por inyección de metal, el tamaño es una variable a tener muy en cuenta, mientras que cuando se realiza por presión isostática en caliente, no es trascendente.
- **Forma compleja:** Una de las razones por las que la pulvimetalurgia es elegida como proceso de fabricación para determinadas piezas es por su capacidad para producirlas por su forma compleja. Por tanto, la forma final del producto dependerá del método usado para consolidar los polvos.
- **Tolerancias:** El control de las tolerancias dimensionales es una característica que se tiene en cuenta en todos los procesos de producción de polvos y que se convierte en un factor muy importante en pulvimetalurgia. Las tolerancias están determinadas mediante varios parámetros como son las características del polvo, la compactación y el ciclo de sinterizado.
- **Características del polvo:** La forma del polvo, el tamaño y la pureza son factores importantes en la aplicación de una técnica de aplicación del polvo. Generalmente las partículas han de ser de forma esférica y regular, lo cual no quiere decir que para otros procesos sea requerida de una forma más irregular.
- **Propiedades:** La funcionalidad de cualquier producto está determinada por sus propiedades físicas y mecánicas. En pulvimetalurgia estas propiedades están directamente relacionadas con la densidad del producto y las condiciones del proceso.

- Cantidad y coste: El que el proceso de producción de un producto mediante un proceso de pulvimetalurgia sea rentable o no está determinado por el número de piezas que sean producidas.

3.2. ETAPAS DEL PROCESO DE PULVUMETALURGIA.

La producción de un componente mediante técnicas pulvimetalúrgicas, normalmente abarca las siguientes etapas:

- Manufactura de los polvos
- Dosificación y mezcla
- Compactación
- Sinterización
- Mecanizado final

Si es necesario, a estas cinco etapas les puede seguir otras operaciones como tratamientos térmicos para conseguir un determinado comportamiento. [45]

3.2.1. MANUFACTURA DE LOS POLVOS.

Existen distintos métodos de producción de polvo de metal dependiendo de cuál sea la base metálica que se va a emplear. Como ya se ha comentado anteriormente las propiedades de los productos pulvimetalúrgicos dependen mucho de las características de los polvos metálicos que se empleen, y del método de fabricación elegido. De esas características de los polvos, las más importantes son la composición y la pureza, el tamaño de las partículas y su distribución y la forma de las partículas y la textura superficial de estas. Estas características son importantes porque afectan significativamente a la permeabilidad y al movimiento de las partículas durante la compactación, y, en consecuencia, a las operaciones de sinterizado. [19]

Se han desarrollado varios procesos para producir polvos metálicos, cada uno de los cuales transmite unas propiedades y características definidas a los polvos y a los

productos resultantes. Estos métodos de fabricación que se han desarrollado, se pueden clasificar en estos tres grupos:

- Métodos mecánicos
- Atomización del material fundido o en estado líquido
- Métodos químicos

Métodos mecánicos:

El método más importante empleado para la obtención de polvo, consiste en la trituración y molienda de las materias primas. El proceso se realiza triturando y mezclando en un molino de bola la masa metálica mediante ruptura frágil o menos dúctil durante la trituración.

Cuando se trata de materiales frágiles, las partículas de polvo presentan formas angulares, mientras que los metales dúctiles son fácilmente desmenuzables y no son susceptibles de aplicaciones en metalurgia.

Otro tipo de método de fabricación mecánica de polvos es el de aleación mecánica que consiste en la misma mezcla de polvos de metales en el molino de bola, bajo el impacto de bolas duras. Los polvos se fracturan y se sueldan unos con otros mediante procesos de difusión formando polvos aleados. En nuestro trabajo no existen polvos prealeados comerciales con lo que se ha seleccionado este método para elaborar los diferentes polvos que nos permitirán fabricar los aceros a estudiar en este proyecto por lo que será descrito ampliamente más adelante (apartado 3.2.1.1).

Atomización del metal fundido o en estado líquido:

Es el método más generalizado y consiste en la desintegración de un chorro de un metal fundido mediante un fluido (agua o gas), que provoca su rápido enfriamiento atomizándose el metal, que suele requerir un tratamiento térmico posterior. Los fluidos más utilizados para la atomización son el agua, el aire o gases inertes. El agua proporciona partículas irregulares mientras que la atomización gaseosa proporciona polvos esféricos.

El tamaño de las partículas formadas depende de la temperatura del metal, del grado de movimiento, del tamaño de inyector y de las características del surtidor.

Una variante de este método consiste, en incidir con arco eléctrico sobre un electrodo que gira rápidamente dentro de un recinto evacuado y relleno de gas inerte. Este método es particularmente recomendado para obtener polvos prealeados, ya que, empleando un electrodo de aleación, todas las partículas tendrán la misma composición de elementos aleantes. Así pueden obtenerse polvos de acero inoxidable y de aleaciones de base níquel, titanio o cobaltos, así como de algunos aceros de baja aleación. Las principales ventajas de este método son su universalidad, ya que pueden fabricarse tanto polvos de metales puros, como de aleaciones, de la forma anteriormente descrita, su flexibilidad, y el poder de regular a voluntad el tamaño, forma y granulometría de las partículas.

Métodos químicos:

Estos métodos parten de diversos compuestos como son, por ejemplo: óxidos, sulfuros y sulfatos y de un agente reductor. Existen varios métodos químicos, entre los que destacan los siguientes:

- **Reducción directa de óxidos:** Es el método más utilizado en la producción de polvos de hierro. Utiliza gases como hidrógeno y monóxido de carbono como agentes reductores. Los polvos producidos mediante este método son esponjosos y porosos y tienen tamaño uniforme bien sea esférico o de forma angular.
- **Deposición electrolítica:** La deposición electrolítica utiliza soluciones acuosas o sales fundidas. Los polvos producidos por este método son los más puros.
- **Descomposición de carbonilos:** El material de partida es chatarra seleccionada, esponjas, etc. Los carbonilos metálicos como el carbonilo de hierro y el de níquel. Los productos de reacción son descompuestos a hierro y a níquel produciendo partículas pequeñas, densas y esféricas de alta pureza.



- **Otros métodos:** Menos utilizado es el método de la precipitación desde una solución química produciendo finos filamentos mediante un mecanizado y condensación de vapor.

Estos métodos, solos o combinados, permiten obtener en forma pulverulenta casi de cualquier metal o aleación. Tras su obtención muchos de estos sufren una operación de secado y quizás un termotratamiento antes de avanzar más en el proceso. [34]

A continuación, se muestran las tablas 3.1 y 3.2 que a modo de resumen nos permiten conocer de manera rápida los métodos de producción de polvos metálicos, así como los métodos de producción más adecuados para algunos metales.

MÉTODO	MATERIAL	VENTAJAS	INCONVENIENTES	COSTE RELATIVO
ATOMIZACIÓN	Metal o aleación fundidos.	Es el mejor método para polvos aleados. Aplicable para metales y aleaciones con punto de fusión <math><3000^{\circ}\text{C}</math>.	Amplia gama de tamaños.	Medio-bajo.
REDUCCIÓN GASEOSA DE SÓLIDOS	Óxidos de metales como Cu_2O , NiO , Fe_3O_4 .	Facilidad de control del tamaño de partícula. Buena compresibilidad de polvos.	Requieren el empleo de óxidos de elevada pureza. Solo útil óxidos reducibles.	Bajo.
REDUCCIÓN GASEOSA DE DISOLUCIONES	Disoluciones salinas de metales.	Partículas finas. Pueden emplearse minerales. Purificación durante la Lixiviación.	Aplicable a pocos metales.	Medio.
REDUCCIÓN CON CARBÓN	Mineral o cascarilla de laminación.	Bajo coste. Control del tamaño de partículas.	Requiere materias primas de gran pureza.	Bajo.
ELECTROLÍTICO	Ánodos solubles generalmente de Fe o Cu.	Alta pureza del producto. Fácil control.	Limitado a pocos materiales. Costoso.	Medio.
DESCOMPOSICIÓN DE CARBONILOS	Chatarras seleccionadas, esponja, matas.	Polvos finos.	Limitado a pocos polvos. Coste alto.	Alto.
MOLIENDA	Materiales frágiles como Be, Ni.	Tamaño controlado de polvos.	Limitado de materiales frágiles o fragilizados. Calidades de polvos para usos limitados. Proceso lento.	Medio.

Tabla 3.1: Métodos de producción de polvos metálicos. [18]



POLVOS DE METAL	ATOMIZACIÓN	REDUCCIÓN	ELECTRO DEPOSICIÓN	TERMO DEPOSICIÓN	CONMINACIÓN	PRECIPITACIÓN POR LÍQUIDO Y GAS
Aluminio	X					
Aleaciones de Aluminio	X					
Berilio	X		X		X	
Cobalto	X					
Cobre	X	X	X			X
Aleaciones de Cobre	X					
Hierro	X	X	X	X	X	
Aleaciones de Hierro	X					
Molibdeno		X				
Níquel		X		X		X
Aleaciones de Níquel	X				X	
Plata	X	X				X
Tantalio		X	X			
Estaño	X					
Titanio	X	X		X		
Tungsteno		X				
Zirconio				X		

Tabla 3.2: Método de producción más adecuado para cada material. [14]

CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS. ENSAYOS Y EVALUACIÓN DE POLVOS METÁLICOS.

El comportamiento de los polvos metálicos durante las diversas operaciones de compactación y sinterización depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas, y de la estructura de los polvos. Para ello se han desarrollado diversos ensayos específicos que permiten hacer un control de calidad y validar los polvos para el proceso anterior. Así, una vez obtenidos los polvos es preciso estudiar una serie de características, entre otras la composición, la microestructura, el tamaño y la forma de partículas y granulometría, la densidad aparente, la fluencia, la compresibilidad y la superficie específica. La determinación de todas estas propiedades viene reglada por las correspondientes normas, y nos condicionara el diseño de útiles a emplear y procesos a seguir. Analizaremos a continuación esas características tan importantes para el proceso de pulvimetalurgia.

Composición química:

La composición química influye sobre la compactibilidad (la presencia de óxidos superficiales puede provocar problemas en el utillaje, sobre todo si se trata de óxidos abrasivos como la sílice) y la sinterabilidad del material (las impurezas en los polvos metálicos pueden activar o deprimir la sintonización). En este campo hay dos tipos de ensayos normalizados: el ASTM Standard E159, de pérdida al hidrogeno, que mide el contenido en oxígeno del polvo, y el ASTM Standard E194, de contenido de insolubles en ácido, insolubles como la sílice, alúmina, silicatos insolubles y otros materiales refractarios contenidos en el polvo. Estos dos ensayos se usan como índices de la calidad del polvo.

Morfología y tamaño de las partículas:

Estas dos características puede que sean las más importantes de un polvo de metal, en este ámbito, estando ambas íntimamente relacionadas, ya que es necesario conocer la morfología de las partículas para encontrar el mejor método de medir su tamaño. Para no cometer errores, se debe tener en cuenta que la mayoría de los granos no son esféricos. Los dos parámetros básicos para distinguir los diferentes tipos de

partículas son sus dimensiones y su contorno superficial. Las partículas se pueden clasificar, según Hirschhorn en las siguientes categorías:

- Una dimensión: Aciculares, irregulares
- Bidimensionales: Dendríticas, en escamas
- Tridimensionales: Esféricas, redondas, irregulares, porosas, angulares.

Existen numerosos métodos experimentales para medir el tamaño de las partículas como el tamizado, la microscopia (óptica convencional o electrónica), la sedimentación o la medida del área superficial mediante la absorción de un gas o un líquido, entre otros. Cada método es útil dentro de un rango de tamaño determinado. Tanto el tamaño como la forma de las partículas están vinculados a la superficie específica de las partículas. En general, para la compactación y la sinterización interesa la mayor superficie específica posible, siendo lo más interesante el tamaño pequeño y la forma irregular. Según la distribución granulométrica tenemos estructuras de compactación distintas, propiciando las formas irregulares un mejor contacto en la compactación, obteniéndose una mejor resistencia en verde.

Velocidad de flujo:

Esta característica de los polvos está ligada con el tiempo necesario para llenar la cavidad de la matriz de compactación. Se regula mediante el ensayo normalizado ASTM Standard B312. Esta característica depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas, siendo las partículas esféricas obtenidas por atomización las que presentan mayor velocidad de flujo. Puede influir esencialmente en la duración del prensado y, por tanto, en la cadencia de producción.

Densidad aparente:

La densidad aparente mide la aptitud del polvo para llenar el espacio disponible sin aplicación de una presión externa y se define como el peso por unidad de volumen de polvo vertido libremente, expresada en g/cm³. Es una de las características más útiles e importantes de un polvo al determinar el volumen real ocupado por una masa de polvo y por lo tanto la profundidad de la cavidad de la matriz, y el largo de la carrera

de la prensa necesario para compactar y densificar el polvo. Este ensayo esta normalizado según la norma ASTM B212.

Compresibilidad:

Compresibilidad y compactibilidad son términos sinónimos para polvos metálicos. Evalúan la efectividad de la presión aplicada para elevar la densidad del polvo. El ensayo normalizado (ASTM Standard B331) la define como la capacidad de una cierta cantidad de polvo de experimentar densificación bajo la acción de una presión de compactación. Frecuentemente se asocia a la densidad en verde, ya que ensayos específicos a diversas presiones de compactación, permiten obtener diferentes densidades en verde y, en consecuencia, construir las curvas de compresibilidad para un material dado. La compresibilidad de un material en polvo se determina a través de la curva de la densidad en verde en función de la presión de compactación.

Sinterabilidad o resistencia en crudo:

La sinterabilidad es la capacidad que tiene un polvo para ser sinterizado en determinadas condiciones de atmosfera y temperatura, es decir, es la respuesta térmica de los polvos. Frecuentemente se mide mediante un parámetro de densificación, definido como:

$$\text{Parámetro de densificación} = 100 \times \frac{D_s - D_o}{D_t - D}$$

Donde:

- D_s es la densidad de sinterización
- D_o la densidad en verde
- D_t la densidad teórica.

Este parámetro representa un valor relativo entre el valor de la densidad en verde a una determinada presión y la densidad del material. La sinterabilidad también se estima mediante graficas temperatura-densidad de sinterización, mediante dilatometrías diferenciales, o mediante análisis térmicos diferenciales. [20]

3.2.1.1. Proceso de aleación mecánica.

Este proceso ha sido el utilizado para obtener los diferentes tipos de aceros objeto de estudio.

Con los polvos de cada elemento obtenidos mediante los procesos anteriores, llamados polvos base elementales, se realiza un proceso llamado aleación mecánica, abreviado de ahora en adelante mediante A.M., que se basa en introducir dichos polvos, de elementos aleantes, en un molino de bolas que mediante fenómenos de fricción e impacto logran que los polvos de cada elemento pasen a formar la aleación.

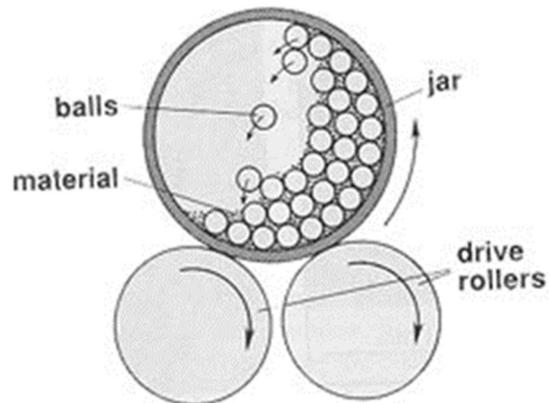


Ilustración 3.1: Proceso de aleación mecánica. [13]

La principal ventaja de la A.M. es que, al ser un proceso realizado completamente en estado sólido, permite obtener fases tanto en situación de equilibrio como fuera del equilibrio, así como alear materiales inmiscibles entre sí, dado que no tienen lugar las limitaciones de los diagramas de fase.

El mecanismo de la A.M. consiste en un constante aplastamiento, ruptura y soldado de partículas, si bien durante la mayor parte del proceso, la tendencia a la ruptura es bastante mayor que a volverse a soldar, y por ello el tamaño de las partículas se asemeja a una función logarítmica, como ilustra la siguiente imagen.

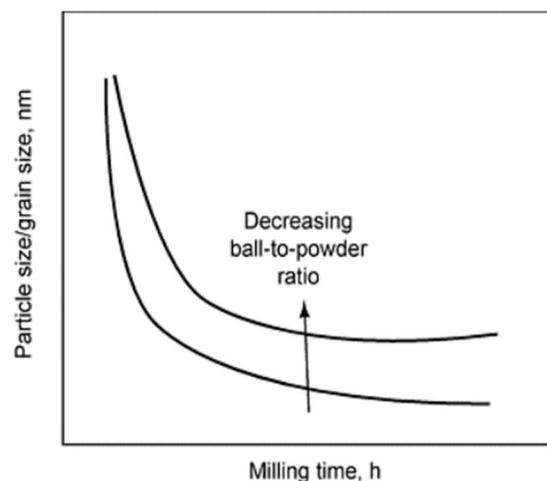


Ilustración 3.2: Tamaño de las partículas en función del tiempo de molienda para distinto cociente en masa entre bolas y polvos base. [13]

De forma general vemos cómo el tamaño de partícula disminuye al aumentar el tiempo de molienda.

Una parte muy importante en la molienda a parte de la velocidad de rotación, es el tiempo que dura el proceso o la relación en peso existente entre las bolas y los polvos (generalmente próxima a 1:10) es la atmósfera a la que se someterán.

Ésta será la encargada de proteger el material base, generalmente se tratan de gases inertes como el argón, el helio, el hidrógeno o el nitrógeno. Normalmente se emplean para evitar la oxidación y la contaminación de las partículas como es el caso del argón y el nitrógeno, que sin embargo no pueden emplearse con titanio. En nuestro caso utilizaremos nitrógeno para conseguir que este participe como aleante en la mezcla y poder de este modo conseguir la estructura austenítica requerida.

Las características más importantes de la aleación mecánica son: [21]

- Aparición de fenómenos de dispersión de partículas de fases secundarias.
- Ampliación de los límites de solubilidad en estado sólido.
- Disminución del tamaño de los granos hasta valores nanométricos.
- Síntesis de las fases cristalinas y fases cuasi-cristalinas nuevas.
- Desarrollo de fases amorfas.
- Desorden en compuestos intermetálicos tipo superred: desorden en la colocación de los átomos producido en soluciones sólidas ordenadas.
- Posibilidad de alear elementos de difícil aleación.
- Inducción de reacciones químicas que son únicamente posibles a bajas temperaturas.

3.2.2. DOSIFICACIÓN Y MEZCLA.

En la mayoría de los casos, un solo polvo no posee todas las características necesarias para un proceso y producto dados, por lo que se hace necesario mezclar varios tipos de polvo para obtener esas propiedades requeridas.

La mezcla de los polvos, es el segundo paso a dar en el proceso de la pulvimetalurgia, y el llevado a cabo siguiendo las siguientes consideraciones.

Debido a que los polvos manufacturados en diferentes procesos tienen diferentes tamaños y formas, deben ser mezclados para obtener uniformidad. La mezcla

ideal es aquella en la que todas las partículas del mismo material están distribuidas de manera uniforme. Se sabe perfectamente que un producto de densidad más alta da por resultado unas propiedades de resistencia mecánica y a la fatiga, superiores. Si bien, teóricamente, la densidad debería ser mayor cuando el tamaño de las partículas no sea uniforme, las partículas más finas tienden a separarse y segregarse durante la manipulación y mezclado. Por ello, numerosos consumidores prefieren utilizar partículas de tamaño uniforme en sus procesos. [22]

Los polvos metálicos y los de otros materiales, deben ser mezclados de tal manera que con esta mezcla se consigan propiedades físicas y mecánicas adecuadas para el producto final. Distribuyendo íntimamente materiales inmiscibles, o bien combinando metales y no metales, tales como carburo de wolframio y cobalto en el caso de elementos de corte, pueden conseguirse productos de materiales especiales. [36]

Los lubricantes deben ser mezclados con los polvos para mejorar sus características de movimiento. El resultado es que se reduce la fricción entre las partículas dentro de las matrices. Son lubricantes comúnmente utilizados, el ácido esteárico o el estearato de zinc en proporciones de 5% en peso. Ciertos polvos pueden jugar un doble papel, como es el caso del grafito, que hace de lubricante en el compactado y de fuente de carbono al alearse con el hierro durante el sinterizado. Los lubricantes, tales como el grafito y el ácido esteárico, mejoran las características de flujo y compresibilidad a expensas de la resistencia en crudo. Los aglutinantes tienen el efecto contrario. En nuestro caso se utilizará estearato de zinc como lubricante. [37]

3.2.3. COMPACTACIÓN.

Uno de las operaciones más importantes y críticas en el proceso de pulvimetalurgia, es la compactación.

La compactación es la etapa en la que los polvos, ya mezclados, son prensados en matrices que imprimen su forma, usando pistones hidráulicos o mecánicos. Los propósitos de la compactación son obtener la forma y densidades requeridas y hacer que el contacto entre partículas sea lo suficientemente fuerte como para ser procesado más adelante.

El prensado de los polvos es conocido como compactación en verde y a los polvos se les conoce como comprimido en crudo. Los polvos deben tener facilidad de movimiento en el interior de la matriz. El prensado generalmente es llevado a cabo a temperatura ambiente, aunque también puede hacerse a elevadas temperaturas.

La densidad en verde de los compactos depende de la presión aplicada. A medida que aumenta la presión de compactación la densidad en verde se aproxima al valor de la densidad teórica de la matriz. Otro factor importante es la distribución por tamaño de las partículas. Si todas las partículas son del mismo tamaño, teóricamente aparecerá porosidad cuando sean prensadas (el 24% en volumen).

Esta etapa de la pulvimetalurgia se describe en la literatura por Seeling y Wulff, quienes definen tres estadios durante la compresión:

1. En primer lugar, las partículas se reordenan, esta fase se corresponde con los esfuerzos más bajos.
2. A continuación, se produce la deformación elastoplástica a través de las áreas de contacto de las partículas.

Estos dos puntos pueden producirse simultáneamente desde el comienzo de la compactación. Aquí se producen dos tipos de endurecimiento: el de deformación plástica de las partículas y el del aumento del área de contacto entre partículas.

3. La última fase se corresponde con grandes esfuerzos, apareciendo solo la deformación plástica

La siguiente imagen resume estos puntos de forma visual:

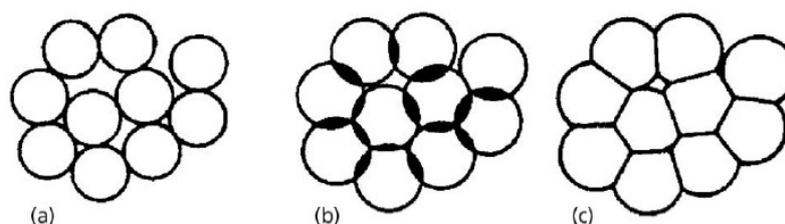


Ilustración 3.3: Fases atravesadas por las partículas durante la compactación. [25]

Los factores a tener en cuenta a la hora de elegir un método de compactación u otro son:

- Continuidad del proceso
- Densidad final (presión de compactación)
- Direccionalidad de la presión
- Velocidad del flujo del polvo
- Temperatura del polvo y del molde de compactación

No todos los métodos permiten variar la velocidad de aplicación de la presión durante la compactación. [25]

3.2.3.1. Técnicas de compactación de polvos.

Hay numerosas diferencias entre las diferentes técnicas de compactación, pero la más notoria se observa en la temperatura bajo la cual se realiza la compactación y la discretización del proceso. De acuerdo con esto se puede hablar de compactación, por un lado, y de inyección por otro, pudiendo en ambos casos hacer el proceso en frío o en caliente. [44]

Compactación en frío:

La compactación en frío consiste en la densificación de los polvos en una matriz de acero templado o de carburo de wolframio, aplicando una presión a un punzón empleando prensas hidráulicas o excéntricas. Esta compactación puede ser uniaxial, biaxial e isostática.

Para reducir la resistencia a la compactación existen lubricantes sólidos especiales que se añaden a la mezcla y reducen la fricción entre las partículas. Si estos lubricantes contaminasen las partículas de polvo, se deben emplear métodos de compactación alternativos.

El tamaño y la forma de los polvos, está limitado por la presión necesaria, la capacidad de compresibilidad, la plasticidad y la densidad que se quiere obtener.

Algunas limitaciones para muchos productos pulvimetalúrgicos son estas que se muestran a continuación:

- Área máxima de compactación de 160 cm².
- Espesor máximo de 75 mm.
- Peso máximo de 2.2 Kg.

En la mayor parte de los casos, el compactado se hace en prensas mecánicas, aunque también se emplean muchas prensas hidráulicas e híbridas (combinadas de mecánica, hidráulica o neumática). Las prensas mecánicas pueden ser de excéntrica, manivela o rotula. Las presiones varían entre 70 y 1000 MPa.

En casi todos los casos, el polvo preparado fluye a la matriz por gravedad hasta que rebosa una pequeña cantidad. Este exceso de polvo, se elimina por enrasado, y así el volumen determina la cantidad. La prensa se cierra y comprime el polvo. Otra posibilidad es controlar por pesada la cantidad de polvo, y otra forma, sería dosificarlo preformándolo en tabletas en una maquina especial para ello.

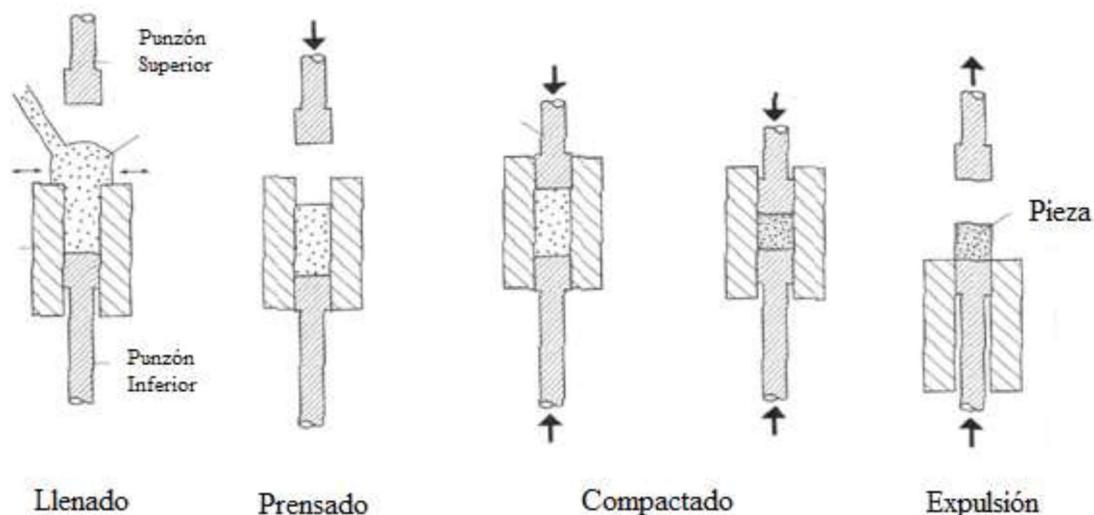


Ilustración 3.4: Metodología de compactación. [25]

Como las partículas de polvo se desplazan primordialmente en la dirección de la fuerza aplicada y el polvo no fluye como un líquido, cuando la presión se aplica, la densidad máxima se da en la proximidad del pistón y decrece con la distancia a él. Como la densidad es función del espesor, es difícil conseguir productos en los que haya

medidas diferentes de espesores. Cuando se busca un espesor no uniforme, se recurre a prensas o procedimientos más complicados. En la figura se ilustra la compactación de una pieza de dos espesores mediante la actuación de émbolos múltiples en la matriz interior.

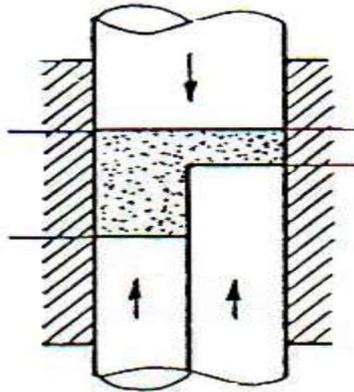


Ilustración 3.5: Compactación de dos espesores. [25]

Otros métodos para lograr un compactado uniforme son la utilización de una prensa hidráulica que aplica una serie de estrujamientos rápidos, de intensidad controladamente creciente, la compactación hidrodinámica, la adición de polvo entre aplicaciones sucesivas de presión con el objetivo de formar un comprimido uniforme, y el uso de lubricante adicional para que la resistencia en crudo no se resienta. Este será el método elegido para compactar nuestros polvos.

Compactación en caliente:

La compactación en caliente es utilizada cuando se quiere aumentar la resistencia en verde y la densidad en verde de los aceros pulvimetalúrgicos. Cuando se combina con altas temperaturas de sinterizado este proceso produce piezas con muy buenas propiedades mecánicas y a un muy bajo coste.

Debido al aumento de la densidad en verde, las piezas así compactadas, aumentan su maquinabilidad en condiciones en verde. Esta técnica puede ser utilizada para producir piezas aisladas de alta resistencia magnética.

El método de compactación es el más convencional y más utilizado para la producción de materiales utilizados en ingeniería como el hierro, el acero, el acero

inoxidable, el latón, el bronce, el cobre y el aluminio. Se utiliza para piezas de tamaño pequeño o mediano como engranajes, ruedas, poleas, levas, aplicaciones de automoción, etc. Tiene propiedades físicas y mecánicas limitadas por la porosidad residual. Tiene amplio rango de aplicaciones, sobre todo cuando es necesaria una buena resistencia.

Forjado de polvos (FP):

En los procesos de forjado de polvos, se utilizan técnicas de procesado convencionales y después son tratados en caliente en matrices pequeñas, lo cual hace que el material se deforme lo suficiente como para eliminar la porosidad.

Debido al alto coste de mantenimiento de las herramientas y maquinaria necesaria para producir estos polvos compactados, este método está siendo eliminado.

Moldeo por inyección de metal (MIM):

Este método une las ventajas de la estructura metálica con la posibilidad de realizar piezas de forma compleja mediante el moldeo por inyección. Una mezcla homogénea de polvos y aglutinantes se prepara y se inyecta en un molde. Los polvos son de forma esférica y de un tamaño mucho más pequeño que los utilizados en técnicas convencionales de compactación en frío. Así, una partícula de polvo producida por este método tendrá un diámetro de entre (10-20 μm). Los aglutinantes son elegidos especialmente para proporcionar propiedades reológicas durante la inyección por moldeo, así como para facilitar su propia eliminación después del proceso. Una parte del mismo es eliminada desde el molde mientras que otra se elimina utilizando cualquier disolvente, un proceso térmico o cualquiera ellos. Son procesos más caros que los convencionales y con mejores propiedades físicas y mecánicas por su mayor densidad.

Presión isostática en caliente (HIP):

Debido a su bajo grado de producción, al coste del equipo necesario, y a las herramientas requeridas, este proceso es utilizado para producir aceros para herramientas, superaleaciones, etc. El proceso también requiere una pureza muy alta de los polvos y que sean de forma esférica.

La compactación se produce cuando se somete a los polvos a un vibrado en el interior de contenedores que posteriormente son sellados y a los que se somete a una presión isostática usando un medio gaseoso a alta temperatura.

Esta combinación de calor y presión en el contenedor, proporciona a la pieza en verde la forma final del producto deseado. Por presión isostática en caliente se producen pocos productos, por el coste inherente del proceso, por lo cual su aplicación es de materiales caros. Tiene baja o media producción y tiene una buena maquinabilidad, necesaria para obtener el producto final. La mayoría de los detalles de forma se hacen después del proceso de presión isostática en caliente. Las propiedades físicas y mecánicas son mejores que las de los aceros forjados, pero no sinterizados. A continuación, se muestra un cuadro resumen en los que se comparan los diferentes métodos de procesado de polvos:

CARACTERÍSTICAS	CONVECCIONAL	MIM	HIP	P/F
TAMAÑO	BUENO	REGULAR	EXCELENTE	BUENO
FORMA	BUENO	EXCELENTE	MUY BUENO	BUENO
DENSIDAD	REGULAR	MUY BUENO	EXCELENTE	EXCELENTE
TOLERANCIAS DIMENSIONALES	EXCELENTE	BUENO	MALO	MUY BUENO
RANGO DE PRODUCCIÓN	EXCELENTE	BUENO	MALO	EXCELENTE
COSTE	EXCELENTE	BUENO	MALO	MUY BUENO

Tabla 3.3: Características de diferentes métodos de procesado de polvos. [16]

En esta otra tabla se ven las aplicaciones de los métodos de los procesos de polvos:

CARACTERÍSTICAS	CONVECCIONAL	MIM	HIP	P/F
Material	Aceros, Ac. Inoxidables, latón, cobre	Aceros, Ac. Inoxidables	Superalcaciones, Titanio, Ac. Inox.	Aceros
Producción	>5000	>5000	1-1000	>10000
Tamaño (lb)	<5	<1/4	5-5000	<5
Tol. Dimensión.	±0.001in./in.	±0.003in./in.	±0.020in./in.	±0.0015in./in.
Propiedades mecánicas	-80-90% del comercial	-90-95% del comercial	Mayores que el comercial	Igual que el comercial
Precio por peso	0.5 - 5.00\$	1 - 10\$	>100\$	1 - 5\$

Tabla 3.4: Aplicaciones de diferentes métodos de procesado de polvos. [16]

3.2.3.2. Propiedades de los compactos en verde.

- **DENSIDAD EN VERDE Y POROSIDAD:** La densidad de la pieza en estado compactado, o densidad en verde, es una propiedad muy útil en metalurgia de polvos. No solo mide la efectividad de la compactación con respecto a la densificación, sino que también determina el comportamiento del material durante la sinterización. En general, la densidad en verde aumenta al aumentar la presión de compactación, (ya que esta favorece el movimiento de partículas, su deformación y fractura) al aumentar el tamaño de las partículas, (ya que favorece el movimiento de las partículas y una mejor distribución de tensiones dentro de la masa de polvos, provocando una mayor deformación) y al disminuir la dureza y resistencia de las partículas, (ya que favorece la deformación) y la velocidad de compactación (ya que favorece el movimiento de partículas). La distribución de la densidad en verde en los distintos puntos de la pieza puede obtenerse a través de técnicas de corte o por medida de dureza de una probeta y las variaciones en la distribución de la densidad en verde de un compacto pueden reducirse o eliminarse mediante el uso de lubricantes que reducen la fricción con las paredes de la matriz, el empleo de altas presiones de

compactación, el empleo de bajas relaciones altura/diámetro, el uso de matrices flotantes y compactaciones de doble efecto, y precompactando.

- **RESISTENCIA EN VERDE:** La resistencia en verde de los compactos proviene de la unión mecánica de las irregularidades en las superficies de las partículas, lo que mejora con la deformación plástica. La resistencia en verde crece con la superficie del polvo (lo que equivale a aumentar la irregularidad y disminuir el tamaño de las partículas), con el aumento de la rugosidad superficial de las partículas, y con la densidad en verde (presión de compactación) y al disminuir la densidad aparente (como consecuencia de los dos primeros factores), la contaminación y oxidación superficial de las partículas, y al disminuir la cantidad de algunos aditivos (elementos aleantes como el grafito y el lubricante reducen las uniones mecánicas apropiadas en los polvos de hierro).
- **DEFECTOS DE LOS COMPACTOS:** Los defectos de los compactos en verde pueden disminuir la resistencia en verde, pero lo que es más importante, provocan rechazos de las piezas o de lotes de piezas, después de la sinterización. El principal problema son las grietas, siendo las más típicas las de delaminaciones, que son grietas planas perpendiculares a la dirección de compactación, que no son siempre fáciles de detectar. Las principales causas de la formación de laminaciones son la recuperación elástica de la pieza, las tensiones inducidas durante la retirada de la carga de compactación o durante la eyección, las presiones de compactación elevadas, variaciones de densidad en verde, exceso de lubricante, y la presencia de gases ocluidos. Los métodos para eliminar o minimizar las delaminaciones son, el empleo de polvos de alta compresibilidad, un buen diseño de la matriz, reducir la presión de compactación si es excesiva, y variar el tipo o la cantidad de lubricante empleado, mejorando la lubricación de las paredes de la matriz. Otro defecto típico es la falta de material que puede venir provocada por una grieta que rompa la pieza o por un mal llenado de la matriz. [25]
- **DISEÑO:** La forma general del componente está determinada por la función que va a realizar, pero es posible incluir diversas variaciones en detalles que no perjudiquen sus prestaciones en servicio. En el diseño de piezas en pulvimetalurgia hay dos consideraciones: [23]

1. El compacto debe poder salir de la matriz sin problemas; así, por ejemplo, el compacto no admite más orificios que los paralelos a la dirección de compactación, y si requiere algún rasgo especial debe producirse por un maquinado final.
 2. Es necesario evitar partes frágiles en las piezas, como secciones muy delgadas (fuente de grietas, y dan problemas de mal llenado) y ángulos totalmente rectos. También se deben evitar cambios bruscos de sección, y cualquier rasgo peligroso en general.
- LUBRICACIÓN: El lubricante tiene como misión reducir la fricción entre el polvo y la pared de la matriz y los punzones, con lo que se pueden emplear mayores presiones de compactación. También reduce la fricción entre el compacto y la pared de la matriz durante la eyección del mismo. Además, el lubricante no debe interferir en el proceso de sinterización. El método más empleado industrialmente es la mezcla de polvos metálicos con el lubricante. Este método es el más sencillo, y además de mejorar la lubricación entre el polvo y la pared, la mejora entre las propias partículas. Sin embargo, tiene el inconveniente de poder provocar grietas si está en exceso, y puede afectar negativamente a las propiedades del polvo tras la lubricación. Los lubricantes más empleados son estearatos, ácido esteárico y ceras. [25]

3.2.4. SINTERIZACIÓN.

Durante el sinterizado, los polvos metálicos compactados se enlazan mediante un calentamiento en hornos a una temperatura que es normalmente inferior al punto de fusión del constituyente principal, en su mayoría a temperaturas del 70 al 80% de la fusión del constituyente principal, aunque hay ciertos materiales refractarios que requieran temperaturas cercanas al 90%. Si la temperatura de sinterización está por encima de la de fusión de alguno de los ingredientes, estos componentes se limitarán a fluir por los intersticios de los materiales de punto de fusión más alto, es lo que se conoce como sinterización en fase líquida.

El sinterizado se produce en una serie de fases que dependen de la temperatura, del tiempo y de la composición de la atmosfera, además del flujo y la direccionalidad de la carga. [38]

Podemos diferenciar varios sinterizados en función de la temperatura a la que se someta: [24]

- Sinterizado en fase sólida: en este caso alcanza temperaturas elevadas, pero sin llegar a fundir, por lo tanto, la porosidad se conserva y mantiene. Este es sistema de sinterizado que fue elegido para la obtención de los materiales a estudiar.
- Sinterizado de fase líquida: este tipo de sinterizado emplea polvos con distintos puntos de fusión, de forma que parte de los componentes se fundan y ocupen el lugar de los huecos y poros de aquellos que no se han fundido. La densidad de esta clase de piezas es mayor que la obtenida con el sinterizado anterior. Generalmente se emplea para la fabricación de Cermets. Permite obtener estructuras casi 100% libres de porosidad.
- Sinterizado de fase líquida transitoria: al igual que en el caso anterior el material base presenta diferentes temperaturas de fusión, pero en este caso tras la fusión y la ocupación de los huecos, aquellos que no han alcanzado la temperatura de fusión y permanecen sólidos, aumentan su punto de fusión, solidificando. Permite cerca del 95% sobre el valor de densificación completa.
- Sinterizado de alta temperatura: la temperatura es próxima al punto de fusión total de la pieza, generándose pequeñas piscinas de líquido debido a la microsegregación de elementos aleantes. Se emplea en aceros para herramientas y aceros de alta aleación.
- Sinterizado reactivo: durante el sinterizado ocurre una reacción autopropagante. Esta reacción cuando es correctamente controlada puede densificar rápidamente a la vez que forma la nueva aleación, pero en caso contrario, el material podría revertir a forma de polvos.

Durante toda sinterización existen diversos mecanismos que son complejos y varían en función de la composición del polvo y de los parámetros empleados en las fases anteriores.

Los mecanismos que encontramos durante los diferentes procesos son: [14]

- Difusión. Con el aumento de temperatura se produce un flujo de material sólido entre las partículas cercanas, de manera que se unen entre sí, lo que provoca que aumenten ciertos parámetros como la densidad, ductilidad, conductividad, la resistencia y además provoque una contracción del agregado (Ilustración).
- Transporte de la fase vapor. Ya que la temperatura alcanzada es muy próxima a la de fusión, algunos átomos se liberan de las partículas en estado de vapor. En la interfaz entre dos partículas, se provoca la solidificación de este vapor al ser la temperatura de fusión local más elevada, de forma que ésta crece y se refuerza (Ilustración).
- Sinterización de la en fase líquida. En el caso de que las partículas que están en contacto sean de diferentes materiales, la aleación puede sucederse en la interfaz entre ellas. Como los puntos de fusión serán diferentes, el material con menor valor se fundirá rodeando al que tiene mayor punto de fusión. Si dos partículas adyacentes son de diferentes metales, la aleación puede ocurrir en la interfaz entre dos partículas. Si una de ellas tiene un punto de fusión inferior a la otra entonces se funde y rodea la partícula que no se ha fundido.

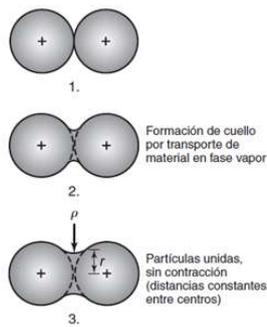


Ilustración 3.6: Proceso seguido en el mecanismo de difusión.

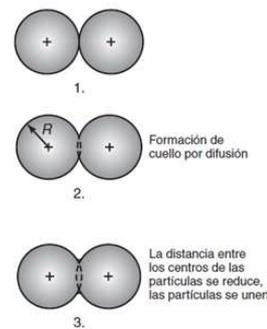


Ilustración 3.7: Proceso seguido en el transporte de la fase de vapor (R: radio de partícula; r: radio del cuello y ρ : radio de curvatura del cuello formado).

Previa a toda la fase de compactación es posible realizar un presinterizado, que se corresponde en gran medida con el proceso de sinterización. Sin embargo, este proceso no se realiza sobre un agregado metálico sino en el polvo ya aleado, ni se realiza a una temperatura tan elevada como la del sinterizado.

Esto implica que la difusión másica es menor y la unión entre partículas más débil. Este hecho favorece la compactación si el tamaño tras la aleación es demasiado pequeño y les proporciona a las piezas una mayor resistencia que la resistencia en verde.

Los hornos usados para la sinterización normalmente son similares a los hornos de atmosfera protegida usados en soldadura y en los tratamientos térmicos de los aceros. Sin embargo, la diferencia más significativa entre ambos tipos reside en un cuidado especial al elegir la atmosfera de sinterizado. Los compactos pulvimetalúrgicos son porosos, por tanto, hay una gran área superficial expuesta a la atmosfera del horno con lo que las posibilidades de sufrir una oxidación seca son muy grandes, de ahí ese cuidado tan exhaustivo en la elección correcta de la atmósfera. La combinación de gran superficie de exposición y de altas temperaturas produce unos enlaces químicos relativamente fuertes.

Podemos encontrar diferentes hornos en función del movimiento existente: hornos continuos y hornos discontinuos.

La siguiente ilustración es una muestra de las diferentes maquinarias empleadas para este fin.

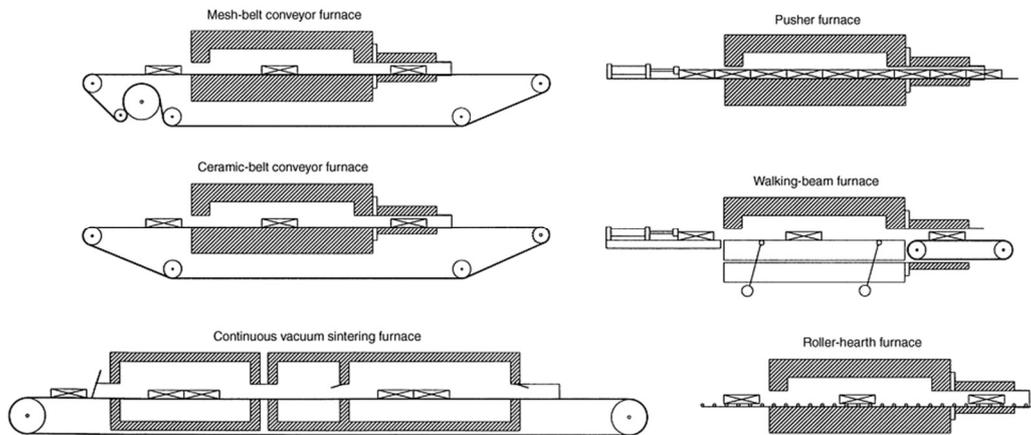


Ilustración 3.8: Diferentes opciones para los hornos empleados en sinterización. [24]

A la pulvimetalurgia se recurre muy a menudo para producir piezas de materiales que sean de mecanizado muy difícil. Cuando en piezas de este tipo se desee hacer algún mecanizado, frecuentemente, ello puede facilitarse mediante una operación de presinterizado, en la cual las piezas compactadas se calientan durante un corto periodo a una temperatura considerablemente inferior a la final de sinterización. Esta operación comunica a las piezas una resistencia suficiente para que puedan manipularse y mecanizarse sin dificultad. Luego, reciben el sinterizado definitivo, durante el cual hay poco cambio dimensional. De este modo, el mecanizado posterior al sinterizado puede reducirse a un mínimo o eliminarse por completo. En nuestro caso se ha seleccionado un horno tubular para llevar a cabo el proceso de sinterizado y se ha elegido una atmósfera protectora de nitrógeno-hidrógeno 95-5. El nitrógeno permitirá conseguir una estructura básicamente austenítica y el hidrógeno nos proporciona un ambiente ligeramente reductor que impide la oxidación de los polvos. [24]

3.2.5. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.

Esta fase es la última opción antes de proceder a la parte de caracterización tratándose de una operación opcional. Con ello lo que conseguiremos es obtener la microestructura deseada o bien dotar a nuestra muestra de alguna característica que

antes no presentaba o no tenía un valor adecuado. Como podría ser la dureza, la resistencia a la corrosión, el magnetismo, etc.

La realización del tratamiento térmico en productos obtenidos mediante pulvimetalurgia presenta curvas de transformación diferentes a las de los métodos convencionales, además de no poderse emplear siempre las mismas técnicas debidas a las propias características físicas que presentan las piezas, como pueda ser la porosidad.

Los tratamientos térmicos que podemos encontrar enfocados a la pulvimetalurgia son entre otros el temple, el endurecimiento por precipitación, la carburación, los tratamientos con vapor o el de recocido de solubilización.

Este tratamiento en cuestión, se emplea para disolver los carburos y regenerar la microestructura, en caso de que los granos no sean equiaxiales y por lo tanto restaurar sus características mecánicas y mejorar la resistencia a la corrosión.

Consiste en un calentamiento a una temperatura próxima a 1000°C, seguido de un enfriamiento rápido en agua que evite la precipitación de los carburos. El tiempo de mantenimiento varía en función del tiempo necesario para que se produzca la disolución de dichos carburos. En nuestro trabajo realizaremos tratamientos térmicos de solubilizado sobre las muestras enfriada en el horno para disolver los precipitados ricos en cromo que se forman a consecuencia de las bajas velocidades de enfriamiento. [24]

3.2.6. OPERACIONES DE ACABADO.

En numerosas ocasiones, las piezas sinterizadas salen del horno listas para su empleo, sin embargo, son muchos los productos que requieren una o más operaciones posteriores, bien sea para acrecentar su precisión o para dotarlos de unas características particulares.

La propia tecnología de la metalurgia está ya diseñada para reducir el número de acciones encaminadas al acabado, siendo por lo tanto en la mayoría de los casos una operación innecesaria.

Algunas de las opciones más comunes que se emplean son: [24]

- Reprensado: esta operación está encaminada a aumentar la densidad de la pieza. Someteremos al resultado del sinterizado a nueva compresión en frío cuya presión es igual o superior a la realizada en la fase de compactación, de forma que las dimensiones se reducen y por lo tanto aumente su densidad.
- Dimensionado: esta operación es equivalente a la anterior, pero con ella se pretende mejorar las tolerancias dimensionales.
- Acuñado: el proceso seguido es el mismo que en los dos casos anteriores, pero en este caso su finalidad es mejorar la geometría.
- Impregnación: se aprovecha de la porosidad de la pieza sumergiéndola en algún líquido a la vez que se le aplica alguna presión o depresión, pudiendo obtener así por ejemplo piezas autolubricadas. [46]
- Infiltración: al igual que la anterior aprovecha la porosidad de la pieza para permitir que algún metal con un punto de fusión menor rellene todos los huecos. Con él se consigue el sellado de poros, un aumento de la tenacidad, o la mejora de la maquinabilidad como es el caso del galvanizado.
- Mecanización: se emplean herramientas de corte para realizar alguna modificación geométrica o de acabado.

3.3. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS PULVIMETALÚRGICOS.

Dado que las propiedades de los productos sinterizados dependen de tantas variables (tipo y tamaño del polvo, cantidad y tipo de lubricante, presión de prensado, temperatura y tiempo de sinterización, tratamientos de acabado, etc.) es difícil exponer una información de validez general. Las propiedades abarcan todos los valores desde los correspondientes a las piezas porosas de baja densidad, con resistencias del orden de solo 70 MPa, hasta los de las piezas de alta densidad y porosidad mínima, con resistencias de 275 a 350 MPa como valores más comunes. En general, las propiedades

mecánicas muestran una fuerte dependencia con la densidad, dependencia que las propiedades relacionadas con la fractura, tales como tenacidad, ductilidad y fatiga, exhiben más intensamente que la resistencia y la dureza.

Los aleantes se añaden para conseguir polvos de alta resistencia, por lo que las propiedades resultantes tienden a quedar por debajo de las de los productos forjados en cuantías variables, pero habitualmente importantes. [20]

Si para elevar la densidad, se emplean prensas de más capacidad o se hacen operaciones de forja, tanto más tenderán las propiedades mecánicas de los sinterizados a aproximarse a las de los forjados.

La porosidad puede asimismo afectar a las propiedades físicas. Dada la existencia de cavidades y fisuras de oclusión, la resistencia a la corrosión tiende a ser menor. Con la densidad varían también las propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas. Como aspecto positivo, la porosidad favorece mucho la amortiguación de sonido y las vibraciones y numerosas piezas sinterizadas se diseñan para aprovechar esas características. [39]

3.4. PRODUCTOS SINTERIZADOS.

Los productos comúnmente producidos por pulvimetalurgia pueden clasificarse generalmente, en cuatro grupos: [15]

Productos porosos:

Tales son cojinetes, filtros y reguladores de presión y caudal. Un gran volumen de productos sinterizados lo constituyen cojinetes impregnados de aceite hechos de aleaciones de hierro o cobre. Se aplican extensamente en electrodomésticos y automóviles, ya que no requieren engranarse durante su vida en servicio. Los filtros pueden hacerse con poros de casi todas las medidas, algunos de hasta 0,0025 milímetros.

Productos de formas complicadas:

Requerirían un mecanizado considerable fabricados por otros procedimientos. Por sinterizado se fabrican grandes cantidades de pequeños engranajes. Gracias a la precisión y acabado fino posibles, muchas piezas no necesitan más elaboración y otras solo un leve mecanizado final. Algunos de estos engranajes están impregnados en aceite y, por tanto, son autolubricados. Otras formas complejas, tales como fijadores, levas y pequeñas palancas de disparo, que de ordinario suponen unos costes de mecanizado elevados, es frecuente que puedan obtenerse económicamente por pulvimetalurgia.

Productos de materiales de mecanizado muy difícil:

Una de las primeras aplicaciones modernas de la pulvimetalurgia fue la producción de herramientas de corte de carburo de wolframio. Esta sigue siendo una aplicación importante, a la que se ha incorporado el uso de otros carburos.

Productos que reúnen las propiedades de dos metales o de metales y no metales:

Esta característica singular de los procesos pulvimetalúrgicos se aprovecha en no pocos productos. Así, en la industria eléctrica, se acostumbra a combinar cobre y grafito en componentes tales como escobillas de grupos convertidores, a las que el cobre aporta su aptitud para admitir corrientes de gran intensidad y el grafito la lubricación. Análogamente, se han construido cojinetes de grafito combinado con hierro o cobre, o de mezclas de dos metales, tales como estaño y cobre, en las que un metal más blando se dispersa en una matriz de otro más duro.

En los contactos eléctricos se combinan muchas veces cobre o plata con wolframio, níquel o molibdeno. El cobre o la plata proporcionan una gran conductividad, mientras que el wolframio, níquel o molibdeno proveen de resistencia a la fusión a causa de la elevada temperatura de formación de arco de todos ellos.

3.5. VENTAJAS E INCONVENIENTES.

Al igual que la mayoría de los demás procesos de manufactura, la pulvimetalurgia posee algunas ventajas e inconvenientes propios con los que deben familiarizarse los proyectistas para aprovecharlas. [14]

VENTAJAS:

- Gran rapidez de producción: Las etapas del proceso son todas sencillas y pueden lograrse altas cadencias de producción. Las exigencias de mano de obra son reducidas porque el proceso es muy automatizable. La uniformidad y reproducibilidad se cuentan entre las más altas.
- Posibilidad de producir formas complicadas: Aparte de las limitaciones expuestas antes, es posible producir formas muy complicadas, tales como engranajes de combinación, levas y chavetas internas. Muchas veces pueden obtenerse sinterizadas piezas que no pueden mecanizarse ni fundirse económicamente.
- Posibilidad de conseguir una amplia gama de composiciones: Pueden obtenerse sin inconvenientes piezas de una pureza muy alta, o combinarse materiales completamente distintos. Existe la posibilidad de ajustar las composiciones a los pedidos.
- Posibilidad de conseguir una amplia gama de propiedades: La densidad puede variar desde la de los productos de alta porosidad o permeables, hasta la de los de alta densidad, equivalentes a sus homólogos forjados. El amortiguamiento de ruidos y vibraciones puede adaptarse a la medida de cada producto. Es, así mismo posible una amplia variación en la resistencia mecánica.
- Eliminación de la chatarra: La pulvimetalurgia es el único proceso de fabricación ordinario en el que no se desprecia material, mientras que, en el moldeo, el mecanizado o la conformación en prensa, la chatarra excede muchas veces del 50 %. Esto es importante cuando intervienen materiales de precio, y a menudo

posibilita la utilización de materiales más caros sin incremento del coste global del producto.

INCONVENIENTES:

- Características mecánicas inferiores: En la mayoría de los casos, para un material dado, las piezas sinterizadas carecen de las propiedades físicas de las forjadas o fundidas. Por tanto, hay que limitar su uso cuando intervienen tensiones mecánicas elevadas. No obstante, es frecuente que pueda alcanzarse la resistencia mecánica necesaria recurriendo a materiales diferentes, y habitualmente más caros, o a una segunda elaboración como la forja.
- Costo de matrices relativamente alto: Dado lo elevado de las presiones y la gran abrasión que se da en el proceso, las matrices deben construirse de materiales caros y ser relativamente robustas. Casi nunca será económico producir menos de 10.000 piezas iguales.
- Costo de materiales elevado: Por unidad de peso, los metales en polvo son considerablemente más caros que los laminados o fundidos. Sin embargo, la ausencia de chatarra y la desaparición del mecanizado suelen compensar el costo de la materia prima. Además, como la pulvimetalurgia se aplica habitualmente a la obtención de piezas más bien pequeñas, en la práctica dicho costo no es grande.
- Limitación del diseño: Realmente, la pulvimetalurgia no es adecuada a determinadas formas. Así, las piezas deben presentar una sección uniforme a lo largo de la dirección de compresión, el cociente longitud/diámetro está limitado y más aún el tamaño global que debe adaptarse a la capacidad de las prensas disponibles.
- Disminución de la resistencia a la corrosión: Una de las principales desventajas de los aceros pulvimetalúrgicos frente a los comerciales es la menor resistencia a la corrosión, puesto que se trata de un material poroso y la superficie expuesta será mayor.

3.6. PROCESO PULVIMETALÚRGICO PARA LOS ACEROS INOXIDABLES.

Los componentes de acero inoxidable forman un pequeño pero importante segmento del mercado de componentes pulvimetalúrgicos. Para obtener las propiedades físicas y mecánicas y la resistencia a corrosión óptimas, se requieren mayor sofisticación y control que los necesarios en la fabricación de componentes de aceros al carbono o baja aleación, en particular en el área de la sinterización.

Los aceros inoxidables sinterizados son generalmente empleados en aplicaciones especiales, donde sus propiedades superiores frente a aceros dulces o de baja aleación justifican el aumento de coste.

Ya hemos indicado que existen muchas razones para elegir los aceros inoxidables como componentes pulvimetalúrgicos pudiendo resumirse en:

- Resistencia a corrosión.
- Resistencia a oxidación.
- Buenas propiedades mecánicas, ductilidad y resistencia al impacto.
- Resistencia a elevada temperatura.
- Resistencia al desgaste.
- Propiedades magnéticas.
- Tratable térmicamente.
- Maquinabilidad.
- Buena apariencia superficial.

La resistencia a la corrosión es a menudo la razón más importante para la selección de los aceros inoxidables, frente a otro tipo de aleaciones. Sin embargo, un proceso de fabricación inadecuado puede reducir de forma significativa su resistencia a la corrosión, y destruir, su principal ventaja, como ya se ha comentado la porosidad inherente en estos materiales hace que el área expuesta sea mucho mayor y la resistencia a la corrosión disminuye. Las buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a elevada temperatura, al igual que su buena resistencia al desgaste, son otras de las razones importantes a la hora de su elección.

Los polvos de acero inoxidable se suelen emplear directamente tras su proceso de obtención, aunque los del tipo martensítico pueden ser recocidos, para mejorar su densidad en verde y su compresibilidad. La forma de las partículas es controlada para producir polvos con densidades aparentes entre 2.5 g/cm³ y 3.2 g/cm³, obtener buenas densidades en verde y buena compresibilidad. [19]

3.6.1. FABRICACIÓN DEL POLVO DE ACERO INOXIDABLE.

En los procesos de atomización actuales, el caldo de acero inoxidable se prepara, habitualmente a base de chatarra, empleándose también hierro puro, níquel (en forma de cátodos, pellets o electrolítico) y cromo y molibdeno (añadidos como ferroaleaciones), siendo de gran importancia el control de la composición, para asegurar una atomización eficiente y obtener las propiedades deseadas en el polvo fabricado. [40]

La fusión de las materias primas se lleva a cabo en hornos de inducción (tanto en vacío como en atmosfera controlada). El metal fundido pasa a una cámara de atomización. El fluido más empleado en la atomización del acero inoxidable es el agua (aproximadamente a 14 MPa), aunque también se emplean gases. Las gotas fundidas atomizadas de acero inoxidable caen libremente al fondo de la cámara de atomización, que esta rellena de agua. La mayoría de las gotas han solidificado durante la atomización o durante esa caída al fondo de la cámara de atomización. Las partículas restantes solidifican al entrar en contacto con el agua. El agua es separada del polvo mediante centrifugación, filtración o calentamiento. Después de ser secado, el polvo es cribado para eliminar las partículas más grandes y obtener el polvo comercial con una granulometría determinada. En el caso de los aceros inoxidables austeníticos no se requieren más tratamientos, pero el polvo de los martensíticos debe ser recocido para su utilización pulvimetalúrgica. [41]

Al final se consiguen polvos menores de 150 μm y con un 35 a 50% del polvo menor de 44 μm . Por otro lado, la forma de las partículas es función del medio y de las condiciones de atomización; así, la atomización en agua producirá polvo de forma más irregular, mientras que en gas inerte o vapor se producirán partículas más redondeadas. Los polvos deben ser lubricados antes de compactar. [42]

Las presiones aplicadas normalmente oscilan entre 500 a 850 MPa, las cuales son altas comparadas con las presiones utilizadas para los polvos de hierro y los aceros de baja aleación. [20]

3.6.2. SINTERIZACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.

El correcto control del tiempo, la temperatura y la atmosfera de sinterización tiene una fuerte influencia sobre la resistencia a la corrosión del material. Es bien conocido, que la resistencia a corrosión de los aceros inoxidable sinterizados, es inferior a la de sus equivalentes inoxidable convencionales debido a una serie de factores como: [43]

1. Presentan numerosa porosidad interconectada o aislada, por lo que presentan mayores áreas superficiales.
2. La posible existencia de restos de lubricante procedentes de la etapa de compactación.
3. Presencia de ciertos elementos aleantes como el silicio (que se emplea para favorecer la atomización), formación de fase sigma durante la sinterización.
4. Contenido de carbono, oxígeno e impurezas, que producen una disminución de cromo en la matriz, debido a la formación de precipitados de dichos elementos. Todo ello ha provocado que se investiguen las complejas relaciones existentes entre los parámetros de la sinterización y las propiedades físicas y químicas de los aceros inoxidable sinterizados.

Una eliminación completa del lubricante es crítica para obtener una buena resistencia a la corrosión. En la mayoría de las operaciones comerciales, en las que se emplean hornos continuos con atmosferas de amoniaco disociado, la necesidad de emplear aire para quemar el lubricante implica que la deslubricación se debe realizar previamente en un horno distinto, con un adecuado control de la temperatura y de la atmosfera en el mismo. [49]

Una de las principales características de los aceros inoxidable sinterizados es que presentan mayor área superficial que los productos convencionales, por lo que

estos son susceptibles de reaccionar con la atmosfera del horno de sinterización, dando compuestos que producen una disminución en las propiedades químicas del producto. En nuestro caso estas fases se forman preferentemente cuando se utilizan bajas velocidades de enfriamiento. Como resumen podemos dar algunos efectos que producen las atmósferas de sinterizado más comúnmente utilizadas en estos productos:

Hidrógeno de bajo punto de rocío:

- Alto grado de densificación y contracción.
- Menores resistencias mecánicas y mayor ductilidad.
- Buenas resistencias a la corrosión.

Amoniaco disociado de bajo punto de rocío:

- Mejor grado de densificación y contracción.
- Mejores resistencias mecánicas y menor ductilidad.
- Menor resistencia a la corrosión.

Vacío:

- Empleando gas inerte (principalmente argón) como gas de fondo, se obtienen similares propiedades a la sinterización en hidrógeno.
- Empleando nitrógeno en gas de fondo, se obtienen similares propiedades a la sinterización en amoniaco.

N₂ / H₂:

- Rápida absorción de nitrógeno, lo que provoca la formación de nitruros de cromo.
- Menor resistencia a la corrosión intergranular.

No hay que restar importancia a la velocidad y al tiempo de enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Estos parámetros marcan en sobremanera las propiedades finales de los aceros que se fabrican. Dependiendo de la velocidad de extracción del calor se distinguen las siguientes velocidades de enfriamiento:

- Lenta: Se considera sobre los 20°C/min.
- Normal: Sobre 65°C/min.
- Rápida: Cuando oscila alrededor de los 250°C/min.

Durante el enfriamiento los carburos y los nitruros tienden a precipitar en forma de finas partículas. Con una velocidad de enfriamiento lenta como a la que están sometidos los materiales que se enfrían en horno, la precipitación de estos elementos se produce en los bordes de grano, con lo cual se origina un aumento de la resistencia mecánica y una disminución de la ductilidad y mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular. Con velocidades de enfriamiento normales, que son las que se utilizan normalmente en pulvimetalurgia, la precipitación en los bordes de grano se reduce mucho. Consecuentemente la resistencia mecánica disminuye, pero aumenta la ductilidad y mejora el comportamiento a la corrosión. Con el enfriamiento rápido (agua) se evita la aparición de carburos y nitruros completamente. En el caso que enfriamiento lento se realizará un tratamiento de solubilizado posterior para disolver estas fases.

Son muchos los factores a tener en cuenta en las propiedades tanto mecánicas como químicas de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos y que la mayoría de ellos son independientes entre sí. Los más importantes están resumidos a continuación:

- Cuanto mayor sean los restos de lubricante peor será su comportamiento a la corrosión.
- Con mayores densidades en verde se obtienen mejores propiedades mecánicas y químicas del producto final.
- Cuanto más elevado sea el tiempo y la temperatura de la sinterización, mejores propiedades mecánicas y químicas presentara la pieza.
- El punto de rocío de la atmosfera deberá ser el más bajo posible, para disminuir la cantidad de óxidos presentes.
- En la atmosfera de vacío se deberá utilizar un gas de fondo para evitar la vaporización del cromo (dependiendo de la presión).



- Con mayores velocidades de enfriamiento se obtendrán mejores resistencias a la corrosión.

[21]



4. Biomateriales



4. BIOMATERIALES.

4.1. INTRODUCCIÓN.

La esperanza de vida de la población cada vez es mayor, esto implica que los avances en biomedicina han de ir acordes. Para mantener el nivel de calidad de vida a cada vez un mayor número de personas, se ha necesitado la evolución de la medicina y la ingeniería.

Los biomateriales se definen según el consenso alcanzado en el Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, celebrado en Chester en 1986, como “cualquier sustancia, o combinación de sustancias (a excepción de los fármacos), de origen natural (tejidos bovinos o porcinos, proteínas del tejido conectivo) o sintético (metales, polímeros o cerámicos), que pueden ser usados por algún período, como todo o como parte del sistema que trata, aumenta o reemplaza algún tejido, órgano o función del cuerpo”. [26]

Las principales funciones de estos materiales son: asistencia en la regeneración celular, la sustitución de una parte del cuerpo que ha perdido su función natural debido a un traumatismo o enfermedad, o simplemente mejorar esa función o corregir anomalías.

El uso de biomateriales reemplazando tejidos en órganos o sistemas, se resume a continuación en las siguientes tablas: [28]

ÓRGANO	EJEMPLOS
Corazón	Marcapasos, válvulas artificiales, corazón artificial
Corazón Pulmones	Máquina de oxígeno
Ojos	Lentes de contacto, lentes intraoculares

Orejas	Estribos artificiales, implantes de hueso de caracol
Huesos	Rodillos intramedulares
Riñón	Máquinas de diálisis
Vejiga	Catéteres, stents

Tabla 4.1: Uso de biomateriales reemplazando funciones de órganos. [28]

SISTEMA	EJEMPLOS
Esqueleto	Implantes de articulaciones, cajas intervertebrales
Muscular	Suturas, estimulador muscular
Digestivo	Suturas
Circulatorio	Válvulas del corazón, venas artificiales, dispositivos de asistencia ventricular
Respiratorio	Máquinas respiratorias
Intergumentario	Suturas, vendajes en quemaduras, piel artificial
Nervioso	Drenajes, marcapasos, estimuladores nerviosos
Endocrino	Células pancreáticas encapsuladas
Reproductivo	Mamoplastias
Urinario	Catéteres, stents

Tabla 4.2: Aplicación de biomateriales en diferentes sistemas del organismo. [28]

Según su composición química, los biomateriales se clasifican en metálicos, plásticos (o poliméricos), cerámicos y compuestos; de acuerdo con su origen, en naturales y sintéticos y por su estructura, en sólidos y porosos, pero existe otra clasificación práctica que comprende dispositivos implantables ortopédicos y vasculares

(como los tubos de dacrón utilizados como sustitutos de venas), marcapasos, anticonceptivos, dentaduras fijas y removibles. Los dispositivos no implantables incluyen sondas, catéteres y globos angioplásticos que permiten realizar operaciones de dilatación de venas o arterias obstruidas. [32]

El conocimiento –y la aplicación– de los biomateriales involucra un amplio espectro de disciplinas: medicina, biología, química, física, mecánica, metalurgia, ingeniería, informática y computación; así como numerosas áreas de actividad, algunas bien establecidas y otras nuevas o innovativas, las cuales se desarrollan en instituciones de estudio e investigación, hospitales y escuelas de medicina, como, por ejemplo: [30]

- Implantes ortopédicos biocompatibles, por ejemplo, para reparación de huesos, tendones, cartílagos y articulaciones.
- Rehabilitación de tejidos y órganos, disciplina también conocida como ingeniería de tejidos blandos, que ya ha producido piel artificial para injertos en casos de quemaduras graves.
- Materiales dentales para implantes, prótesis fijas o removibles y puentes fijos para mantener la función, salud y estética bucal y dental.
- Sistemas de dosificación de medicamentos y antibióticos por cápsulas injertadas debajo de la piel, controladas por biosensores, operados en casos de infección.
- Bioelectrónica molecular, con base en polímeros conductores de corriente eléctrica y modelos moleculares computarizados, usando biomoléculas para construir nuevos biomateriales.
- Dispositivos y métodos anticonceptivos manufacturados con materiales metálicos plásticos, o implementados por sistemas químicos o biológicos hormonales.
- La nanotecnología facilita la creación de nanorrobots, tan minúsculos que se introducen en las arterias, y pueden detectar y destruir depósitos de grasa; de este modo mejoran tanto la circulación de la sangre como el abastecimiento de

oxígeno a los órganos y tejidos del cuerpo. Las nanopartículas se utilizan en biomedicina y biotecnología para la producción de enzimas y moléculas bioactivas y en la separación de tejidos blandos.

- Circuitos integrados nano, que se utilizan como partes integrales de los implantes cerebrales, sirven para investigar y tratar enfermedades y trastornos de las redes neuronales, bajo el control de computadoras muy potentes.

4.2. BIOCOMPATIBILIDAD.

La propiedad trascendental en la interacción biomaterial–cuerpo humano es la biocompatibilidad, o sea, la ausencia de una reacción fisicoquímica perniciosa del biomaterial implantado con los tejidos y los fluidos biológicos corporales, también llamados soluciones fisiológicas. Un ejemplo: el implante no debe alterar la composición y las propiedades de los componentes de la sangre (glóbulos rojos y blancos, proteínas, lípidos) y tampoco coagular la sangre, para evitar trombos.

Las características de la superficie del implante: rugosidad, grado de pulido, porosidad, potencial eléctrico, humectación y comportamiento hidrofóbico o hidrófilo, son factores decisivos que afectan su compatibilidad y determinarán la interacción del implante con las bacterias y su capacidad de colonizar su superficie, puesto que éste es el primer contacto con el cuerpo humano que va a determinar el proceso de asimilación o rechazo del implante, así como la velocidad del proceso curativo y, finalmente, la falla o éxito de la implantación.

La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico creando, en forma progresiva, irritación, inflamación o infección, a tal grado crítico que se debe remover el implante para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la función de los órganos cercanos con graves consecuencias en la salud del paciente. Sin embargo, a veces es necesaria la interacción entre el implante y el tejido aledaño, cuando diminutas arterias o extremos de músculos penetran en los poros de un recubrimiento bioactivo de hidroxiapatita sobre implantes ortopédicos de titanio; con este contacto se establece un anclaje mecánico que evita el uso de una unión mecánica con clavos, tornillos, cemento cerámico o plástico. [26]

A continuación, se expone una tabla con los distintos biomateriales y sus aplicaciones. [33]

BIOMATERIAL	PROPIEDADES	APLICACIONES
Aceros inoxidables, aleaciones de Titanio (Ti), de cobalto, (Co), HNS, Nitinol	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales
Cobre (Cu)	Se corroe en el útero	Dispositivos anticonceptivos
Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibles con saliva	Implantes dentales y reparaciones.
Espirales vasculares elásticas (stents)	Biocompatibles con saliva	Reparación de venas y arterias
Plásticos (Polímeros) Hule (goma) sintético Polietileno, polipropileno, acrílicos, teflón	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial: nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial Cirugía plástica estética
Dacron, Nylon (Poliéster)		Hilos de suturas
Cerámicos Óxidos metálicos, alúmina (Al ₂ O ₃), Zirconia (ZrO ₂), Titania (TiO ₂), fibra	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza,	Caderas protésicas, dientes cerámicos, cementos

de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	dificultad de maquinado y fabricación	
Compuestos Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita porosa Material cubierto con carbón o diamante	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a La tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardiaca, restauración de articulaciones

Tabla 4.3: Métodos de producción de polvos metálicos. [33]

4.3. METALES COMO MATERIALES DE USO BIOMÉDICO.

El empleo de metales en el campo de la medicina es bastante antiguo, existiendo una clara evidencia de ello a través de los estudios arqueológicos de diversas civilizaciones primitivas.

Los primeros datos fidedignos respecto a la aplicación de metales, datan de los siglos II y III A.c., pues se tiene constancia de que Hipócrates utilizó alambres de oro para realizar suturas.

El criterio de selección de materiales se basaba más en su disponibilidad y resistencia mecánica que en su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión en el cuerpo humano.

El primer trabajo sobre tolerancia de los implantes metálicos se debe a Levert, quien en 1829 estudió el efecto de implantes de platino, plata, oro y plomo en perros.

Tres nuevos descubrimientos cambiarían el rumbo de la medicina, particularmente en el campo de la cirugía. En 1867 Listen introduce el uso de antisépticos, en 1883 Pasteur introduce sus técnicas de asepsia y Roentgen en 1895,

descubre los rayos X. Estos descubrimientos dieron una nueva dimensión a la cirugía ortopédica al permitir el implante de piezas previamente esterilizadas y poder controlarlas posteriormente. Estos logros de la ciencia pusieron de manifiesto la falta de materiales adecuados para implantes. La primera aleación metálica desarrollada específicamente para ser utilizada en el cuerpo humano fue el acero de vanadio, el cual se utilizó para confeccionar placas y tornillos para osteosíntesis. Hacia 1930, es cuando se consiguen las primeras aleaciones que reúnen condiciones de material protésico adecuado a la reparación de huesos, son las aleaciones de base Co y los actualmente difundidos aceros inoxidables.

La razón de su tolerancia se atribuyó a su elevada resistencia a la corrosión frente a los fluidos del cuerpo. El titanio se usaría por primera vez en 1951 por Leventhal, el cual asegura que es tan tolerante como el Vitalio (aleación Co-Cr) y el acero inoxidable. [26]

4.3.1. ACERO INOXIDABLE COMO MATERIAL BIOMÉDICO.

El primer acero inoxidable utilizado para la fabricación de implantes fue el 18-8, por sus apropiadas características mecánicas y resistencia a la corrosión. Posteriormente, se introdujeron los aceros 18-8-Mo con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión en soluciones salinas.

Esta aleación fue conocida como acero inoxidable 316. En los años 50, el contenido de carbón de acero 316 fue reducido de 0.08% (tanto por ciento en peso) hasta un máximo de 0.03%, lo que mejoró su resistencia a la corrosión en soluciones cloruradas. Este acero pasó a denominarse 316L.

Los aceros inoxidables, especialmente el 316L y el 316LVM, colados en vacío, se siguen utilizando como biomateriales osteoarticulares, principalmente para la fabricación de clavos intermedulares, tornillos y placas de osteosíntesis.

Su composición química es la siguiente: 65%Fe, 17-20%Cr, 10-17%Ni, 2-4%Mo, 0.03%C, con menos del 2.8% de otros componentes como Mn, P, S, Si. Estos aceros no son endurecibles por tratamiento térmico, pero pueden endurecerse por trabajos en frío. Metalúrgicamente, el níquel estabiliza la fase austenítica, a temperatura ambiente y

mejora la resistencia a la corrosión, aunque la estabilidad de esta fase depende también del contenido de Cr. Sus características mecánicas son una resistencia a la deformación de 260 a 890 MPa y un módulo elástico de 200GPa, lo que supone un valor unas 12 veces superior al del hueso cortical. [48]

Aleaciones CoCr

Existen básicamente dos tipos de aleaciones cobalto-cromo; una de ellas es la elaboración CoCrMo, que se utiliza para piedras moldeadas, mientras que la otra aleación de CoNiCrMo, es adecuada para piezas forjadas en caliente.

La primera ha sido utilizada durante muchos decenios en odontología y recientemente para la fabricación de prótesis articulares. La aleación es para la forja, sin embargo, es un producto relativamente nuevo que se viene utilizando para la fabricación de vástagos de prótesis que soportan grandes esfuerzos, tales como los de cadera y rodilla.

La ASTM recomienda cuatro tipos de aleaciones de CoCr para aplicaciones en implantes:

- La aleación CoCrMo (F75) para moldeo
- La aleación CoCrWNi (F90) para forja
- La aleación CoNi CrMo (F562) para forja
- La aleación CoNiCrMoWFe (F563) para forja.

En la actualidad, solamente dos de estas cuatro aleaciones se utilizan extensamente en la fabricación de implantes, la F75 y la F562.

Metalúrgicamente los dos elementos básicos de las aleaciones CoCr forman una solución sólida de hasta 65% de Co. El Mo se añade como afinador de grano, lo que aumenta la resistencia de la aleación después de moldeada o forjada.

Las características de abrasión de la aleación forjada de CoNiCrMo son similares a las de la aleación CoCrMo moldeada (cerca de 0.14mm/año en pruebas de simulación). Los elevados valores de resistencia y límite de fatiga de la aleación CoNiCrMo forjada la hacen adecuada para aplicaciones que impliquen prolongados tiempos de servicio bajo sollicitaciones de flexión y fatiga, como es el caso de los vástagos en prótesis de cadera.

Como en otras aleaciones, el incremento de resistencia va acompañado de una disminución de la ductilidad. Tanto las aleaciones de moldeo como las de forja presentan una buena resistencia a la corrosión. Uno de los elementos que se libera en la reacción de corrosión es el Ni, pudiendo producir problemas importantes de alergia. La velocidad de liberación de estos iones es aproximadamente $1 \times 10^{-11} \text{g/cm}^2\text{h}$.

El módulo de elasticidad de las aleaciones de CoCr no cambia con el estado del material. Sus valores oscilan entre 220 y 234 GPa, y son algo más altos que los de los aceros inoxidable.

Esto puede tener algunas implicaciones en la transmisión de esfuerzos de la prótesis al hueso en el caso de implantes articulares, aunque el efecto del aumento del módulo respecto a la fijación y longevidad del implante aún no está del todo claro.

Aleaciones de Ti

La aplicación del titanio para la fabricación de implantes data de los años 60. Las experiencias de implantación de Ti en fémures de animales, pusieron de manifiesto que su biocompatibilidad era similar a la del acero inoxidable y el Vitalio (CoCrMo).

La baja densidad del titanio, 4.5g/cm^3 en comparación con los 7.9g/cm^3 del acero inoxidable, los 8.3g/cm^3 del CoCrMo moldeado y los 9.2g/cm^3 del CoNiCrMo forjado, junto con sus buenas propiedades mecánicas y electroquímicas son las características más sobresalientes de este material con vistas a su aplicación para la fabricación de implantes osteoarticulares hacen que sea un material altamente notable para su uso como biomaterial.

Existen cuatro grados de materiales de titanio comercialmente puros utilizados en implantes quirúrgicos.

El contenido de impurezas como el oxígeno, hidrógeno y nitrógeno debe controlarse cuidadosamente, puesto que el oxígeno en particular ejerce gran influencia sobre las propiedades mecánicas.

El titanio es un material alotrópico y la adición de elementos aleantes le confiere la posibilidad de modificar sus propiedades en un amplio rango.

El módulo elástico del titanio y sus aleaciones (105-110 GPa) es aproximadamente la mitad del de los aceros inoxidable y de las aleaciones CoCrMo, sin embargo, su ductilidad es menor, así como su resistencia al esfuerzo cortante y al desgaste.

Su elevada resistencia a la corrosión se debe a la formación de una delgada capa de óxido, compacta y adherente, que pasiva el material, y que bajo condiciones fisiológicas determina una velocidad de corrosión muy baja.

En comparación con los aceros inoxidable y las aleaciones CoCr, el titanio y sus aleaciones presentan una inercia química y unas características mecánicas más adecuadas para implantes que los materiales anteriores, aunque con un coste económico mucho más elevado. [33]

4.3.2. PROBLEMAS QUE PLANTEAN LOS BIOMATERIALES METÁLICOS.

A pesar del alto grado de perfección logrado en la fabricación e implantación de los biomateriales metálicos actuales, en los que es difícil encontrar un fallo de índole mecánica, como una rotura de un vástago, o bien una infección, siguen vigentes problemas que, si bien se han minimizado, no se han resuelto aún. Entre los problemas que preocupan a los investigadores se encuentra la superficie articulante de la prótesis y los efectos derivados de la fricción entre las superficies de los materiales que están en contacto. Dichos problemas son principalmente el desgaste, la corrosión, y las consecuencias biológicas que se derivan de este tipo de procesos como presencia de terceras partículas, toxicidad, osteólisis, alergias, etc. [27]

Los aceros inoxidable más comunes son el 304 y el 316 (comúnmente usado para implantes dentales), que son particularmente populares porque los resultados que les confieren su microestructura austenítica hacen que tengan una excelente combinación de resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas y físicas. El acero 316 contiene una gran cantidad de níquel, pues es un gran estabilizador de la austenita, una gran cantidad de cromo y una pequeña parte de molibdeno con el fin de mejorar la fuerza y resistencia a la corrosión de este acero además de hacerlo un material no magnético, sin embargo, la seguridad, fuerza y resistencia a la corrosión de este acero no es suficiente para su uso en biomedicina pues muchas veces se fractura en el cuerpo humano debido a la corrosión. Además, se está incrementando cada vez más las alergias debidas al níquel como dermatitis de contacto y es probable que la posibilidad de algún tipo de rechazo quizás sea la causa de aflojamiento de algunas prótesis.

El interés sobre los efectos que los materiales producen al ser introducidos en el organismo es paralelo al uso de los mismos. Un efecto bien conocido es la liberación de materiales de los implantes, especialmente metales por efecto de la corrosión. Al ser los fluidos corporales de carácter salino, atacan la superficie de los metales con los que contactan, produciendo una disolución paulatina y uniforme del metal. En el caso de los metales también es posible la corrosión por efecto de las corrientes electrogalvánicas generadas por la coexistencia, y en un mismo sujeto y en proximidad, de implantes con distintas clases de metales. La importancia de estas corrientes es probablemente escasa en la mayoría de los sujetos. [29]

La cantidad total de metales liberada por efecto de la corrosión es relativamente baja (se estima que entre 0,15-0,30 $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{día}$ y alrededor de 11mg/año para una prótesis total de cadera) pero es un factor que contribuye a la acumulación de metal.

Las partículas metálicas liberadas por el desgaste y la corrosión no pasan al organismo tal cual, sino que son fagocitadas por las células. Su digestión intracelular origina la disolución de las partículas metálicas y su distribución posterior por los fluidos corporales. [31]

En la década de los setenta del siglo pasado, se cuantificaron las sustancias liberadas mediante espectrometría de absorción atómica.

En varios estudios posteriores se ha confirmado la presencia en diversos fluidos (líquido sinovial, sangre humana total, suero, orina) de iones metálicos de níquel, cobalto y cromo. La presencia de iones metálicos en el organismo no inertes, produce una serie de efectos; desde respuestas fisiológicas a respuestas patológicas:

- Unión a proteínas, especialmente albúmina. Habitualmente de forma reversible.
- Quimiotaxis: se ha demostrado que el níquel puede ser quimioatrayente, aumentando la respuesta inflamatoria aguda.
- Efectos enzimáticos: posibles interacciones con procesos enzimáticos por exceso de iones.
- Toxicidad: por el efecto acumulativo de los metales.
- Carcinogénesis: especialmente neoplasias del sistema.
- Respuesta inmune.

Es por esta serie de factores que la industria ha tenido que desarrollar y mejorar el acero inoxidable consiguiendo que, con una menor o nula cantidad de níquel, se siga manteniendo la estructura austenítica estabilizada, además de la fuerza y la resistencia a la corrosión que debe tener para ser un material biocompatible con el ser humano.

La pérdida del balance austenítico que supone la reducción del níquel debe ser repuesta mediante otros elementos gammágenos, principalmente C, N, Cu, Mn y Co, en cantidades tales que confieran una estructura austenítica estable y no originen problemas de fabricación industrial ni alergias.

Según unos estudios de IARC Working Group on the Evaluation and Carcinogenic Risks to Humans y Toxicology Today de E. Yano sostienen que el manganeso también está provocando reacciones alérgicas en humanos. Es por esto, que se tenga interés en disponer de un acero libre de níquel y libre o con un bajo contenido de manganeso siendo sustituido por un alto contenido en nitrógeno. Por ello, en este proyecto se van a realizar estudios de este tipo de aceros altos en nitrógeno y

libres de níquel y manganeso frente a la corrosión y tribocorrosión en un medio biológico (PBS) que simula los fluidos sinoviales.

Además de lo anteriormente expuesto sobre las alergias, del níquel y otros metales, cabe resaltar su coste. El coste de los aceros inoxidable comunes es sustancialmente determinado por el coste de los ingredientes. El coste del cromo que es esencial como “ingrediente inoxidable” no es alto, pero las adicciones de elementos que mejoran la resistencia a la corrosión (especialmente molibdeno) o que modifican las propiedades de fabricación (especialmente el níquel) añaden mucho coste.

Por lo tanto, también económicamente se va a ver favorecida la creación de aceros sin níquel y con bajo o nulo contenido de manganeso, pues el nitrógeno va a sustituir al níquel abaratando así su coste sin perder las propiedades que le confiere la austenita estable. [29]

4.3.3. EVOLUCIÓN DE LOS BIOMATERIALES METÁLICOS.

Las propiedades que un biomaterial metálico ideal debería cumplir para sustituir, adecuadamente, alguna parte del aparato locomotor son las siguientes: [27]

- Poseer un módulo elástico lo más parecido al módulo del hueso (10-40 GPa)
- Una elevada resistencia a la corrosión y al desgaste con el fin de evitar la formación de iones y partículas.
- Una excelente biocompatibilidad con ausencia de reacciones de tejido adversas, con un óptimo grado de osteointegración en caso de que se produjeran dichas partículas, que fuesen reabsorbibles o que no sean tóxicas.
- Una adecuada resistencia para soportar cargas cíclicas

Del estudio de las propiedades de los diferentes biomateriales de uso hoy en día se desprende que, como era de esperar, no existe ningún metal o aleación que satisfaga plenamente los requerimientos anteriormente citados para garantizar una permanencia



indefinida del material implantado, con un mantenimiento continuado de las funciones de los tejidos sustituidos en el campo de los biomateriales.

Para superar esta limitación, se han llevado a cabo numerosas investigaciones tratando de producir modificaciones con el fin de conseguir estas propiedades en conjunto. En este sentido los materiales pulvimetalúrgicos pueden constituir una ventaja ya que nos permiten fabricar piezas de geometría compleja con una gran precisión dimensional y con unas características mecánicas más parecidas a las requeridas para su uso como biomateriales gracias a su porosidad que además favorecerá el crecimiento de los tejidos en torno a la prótesis. [26]



5. Fundamentos de corrosión

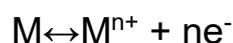


5. FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN.

5.1. FENÓMENO DE CORROSIÓN.

Existen muchas maneras para definir el fenómeno de corrosión, pero todas tienen como denominador común, el concepto del deterioro que sufren los metales y sus aleaciones que se debe a la acción de las diversas constituciones del medio ambiente en el que se encuentran inmersas. Este proceso ocurre de manera lenta pero continua. La causa principal del fenómeno de corrosión reside en la propia inestabilidad que tienen los metales y sus aleaciones en sus formas refinadas que tienen la tendencia natural a volver a su estado primigenio mediante el proceso de corrosión. Los efectos de la corrosión se traducen en elevados costes económicos además de poder resultar peligrosos. [35]

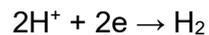
La corrosión metálica es esencialmente de naturaleza electroquímica y superficial, en medios acuosos o al menos húmedos, esto incluye la corrosión en soluciones que contengan agua, exposición atmosférica o a las que presenten una película de humedad superficial. Una rápida corrosión limitará la vida útil en servicio del material, afectando principalmente a las propiedades mecánicas y físicas para las que fue diseñado. La disolución del metal en medios acuosos se realiza en las zonas anódicas, en las que tiene lugar la transformación total o parcial del estado metálico al iónico como puede verse en la siguiente ecuación:



Esta es la reacción de corrosión generalizada que expresa la transformación del átomo metálico por oxidación en su ión positivo. En esta reacción, el número n de electrones producidos coincide con la valencia del ión metálico producido. Según con la teoría del potencial mixto, todos los electrones generados por las reacciones anódicas (o de oxidación) son consumidos por las correspondientes reacciones catódicas (o de reducción). Las reacciones de reducción ocurren en las zonas catódicas de un metal que se corroe o bien en el cátodo de una celda electroquímica. [50]

Las reacciones catódicas (consumo de electrones) más comunes que se encuentran en la corrosión electroquímica son las siguientes: [53]

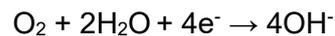
- Reducción de iones hidrógeno:



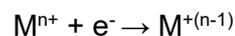
- Reducción de oxígeno (soluciones ácidas):



- Reducción del oxígeno (soluciones básicas o neutras):



- Reducción del ión metálico:



- Depositación metálica:



La naturaleza de las reacciones catódicas depende del pH de la solución y de la presencia de oxígeno disuelto u otros oxidantes. Con excepción de la corrosión a alta temperatura, en gases secos o en metales fundidos, la mayoría de los procesos corrosivos son de naturaleza electroquímica. [57]

Cada metal tiene una fuerza impulsora distinta para solubilizarse que se mide según un potencial que indica la tendencia del metal al ionizarse. El conocimiento del potencial de electrodo es de mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Los potenciales normales de electrodo están referidos a un electrodo de referencia, el electrodo de hidrógeno, al que se adjudica potencial nulo (f.e.m.), atribuyéndose signo negativo a los potenciales de los metales que son más

activos. Por otro lado, al colocar el metal en un electrolito que contenga sus propias sales, se establece un equilibrio, que se expresa por un potencial. Este potencial depende esencialmente del pH y del potencial de oxidación-reducción del electrolito, y se expresa según la ecuación de Nernst: [53]

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

En donde:

- E, el potencial corregido del electrodo.
- E° , el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción).
- R, la constante de los gases.
- T, la temperatura absoluta (escala Kelvin).
- n, la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.
- F, la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol).
- Ln(Q), el logaritmo natural de Q que es el cociente de reacción.

A una temperatura de 25°C y una atmosfera de presión, esta ecuación se expresa como:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log Q$$

En el caso de que el metal se sitúe en un electrolito que no contenga sus propias sales, los potenciales de electrodo dependen de muchos factores, destacando la magnitud de las corrientes de cambio para los distintos equilibrios, la formación de iones complejos, la precipitación de sustancias poco solubles sobre el metal y la presencia de películas de óxidos sobre el metal.

Por otro lado, cabe destacar el fenómeno de polarización que tiene lugar en el potencial del ánodo o del cátodo que afecta a la corriente en la celda, disminuyendo la densidad de corriente en la misma y, por tanto, la velocidad de corrosión. Así, la polarización puede producirse por activación, por concentración o por resistencia. [51]

La polarización por activación es una barrera de tipo físico o eléctrico que tiene lugar por la mayor energía que se necesita para que tengan lugar las reacciones anódicas o catódicas. La polarización por concentración se trata de una barrera química que se produce por la disminución de la concentración de iones. Finalmente, la polarización por resistencia se produce por la variación de resistividad eléctrica del electrolito. [52]

5.2. MECANISMOS DE CORROSIÓN.

La corrosión puede tener lugar de diferentes formas. De manera general su clasificación se basa según tres factores: [51]

- Naturaleza del medio corrosivo: En función de la naturaleza del medio corrosivo la corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca. Para que pueda darse corrosión húmeda es necesaria la existencia de un líquido o un grado de humedad, sin embargo, la corrosión seca generalmente involucra reacciones con gases en ambientes de alta temperatura.
- Mecanismo de corrosión: El fenómeno de corrosión puede llevarse a cabo bien por medio de reacciones químicas directas o bien por medio de reacciones electroquímicas.
- Aspecto del metal corroído: La corrosión puede tener lugar de manera general o uniforme, lo que indica que la velocidad de corrosión es similar a lo largo de toda la superficie del metal. Por otro lado, la corrosión también puede tener lugar de manera localizada, en la cual no se ve afectada toda la superficie por igual, sino sólo algunas pequeñas zonas. [69]

A continuación, se clasifican los diferentes tipos de corrosión existentes: [53]

- Corrosión uniforme o general: Este tipo de corrosión, consiste en un adelgazamiento equitativo de toda la superficie expuesta del metal. El medio corrosivo debe tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal en donde la corrosión química o electroquímica actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal. Este ataque general se basa en una acción

corrosiva celular localizada, en donde, muchos ánodos y cátodos están operando sobre la superficie del metal al mismo tiempo. La localización de las áreas anódicas y catódicas es continua sobre la superficie, dando como resultado una corrosión uniforme. Habitualmente resulta de la exposición atmosférica (especialmente a contaminantes industriales); exposición a agua fresca, salitres, suelos, agua salada (ambientes marinos), y a sustancias químicas diversas. La corrosión uniforme es la más común y la que genera mayores pérdidas de material, sin embargo, al ser de tipo superficial es también la más fácil de controlar y por tanto la que menos accidentes provoca.

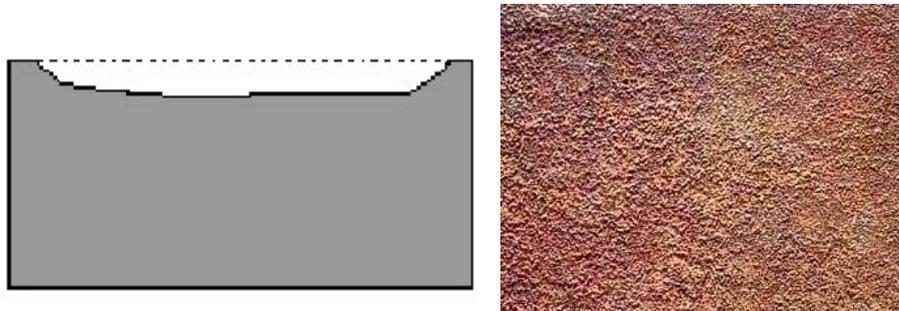


Ilustración 5.1: Corrosión uniforme. [53]

- Corrosión por picaduras: La picadura es una forma de corrosión altamente localizada que como resultado genera agujeros bien definidos que crecen rápidamente hacia el interior del material y que pueden generar daños catastróficos con muy poca pérdida de material. Estos agujeros pueden ser de diámetro grande o pequeño, pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños. Pueden estar aislados unos de otros sobre la superficie o estar tan cerca unos de otros que aparenten generar una superficie rugosa. La picadura ocurre cuando un área del metal o aleación se convierte en ánodo con respecto al resto de la superficie o cuando hay cambios altamente localizados en la estructura del metal, como grietas, que causan un ataque localizado acelerado. Algunas causas de picadura son la no-homogeneidad de la superficie del metal, pérdida local de pasividad, ruptura mecánica o química de una cubierta de protección, corrosión galvánica de un cátodo relativamente distante, la formación de un ion metálico o concentración de oxígeno bajo un depósito sólido (corrosión por grietas) y la presencia de microorganismos.



Ilustración 5.2: Corrosión por picaduras. [53]

- Corrosión por grietas: La corrosión por grietas es una forma de ataque localizado que ocurre en aberturas estrechas u holguras de menos de un milímetro entre componentes metal-metal o metal-no metal. Este tipo de ataque resulta de la celda formada entre el electrolito dentro de la grieta, en la cual hay oxígeno estancado, y el electrolito fuera de la grieta, donde la concentración de oxígeno es más abundante. El material dentro de la grieta actúa como ánodo y el material exterior como cátodo. Las grietas son producidas por diseño o por inadecuadas prácticas de reparación y/o mantenimiento. En general, las causadas por diseño ocurren en soportes, pestañas, anillos de goma, agujeros de pernos, tubos con rosca final, uniones enroscadas, costura de remaches, rollos de alambre traslapado, etc. Se forma también en regiones obstruidas formadas por un proceso denominado tuberculación, en depósitos y debajo de acumulaciones. De manera similar, las grietas no intencionadas como fracturas, costuras y otros defectos metalúrgicos sirven como foco para este tipo de corrosión. Es un proceso altamente peligroso porque no se observa, el hecho de que esto pueda ocurrir es de una importancia especial en la aplicación y selección de materiales de juntas de dilatación, apoyos etc.



Ilustración 5.3: Corrosión por grietas. [53]

- Corrosión galvánica: La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación es acoplado eléctricamente a otro metal o no metal conductor en el mismo electrolito. Los tres componentes esenciales para este tipo de corrosión son:

1- Que los materiales posean diferente potencial de superficie.

2- Tener un electrolito común.

3- Existencia de un circuito eléctrico.

Un sistema de mezcla de metales en un electrolito común que es eléctricamente aislado no experimentará corrosión galvánica, a pesar de la proximidad de los metales, su potencial relativo o su tamaño. Durante el acoplamiento galvánico, la corrosión del metal menos resistente a la corrosión aumenta, y la superficie se vuelve anódica, mientras que la corrosión del material más resistente a la corrosión disminuye, y la superficie actúa como cátodo. La fuerza impulsora de corrosión es el potencial desarrollado entre metales diferentes. La diferencia de potencial entre metales o aleaciones diferentes causan un flujo de electrones (corriente) entre ellos cuando están acoplados eléctricamente en un electrolito. La dirección de flujo y, por lo tanto, el comportamiento galvánico depende de cual metal o aleación sea más activo.

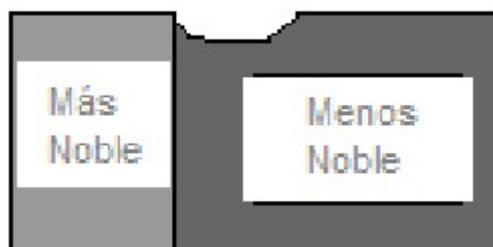


Ilustración 5.4: Corrosión galvánica. [53]

- Corrosión por erosión: La corrosión por erosión resulta del movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. Se puede reconocer por la aparición de ondas, agujeros redondeados y/o surcos en forma de herradura. Este tipo de corrosión implica la aceleración o aumento de la

velocidad de deterioro sobre un metal debido a la combinación del efecto mecánico de desgaste (por ejemplo, por una alta velocidad del fluido), con la corrosión. La acción sinérgica de estos factores resulta en un ataque más acusado que el que ocurriría con cada una de los factores actuando de manera independiente.



Ilustración 5.5: Corrosión por erosión. [53]

- Corrosión intergranular: La corrosión intergranular es una forma de corrosión que se presenta en algunas aleaciones y aceros inoxidable que forman una capa pasiva. Está caracterizada por la disolución del metal en las zonas próximas al borde de grano debido a la formación de carburos de cromo en los bordes de grano, lo cual provoca un empobrecimiento de cromo de la zona adyacente, no quedando suficiente cromo para formar la capa pasiva de Cr_2O_3 que le protege del medio corrosivo. Para que se formen los carburos de cromo en los bordes de grano, se tiene que producir la difusión del carbono hasta los límites de grano, normalmente este proceso está asociado a un aumento y mantenimiento de la temperatura de entre 450 a 850 °C, al cual se le denomina sensibilización a la corrosión intergranular, y normalmente es producto de un mal tratamiento térmico o una soldadura.

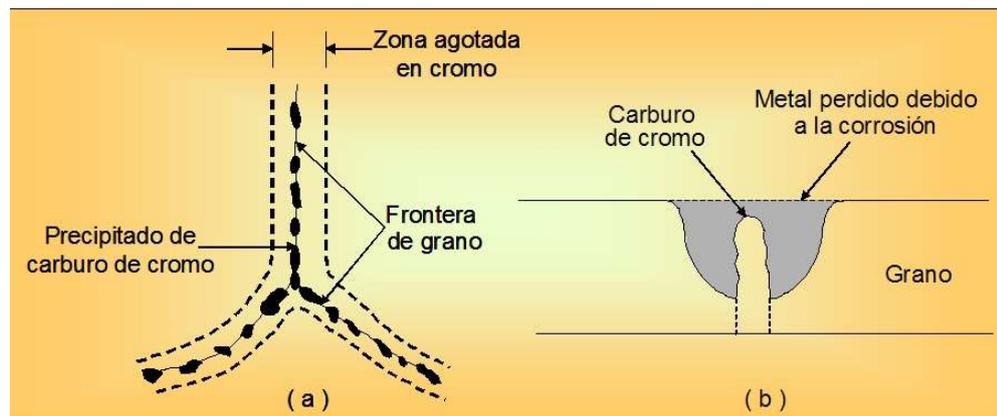


Ilustración 5.6: Corrosión intergranular. [54]

- Corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking): Es la fractura que se produce en un material como consecuencia de la acción conjunta de un medio corrosivo y esfuerzo mecánico. La tensión puede ser debida a la acción de una carga o a la existencia de tensiones residuales no eliminadas en el proceso de fabricación. El resultado es que el material se fractura repentinamente, sin deformación, después de un cierto tiempo de servicio (fractura frágil).

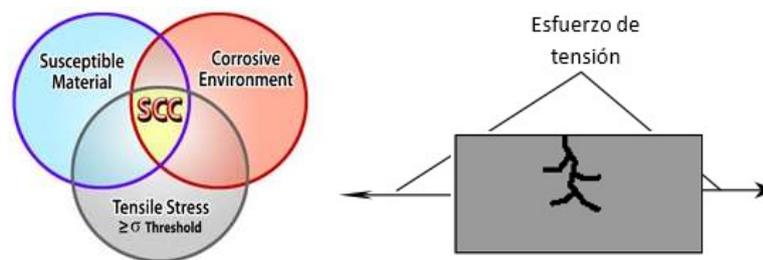


Ilustración 5.7: Corrosión bajo tensión. [54]

5.3. CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.

Los aceros inoxidable sinterizados presentan una serie de desventajas cuando se comparan con los aceros inoxidable convencionales. Suelen tener baja resistencia a la corrosión, son relativamente blandos, y además se sinterizan a altas temperaturas en atmósferas no industriales. [57]

La resistencia a la corrosión de estos materiales se atribuye a que se genera una capa pasiva protectora en la superficie. Sin embargo, el peor comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables sinterizados se debe a muchos factores, entre los que destacamos los siguientes: [53]

- La precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, lo que conlleva un empobrecimiento de cromo de las zonas de la matriz adyacentes al borde de grano, no quedando suficiente cromo para formar la capa pasiva de Cr_2O_3 que le protege del medio corrosivo.
- La porosidad que poseen aumenta sensiblemente el área superficial de estos materiales, lo que los hace susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno formando compuestos que hacen disminuir sus propiedades frente a los aceros inoxidables convencionales.
- La porosidad también afecta profundamente al acabado superficial del material sinterizado, así, cuanto menos porosidad exista, mejor comportamiento a la corrosión tendremos.
- La baja resistencia al desgaste de los aceros inoxidables sinterizados está relacionada, principalmente en los aceros austeníticos, con el bajo contenido de carbono, que en este caso suele ser inferior a 0,03%. Sin embargo, los aceros inoxidables sinterizados martensíticos, que en su composición presentan un contenido de carbono de 0,1%, pueden alcanzar un comportamiento frente al desgaste superior a los obtenidos en los aceros inoxidables sinterizados austeníticos. La porosidad que define la morfología superficial (el acabado superficial) de los componentes sinterizados, es otro factor determinante en la reducción de la resistencia al desgaste de estos materiales. Además, se debe resaltar que la porosidad interconectada o aislada indica que la interacción entre las partículas de polvo que constituyen el material no es perfecta, caracterizando de esa forma el material como blando. [55]

Además de los fenómenos de corrosión generalizada, los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos pueden ser susceptibles a algunos tipos de corrosión localizada, como son la corrosión galvánica, la corrosión por grietas dentro de los poros formados durante la producción del acero, la corrosión intergranular o la corrosión por picaduras, y debido



a que poseen una película protectora formada naturalmente, son particularmente susceptibles a corrosión localizada en soluciones acuosas de cloruros. [56] La ausencia de libertad de movimiento de las especies generadas por las reacciones sucesivas, la menor concentración de oxígeno y el aumento de las concentraciones de los iones metálicos, de iones hidrógenos y de iones cloruros, aceleran el ataque dentro de las grietas. Por otro lado, la corrosión localizada por picaduras se produce en puntos microscópicamente activos en la superficie metálica. Estos puntos pueden ser defectos en la película protectora, impurezas, productos de reacción, fases secundarias formadas durante la sinterización o inclusiones. Además, las reacciones por picaduras son afectadas por el medio ambiente. Por ejemplo, el ion cloruro proporciona el inicio de picaduras en el acero y los procesos químicos que se desarrollan en el interior de la picadura producen un crecimiento de este fenómeno.





6. Fundamentos de tribocorrosión



6. FUNDAMENTOS DE TRIBOCORROSIÓN.

6.1. FENÓMENO DE TRIBOCORROSIÓN.

La tribocorrosión se define como el proceso de degradación de un material debido al efecto combinado de la corrosión y el desgaste. Este proceso, como su propio nombre indica, se relaciona con dos disciplinas bien distintas: la tribología y la corrosión. La tribología se ocupa del estudio de la fricción, la lubricación y el desgaste, mientras que la corrosión es el proceso espontáneo de degradación de un material, normalmente metálico debido a las interacciones químicas y electroquímicas entre este, y el medio en el que se encuentra. [64]

Como se ha venido diciendo, la reacción de un material con su ambiente da lugar a la formación de óxidos o productos de corrosión (capas de óxido). Cuando la superficie de un metal está sin protección, como ocurre en condiciones de desgaste, los procesos de corrosión la afectan de manera especialmente rápida, de hecho, uno de los conceptos importantes en la tribocorrosión es el efecto sinérgico entre desgaste y corrosión, es decir, que la cantidad de material perdido por la actuación simultánea del proceso mecánico y electroquímico es mayor que la suma de cada uno de ellos actuando por separado. Sin embargo, este es un término ambiguo, no bien definido en muchos trabajos sobre tribocorrosión y que en muchos casos es difícil de cuantificar porque resulta imposible separar los dos efectos, un efecto es producido por una sollicitación mecánica y otro por una química. Pero de cualquier forma se puede decir que en un proceso de tribocorrosión, la corrosión puede acelerar el desgaste y el desgaste puede acelerar la corrosión.

Luego, teniendo esto en cuenta, se puede definir la tribocorrosión de una manera más general con independencia de la noción de utilidad o daño del tipo del tipo particular de interacción mecánica, diciendo que la tribocorrosión es la transformación irreversible de los materiales o de su función como resultado de las acciones simultáneas mecánicas, químicas y electroquímicas entre las superficies en movimientos relativo.

Las reacciones químicas superficiales, beneficiosas para la prevención del desgaste adhesivo, pueden conducir a una considerable pérdida del material. En un

metal que se está corroyendo, generándose una película sobre su superficie, y que a su vez está en contacto por deslizamiento, pueden producirse los siguientes procesos:

- La formación de una película lubricante y duradera, que inhiba tanto de la corrosión como del desgaste.
- La formación de una película débil con un periodo de vida muy corto en condiciones de deslizamiento. La velocidad de desgaste podría ser muy elevada debido al sucesivo crecimiento y destrucción de esa película.
- La película de óxido es eliminada (bien mecánicamente o mediante corrosión por picadura) y se forma un par galvánico entre la película de óxido restante y el sustrato adyacente.
- El proceso de corrosión y desgaste, pueden actuar de forma independiente y causar una pérdida de material que es simplemente la suma de la pérdida de material que generan cada uno de los dos procesos por separado. Es poco probable que esto ocurra, pues el calor y la agitación mecánica de un contacto por deslizamiento acelerarán la corrosión de forma casi inevitable.

Los fenómenos de tribocorrosión han existido desde que comenzó el uso de maquinaria, pero como campo de investigación la tribocorrosión es relativamente nueva, por ello los mecanismos de tribocorrosión no se han desarrollado demasiado todavía. Esto es debido a la complejidad de las interacciones de los factores químicos y mecánicos y a la dificultad experimental del estudio de ambos juntos y de la caracterización mecánica debido a los fenómenos de superficie que pueden ocurrir cuando el contacto es pequeño, por lo que se puede decir que las técnicas in situ son las más adecuadas para los estudios de tribocorrosión.

Además, disminuye el tiempo de vida de elementos como válvulas, tuberías y bombas de las incineradoras de residuos, de equipos de minería o de implantes médicos y también puede afectar la seguridad de los reactores nucleares o de sistemas de transporte. Pero, por otra parte, la tribocorrosión también puede tener efectos favorables por ejemplo para la planificación química-mecánica de obleas para la industria electrónica o en corte y pulido de metales en presencia de emulsiones acuosas. Otra

manera de utilizar la tribocorrosión de manera beneficiosa, es cuando a altas temperaturas, hay una rápida generación de óxido debido a la combinación de la temperatura y los efectos tribológicos, que pueden generar capas de óxido resistentes al desgaste conocidas como esmaltes, considerando este efecto como favorable. [65]

6.2. TRIBOCORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES.

Un fenómeno que vale la pena desarrollar es el que tiene lugar en materiales que tienen la capacidad de pasivarse, como es el caso de muchos metales de gran interés en la ingeniería como los aceros inoxidable, en el caso que nos concierne. La tribocorrosión puede afectar a muchos materiales, pero es más crítico en los metales y especialmente en aquellos que son resistentes a la corrosión, que son los materiales anteriormente citados, que son capaces de pasivarse. [64] Estos metales son termodinámicamente inestables en presencia de oxígeno o agua y derivado de su resistencia a la corrosión, se forma una capa protectora de óxido en la superficie del metal, que se llama capa pasiva y que actúa como barrera protectora entre el metal y su entorno (información detallada al comienzo de este proyecto). Estas películas pasivas tienen por lo general un espesor de unas pocas capas atómicas, pero son capaces de proteger contra la corrosión, y si se dañan accidentalmente se pueden regenerar. Pero cuando la superficie del material está sometida a rozamiento, como es el caso de los fenómenos de la tribocorrosión, la capa pasiva no es capaz de regenerarse y extenderse. Esto ocasiona que el metal que estaba debajo de esta capa se corra fuertemente antes de que la capa protectora pueda regenerarse. Cuando esto ocurre la pérdida total de material debido a los efectos de la tribocorrosión será mayor que la suma de del material perdido por desgaste y por corrosión, luego tiene efectos sinérgicos, como ya se comentó anteriormente. [65]





7. Desarrollo de la fase experimental



7. DESARROLLO DE LA FASE EXPERIMENTAL.

Una vez recogidos todos los aspectos teóricos, en este apartado se procede a explicar la técnica que se ha seguido para realizar el propio proyecto, desde la fabricación de las probetas, hasta la ejecución de todos los ensayos.

7.1. OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA.

7.1.1. CÁLCULO DE LOS MATERIALES ALEANTES.

El presente trabajo trata de estudiar el comportamiento frente a la corrosión y tribocorrosión de los aceros libres de níquel y manganeso que previamente fueron desarrollados en los trabajos de Flavio García González y Sara Galán Fernández, donde se llegó a la conclusión de que unos buenos candidatos debían contener hierro, cromo, manganeso, carbono y nitrógeno. En el trabajo de Flavio se consiguió obtener un acero inoxidable austenítico pulvimetalúrgico libre totalmente de níquel, pero con un contenido alto en manganeso en torno al 8%. En el trabajo de Sara a partir de los aceros libres de níquel del trabajo de Flavio se consiguió reducir el contenido de manganeso que tenían hasta obtener en un primer caso unos aceros inoxidables austeníticos pulvimetalúrgicos libres de níquel y con un bajo contenido de manganeso en torno al 4%, y en un segundo caso aceros inoxidables austeníticos pulvimetalúrgicos libres totalmente tanto de níquel como de manganeso.

Además, para poder relativizar el comportamiento en los ensayos de estos aceros, se ha tomado como referencia el acero inoxidable austenítico pulvimetalúrgico AISI 316L.

A continuación, se detallan las relaciones en peso de los aceros objeto de este estudio:

- Acero del trabajo de Flavio: **77,97%Fe 18%Cr 8%Mn 0,03%C**
- Primera mezcla del trabajo de Sara: **77,97%Fe 18%Cr 4%Mn 0,03%C**

- Segunda mezcla del trabajo de Sara: **77,97%Fe 18%Cr 0,03%C**
- Acero de referencia AISI 316L: **16,1%Cr 13,55%Ni 2,24%Mo 0,87%Si 0,021%C 0,02%Cu**

De cada tipo de acero han sido seleccionadas diferentes muestras desarrolladas mediante diferentes condiciones que se detallan a continuación.

Acero sin níquel con 8% de manganeso del trabajo de Flavio:

- Probeta 1: Acero sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y templado en agua destilada. 48 horas de molienda.
- Probeta 2: Acero sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y templado en agua destilada. 96 horas de molienda.
- Probeta 3: Acero sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, enfriado en horno hasta temperatura ambiente y finalmente sometido a un recocido de solubilización. 48 horas de molienda.
- Probeta 4: Acero sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, enfriado en horno hasta temperatura ambiente y finalmente sometido a un recocido de solubilización. 96 horas de molienda.

Acero sin níquel, con 4% y con 0% de contenido de manganeso del trabajo de Sara:

- Probeta 1: Acero con 4% de manganeso, sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y templado en agua destilada. 96 horas de molienda.
- Probeta 2: Acero con 0% de manganeso, sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y templado en agua destilada. 96 horas de molienda.
- Probeta 3: Acero con 4% de manganeso, sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, enfriado en horno hasta temperatura ambiente y finalmente sometido a un recocido de solubilización. 96 horas de molienda.

- Probeta 4: Acero con 0% de manganeso, sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, enfriado en horno hasta temperatura ambiente y finalmente sometido a un recocido de solubilización. 96 horas de molienda.

Acero de referencia AISI 316L:

- Probeta 1: Acero AISI 316L sometido a tratamiento de temple.
- Probeta 2: Acero AISI 316L sometido a tratamiento de solubilizado.

7.1.2. FASE DE ALEACIÓN MECÁNICA.

Para conseguir que la distribución y tamaño sean lo más homogéneo posible emplearemos el molino de bolas modelo OABM 255 de la marca Ortoalresa que tenemos disponible en la sede. En el fijaremos los parámetros el tiempo de molienda y las revoluciones por minuto a las que deseamos que se realice la aleación.

Los polvos son introducidos en un recipiente cilíndrico, estanco, que mediante unas válvulas manuales permite controlar la atmósfera en su interior. El recipiente contiene tanto los polvos de los elementos aleantes como una cantidad controlada de bolas de acero inoxidable, que han de mantener tanto para el acero de 8% manganeso como para los aceros de 4% y 0% de manganeso una relación en peso de 12:1.



Ilustración 7.1: Detalle del cilindro en cuyo interior se aprecian los polvos a alear y las bolas de acero, así como la tapa y las válvulas de las que dispone.

Aparte de polvos y bolas, se introduce, mediante dos válvulas manuales, el gas protector, en nuestro caso una combinación de nitrógeno e hidrógeno en concentraciones del 95% y del 5% en volumen respectivamente que evitará un alto grado de oxidación en el polvo.

A continuación, se detallan los pasos que se han seguido:

1. Introducir polvos y bolas en la relación adecuada de peso.
2. Cerrar la tapa hasta garantizar la estanqueidad.
3. Mediante un tubo extractor de aire, cerrando una de las válvulas, conseguir una presión interior en el recipiente cercana a la de vacío.
4. Introducir el gas protector mediante la otra entrada, abrir dicha válvula y cerrar la válvula del tubo de succión.
5. Alcanzada la presión deseada, que es la que proviene de la bombona del gas protector, cerrar la válvula restante, que garantizará que el recipiente contiene dicho gas a presión en su interior.

Situaremos el recipiente cilíndrico estanco en los rodillos del molino y fijaremos los valores de velocidad y tiempo de molienda. La velocidad será de 300 rpm y los tiempos de moliendas que nos interesan en nuestro caso serán de 48 y 96 horas.



Ilustración 7.2: Molino empleado para conseguir la aleación mecánica.

7.1.3. PROCESO DE PRESINTERIZADO.

En el caso de las probetas obtenidas desde polvos cuya molienda ha sido de 96 horas, no se pudo realizar correctamente el proceso de compactado, debido a un tamaño demasiado fino de los polvos. Para solucionar el problema se ha decidido realizar un presinterizado que permita aumentar el tamaño de las partículas al crear uniones débiles entre las partículas de polvo.

El proceso consiste en un calentamiento previo de los polvos en el horno Carbolite STF 15/180, que se trata de un horno cerámico horizontal tubular. Mientras se suministra durante todo el proceso con una bombona una atmósfera protectora de nitrógeno-hidrógeno, se realiza un calentamiento en el horno tubular a 5°C/minuto hasta alcanzar 950°C, temperatura que se mantiene durante 1 hora para posteriormente dejar enfriar dichos polvos en el horno.

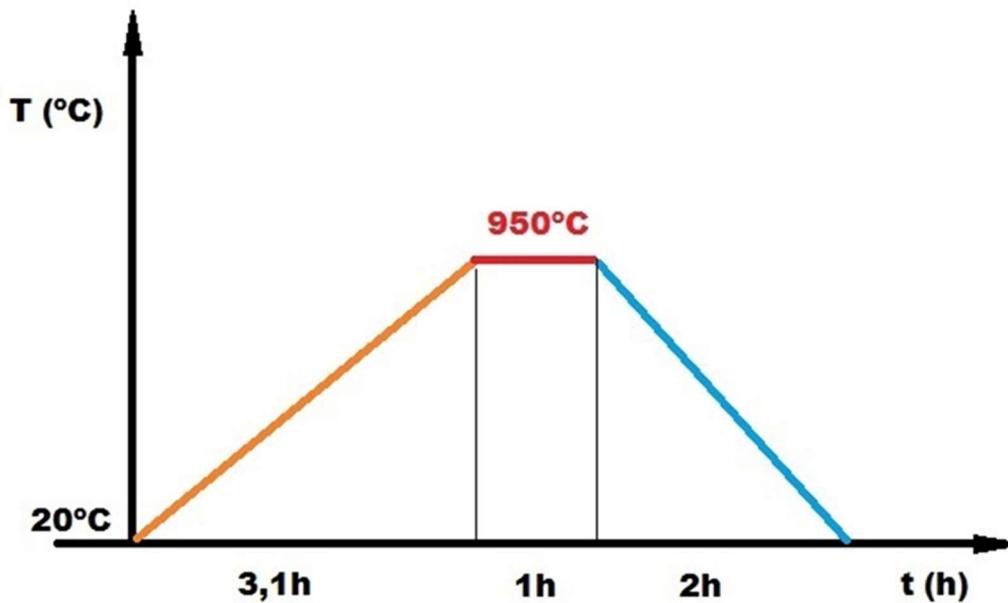


Ilustración 7.3: Temperatura en función del tiempo durante el presinterizado.

Para ello, se emplean unas celdas cilíndricas de cerámica en las que se añade el preparado, se introducen en el horno y se cierran las tapas laterales. Una vez finalizado el proceso y habiéndose enfriado el interior, se extraen las celdas.

Las partículas del polvo se han unido entre sí y se mantienen con la forma interior del cilindro, por lo tanto, antes de realizar ninguna otra fase es necesario conseguir que se separen, realizando presión sobre ellos, de forma que luego pueda realizarse la compactación correctamente.



Ilustración 7.4: Recipiente para realizar la presinterización con el polvo ya aleado.

7.1.4. PROCESO DE COMPACTADO.

Para realizar la compactación se ha empleado una máquina de tracción-compresión, en la cual se sitúan dos pistones y una camisa que contendrán en su interior el material que deseemos compactar.



Ilustración 7.5: Izquierda: Máquina de ensayos tracción-compresión. Derecha: detalle de los pistones y camisa empleados.

Se comienza pesando una cantidad aproximada de 4,5g con ayuda de una báscula de precisión, esa cantidad es introducida en el interior de la camisa en cuya base inferior lleva situado uno de los pistones y que quedará cerrada al situar el segundo. Este mecanismo será el encargado de realizar la compactación al desplazarse ambos pistones. La presión se imparte de forma directa, uniaxial y de manera simultánea. El diámetro interior de la camisa coincide con el valor del diámetro que tendrá la probeta, que será de 12 mm.



Ilustración 7.6: Izquierda: Muestra de la camisa que contiene el polvo aleado. Derecha: Parte de las probetas obtenidas durante el compactado.

El software controlador de la máquina permite fijar los parámetros necesarios para realizar la compresión:

- Forma de la probeta: circular
- Diámetro: 12 mm.
- Velocidad de ensayo (fs/min): 1
- Ganancia: 5
- Carga de mantenimiento (kN): 85
- Tiempo de registro (s): 500
- Desplazamiento máximo (mm): 100
- Carga máxima (kN): 10

Una vez fijados los valores comenzará el ensayo, el valor de la carga crece de manera constante hasta alcanzar el máximo fijado y una vez alcanzado lo mantendrá. El software no es capaz de detenerlo, pero una vez pasados 300s, la compactación ha finalizado y se puede parar manualmente. Activando el modo "Return" se realizará la descarga, pero aun así no se puede sacar la probeta sin previamente realizar una nueva compresión usando un cilindro de mayor diámetro que permitirá la liberación de la probeta del interior de la camisa.

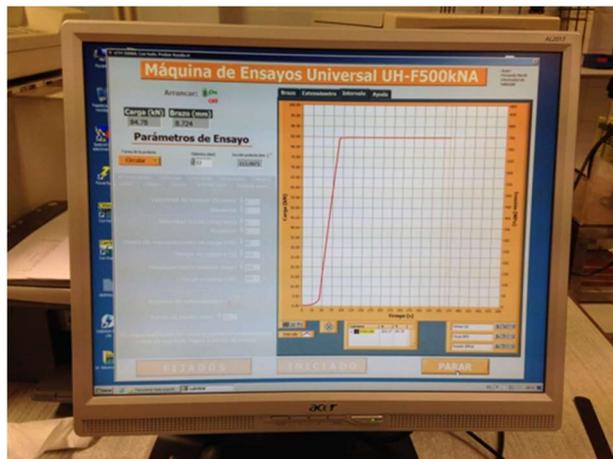


Ilustración 7.7: Pantalla mostrada por el software donde se puede apreciar la gráfica de carga aplicada y los parámetros especificados a su izquierda.

Es muy importante que tras realizar cada compactación se limpien muy bien las paredes de pistones y camisa, para evitar que tras la compresión se quede encajada en

su interior, además de mantener una cámara de aceite suficiente en la zona inferior, de aproximadamente unos 10 cm.

Las probetas resultantes por lo tanto serán prismas cilíndricos de altura próxima a 6 mm en función de la cantidad que hayamos introducido, y del tamaño de partícula, y de 12 mm de diámetro.

7.1.5. PROCESO DE SINTERIZADO.

Una vez que se han obtenido los cilindros compactos es necesario realizar un tratamiento térmico que permita la unión total de las partículas. Nuevamente se emplea el horno cerámico tubular del laboratorio. [71]

Las variables durante el calentamiento serán las mismas para todos los casos que se han desarrollado. La temperatura máxima que se alcanzará será de 1175°C, para llegar a ella se fija una velocidad de 5°C/min y un tiempo de mantenimiento de 1 hora.

Las atmósferas protectoras evitan la oxidación del material, en este caso la seleccionada es atmósfera de nitrógeno-hidrógeno. Mediante una bombona de este gas se suministra la protección, en este caso el cierre del horno se garantiza mediante unos tapones especiales que evitan que haya fugas, a su vez uno de ellos permite el paso del gas a través de una varilla.



Ilustración 7.8: Horno cerámico horizontal Carbolite STF 15/180 realizando el proceso de sinterizado.

Una vez finalizada la hora de mantenimiento, comienza la fase de enfriamiento, que es realizada mediante dos métodos:

- Enfriamiento en el horno: tras finalizar el proceso se deja la probeta en el interior del horno hasta que alcance la temperatura ambiente.
- Enfriamiento en agua: este método consiste en un enfriamiento rápido justo al acabar el tiempo de mantenimiento, introduciendo las probetas en agua.

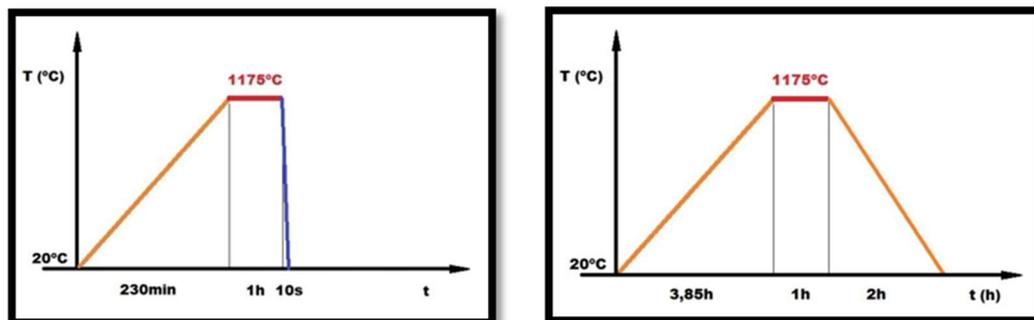


Ilustración 7.9: Izquierda: Cinética del sinterizado para el enfriamiento en agua. Derecha: Cinética del sinterizado con enfriamiento en el horno.

7.1.6. TRATAMIENTO TÉRMICO POSTERIOR.

Como ya se comentó anteriormente durante un proceso de enfriamiento lento como el que sufren las probetas previamente sinterizadas y enfriadas en el horno, los carburos y los nitruros tienden a precipitar en forma de finas partículas en los bordes de grano originándose un aumento de la resistencia mecánica, una disminución de la ductilidad y una mayor susceptibilidad a la corrosión intergranular.

Por ello se aplicará sobre estas probetas un tratamiento térmico de solubilizado (recocido de solubilización). La finalidad de éste tratamiento térmico es permitir durante un tiempo mayor los fenómenos difusivos másicos, consiguiendo así una disminución notable en la presencia y tamaño de los nitruros y carburos presentes en los otros procedimientos y disolver así los precipitados ricos en cromo que se forman a consecuencia de las bajas velocidades de enfriamiento.

Para realizar este tratamiento se utiliza de nuevo el horno, con atmósfera de nitrógeno-hidrógeno.

En el caso de las probetas de acero con un contenido en manganeso del 8% se calienta a 5°C/minuto hasta 1175°C y se mantiene dicha temperatura durante una hora, para posteriormente realizar un enfriado rápido en agua.

Debido a que en el caso de las probetas de acero con un 4% y un 0% de contenido en manganeso resultantes de este solubilizado presentaban un alto grado de oxidación, fue realizada un proceso de solubilizado diferente que consistía en calentar a 5°C/minuto hasta 950°C y mantener dicha temperatura durante dos horas, para posteriormente al igual que antes realizar un enfriado rápido en agua.



Ilustración 7.10: Lateral del horno de donde parte una cuerda metálica que va unida al soporte cerámico sobre el que están las probetas, para permitir su rápida extracción directamente al cubo relleno de agua destilada.

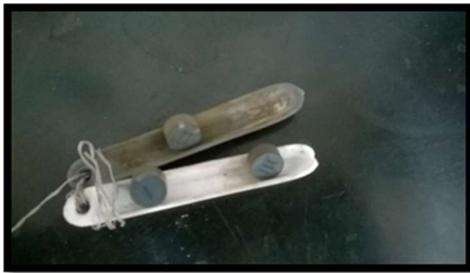


Ilustración 7.11: Soporte cerámico sobre el que se colocan las probetas en el horno.

7.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS.

Durante esta fase del trabajo pretendemos describir las diferentes etapas que se han llevado a cabo para la preparación de las probetas de cara a realizar cada uno de los ensayos.

7.2.1. CORTE DE LAS PROBETAS.

Una vez finalizada la fase de obtención y dado que la zona central de las probetas es la que menor concentración de impurezas que modifiquen los valores obtenidos puede presentar es necesario realizar un corte a la mitad.

Para ello se usa la tronzadora Struers accutom-5 que permite realizar cortes de alta precisión. Ésta dispone de unas mordazas que permiten la sujeción de la pieza, además de permitir colocarla de manera cercana a la sierra circular. Cuando la probeta está colocada en la posición adecuada se debe fijar el cero y poner una distancia máxima a recorrer por la garra. En este caso la distancia es la suficiente para realizar el corte total, se debe disponer de un cierto margen ya que no se llega a poner en contacto la sierra con la probeta, por lo que se ha dado un valor de 15 mm.

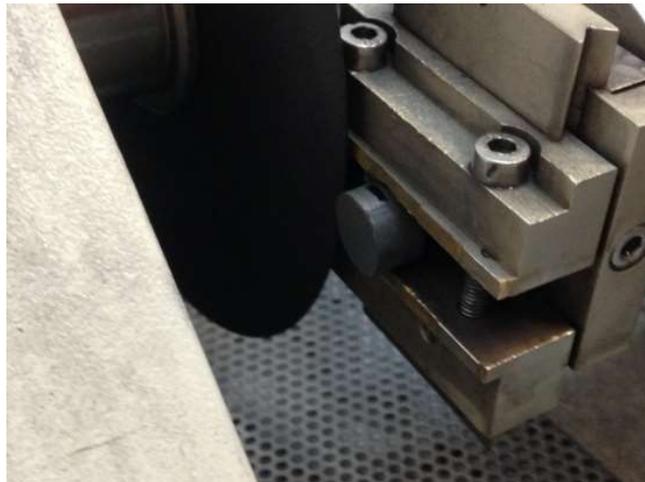


Ilustración 7.12: Detalle de la sujeción de la probeta en la tronzadora.

En la máquina se puede elegir una serie de condiciones en función del material que se proceda a cortar, en nuestro caso se trata de un material duro por lo tanto el proceso se realiza con una velocidad de avance de 0,05mm/rev y una velocidad de giro de 3000 rpm.

De esta forma se generan dos probetas del mismo material y bajo las mismas condiciones, que tendrán una altura aproximada de 3 mm y el mismo diámetro de 12 mm.

Tan sólo una de estas mitades será sometida al proceso de caracterización, pero de esta manera en el caso de no poderse obtener buenos resultados tras alguno de los procedimientos a los que se van a someter, puede ser empleada la otra mitad para realizar otros ensayos.

7.2.2. EMPASTILLADO.

Este proceso tiene la finalidad de facilitar el manejo y la distinción mediante etiquetas de las distintas probetas generadas mediante la encapsulación de dichas probetas en una carcasa de metacrilato quedando al descubierto una cara de la probeta sobre la que poder realizar el resto de los procesos.

Esta acción se realiza en la máquina Struers Predopress mediante la polimerización en nuestro caso de metacrilato.

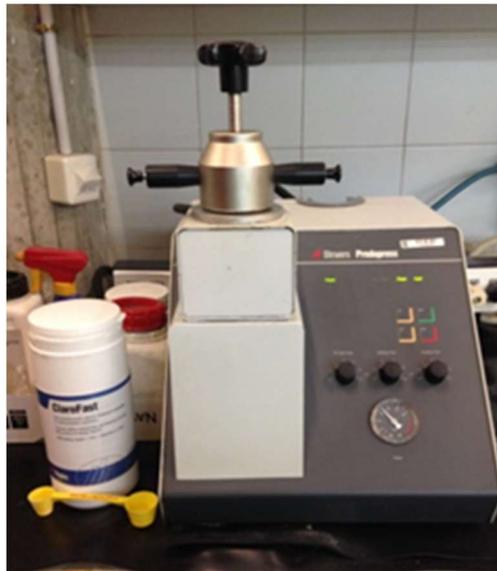


Ilustración 7.13: Máquina de empastillado y metacrilato empleado.

El proceso consiste en situar una de las mitades anteriormente mencionadas (apartado 7.2.1), con la superficie cortada hacia abajo, sobre el pistón. A continuación, se baja dicho pistón para poder añadir nuestro polímero en forma de polvo y situar la etiqueta que nos permitirá identificarla. Una vez cerrado pulsaremos el botón de inicio.

La duración de este procedimiento viene marcada por el tiempo seleccionado para el precalentamiento, calentamiento y enfriamiento, que en este caso se ha fijado en 2, 6 y 3 minutos respectivamente. Al efecto de la temperatura se le suma el producido por la presión del pistón, es decir, el metacrilato se reblandece y comprime y después se enfría para que se endurezca y mantenga su forma.

El resultado obtenido es el siguiente:



Ilustración 7.14: Resultado tras realizar el empastillado correspondiente de las probetas.

7.2.3. PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE.

Para poder realizar una caracterización adecuada es necesario que la superficie esté libre de suciedad y sea completamente plana ya que de ella dependerán los resultados que se obtengan tras los diferentes ensayos.

Consiste básicamente en retirar material mediante abrasión, en nuestro caso se han utilizado diferentes lijas con distinta granulometría: 320, 600 y 1000 granos por centímetro cuadrado (citados en el orden de utilización) empleando los equipos disponibles en la escuela, un Knuth-Rotor 2 y un Metaserv 2000 (Ilustración).



Ilustración 7.15: Equipos empleados para realizar el desbaste de las probetas.

A continuación, se limpian las probetas con el equipo de ultrasonidos Ultramet II (Ilustración izquierda), de forma que las ondas que genera y por lo tanto la vibración permite que el material que ha quedado atrapado en los poros se libere. Hay que tener en cuenta que al ser probetas obtenidas por pulvimetalurgia el grado de suciedad previo puede ser elevado.

En la mayoría de aplicaciones será necesario además que la superficie esté pulida permitiendo ver como se vuelve mate al revelar los poros. Para ello se usan dos paños, uno de seda en el cual se aplica un abrasivo líquido de $6\ \mu\text{m}$ y otro de terciopelo junto a uno de $1\ \mu\text{m}$ (Ilustración 3.15 derecha).

La posición de la probeta debe ser girada 90° cada vez que se pasa de un paño a otro hasta el primero de pulido. El último se realiza moviendo la probeta en el sentido contrario al de giro, de forma que sean eliminadas las rayas y las colas de cometa que hayan podido generarse en los pasos anteriores.



Ilustración 7.16: Izquierda: Equipo de limpieza mediante ultrasonidos. Derecha: Paños empleados en el pulido de las probetas.

7.2.4. MEDIDA DE LA POROSIDAD Y MICROSCOPÍA EN CALIDAD DE PULIDO.

Este análisis busca cuantificar la porosidad presente en las probetas, y se realiza interpretando imágenes procedentes del microscopio óptico Nikon Optiphot-100 con el software Buehler Omnimet.

Dicho software es capaz, según la precisión que se le indique, de reconocer los poros hasta el tamaño mínimo indicado. Una vez reconocidos ofrece la opción de descartar los que no se consideren poros, como óxidos y precipitados. De las opciones que permite, se elige únicamente cuantificar en porcentaje el área ocupada por los poros frente al área no porosa, si bien el programa permite obtener detalles como cuantificar poros clasificándolos por tamaño, forma, y muchas más opciones.

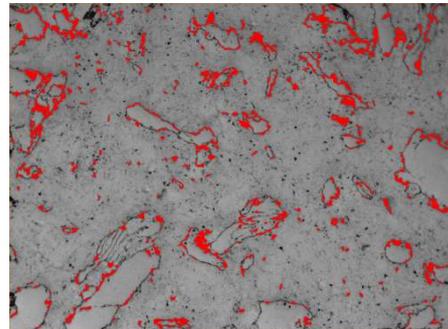
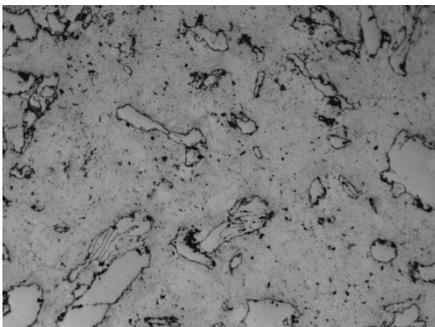


Ilustración 7.17: Izquierda: Fotografía en estado de pulido de una probeta. Derecha: Muestra del resultado mostrado al analizar la porosidad.

7.2.5. MICROSCOPIA TRAS ATAQUE QUÍMICO Y ELECTROQUÍMICO.

Con mirar la microestructura que aparece en el estado de pulido no es suficiente, por lo tanto, necesitamos revelar de alguna manera las fases y microconstituyentes existentes en cada muestra. Para ello realizaremos ataques con diferentes reactivos químicos (Ilustración) de forma que se disuelvan diversas zonas en función de la composición, que nos permitan conocer la microestructura general del biomaterial en función de su composición y procesado.

De forma general, el proceso consiste en sumergir la probeta en ácido durante un tiempo determinado, y en el caso de realizarse un ataque electrolítico también será necesario definir el potencial al cual lo someteremos la muestra en el electrolito además del tiempo de ataque. El objetivo en ambos casos es una disolución selectiva del material.

En primer lugar, ha sido necesario realizar diferentes ataques y bajo diferentes condiciones, para concluir cuál de todos nos muestra un resultado más claro bajo la observación de microscopio para poder revelar la microestructura de las diferentes muestras.

Detallamos en adelante los cuatro tipos de ensayo que se han empleado para revelar la microestructura de nuestras probetas: ataque electrolítico y ataques con los reactivos de Fry, Beraha y Vilella.

7.2.5.1. Ataque con reactivo de Beraha.

Este ataque revela segundas fases como la ferrita, en aceros inoxidables austeníticos, o austenita secundaria y fase sigma contenida en aceros dúplex, oscureciendo la ferrita con distintas tonalidades de gris, según la orientación.

La duración del ataque ha sido de unos 30 segundos tras los cuales se extrae la probeta, se limpia con agua para parar el ataque y se seca con aire caliente.

Para la preparación de 120mL de este reactivo son necesarios:

- 20mL de HCl al 35% en peso.
- 0,1g de $K_2S_2O_5$ (Metabisulfito de Potasio)
- 100mL de H_2O

7.2.5.2. Ataque con reactivo de Vilella.

Este ataque permite revelar el tamaño de grano de la austenita presente en aceros templados y revenidos, en el caso de los aceros inoxidables se atacará la martensita y delimita las fases secundarias, como carburos, la ferrita delta o la fase sigma.

La duración del ataque ha sido de entre 5 y 10 segundos en los aceros con 8% de manganeso y de unos 25 segundos en los aceros del 4% y 0% de manganeso, tras los cuales extraemos la probeta, la limpiamos con agua y secamos con aire caliente para observarla en el microscopio óptico.

Para la preparación de 105mL de este reactivo son necesarios:

- 5mL de HCl al 35% en peso.
- 1g de $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ (Ácido pícrico o 2,4,6-Trinitrofenol)
- 100mL de H_2O .

7.2.5.3. Ataque con reactivo de Fry.

En este caso el ataque permite revelar la martensita presente en el acero oscureciéndola. Además, permite atacar aceros endurecidos por precipitación.

Para la preparación de 100mL de este reactivo se requiere:

- 5g de $CuCl_2$.

- 40mL de HCl al 35% en peso.
- 30mL de H₂O.
- 25mL de C₂H₆O. (Etanol)

La duración del ataque ha sido de entre 3 y 10 segundos en los aceros con 8% de manganeso y de unos 30 segundos en los aceros del 4% y 0% de manganeso, una vez transcurridos se sumergirá en agua para eliminar los restos del reactivo y detener el ataque y se secará mediante aire caliente.

7.2.5.4. Ataque electroquímico con oxálico.

De acuerdo a la norma ASTM A-262, para conocer el riesgo cualitativo de corrosión localizada, de tipo inter-transgranular, se debe someter a las probetas al paso de una intensidad de un amperio por centímetro cuadrado, de forma que como en nuestro caso las probetas tienen un área de 1,13 cm² se aplica la correspondiente a nuestro caso y se fija una diferencia de potencial de seis voltios, que origina una disolución selectiva de las zonas donde la capa pasiva es más débil como consecuencia de un proceso de descromización.

El circuito se crea mediante una cazoleta metálica que contiene el ácido oxálico al 10%, que hace de cátodo, y la probeta sumergida en dicho electrolito que hace de ánodo.

Para realizar el ataque se sumerge la probeta gracias a la pinza durante 20 segundos, cuando empieza a oscurecerse la zona próxima a la muestra debida a la disolución selectiva de las zonas bajas en cromo se corta el ataque utilizando agua y se seca con aire corriente.

7.2.6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

Este análisis se ha realizado empleando la máquina Bruker D8 Discover A25, perteneciente al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

Este ensayo se basa en la interacción de un haz de rayos X, con una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se provoca la dispersión coherente del haz por parte de la materia y la interferencia constructiva de las ondas que se encuentran en fase y que se dispersan en determinadas direcciones.

Este fenómeno se describe mediante la ley de Bragg (Ecuación 1) que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$\text{sen } \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d} \quad \text{Ecuación 7.1: Ley de Bragg.}$$

La difracción de rayos X en una probeta policristalina permite identificar las fases cristalinas. Cada una de las fases presentes muestra un diagrama de difracción propio, siendo únicos y diferentes en cada caso, lo que permitirá determinar cuáles son las fases existentes y como varían en función de la fase en la que se encuentra el proceso. [78]

7.2.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El equipo utilizado ha sido un FEI - Quanta 200FEG. El microscopio electrónico de barrido, scanning electron microscope, emite un haz de electrones sobre la superficie y recibiendo de este haz un reflejo con cierta cantidad e intensidad de los electrones, mediante lentes basadas en electroimanes, es capaz de formar una imagen digital de muy alta resolución, habiendo tomado en nuestro caso imágenes hasta de 50000 aumentos.

7.2.8. MICROANÁLISIS POR SONDA DE ELECTRONES (EDS).

EDS (energy dispersive spectroscoy), es una técnica de análisis elemental que identifica los elementos presentes mediante el estudio del nivel de excitación de los electrones rebotados de un haz emitido sobre la muestra de forma análoga al SEM. Como resultado se obtiene una gráfica que muestra picos de gran intensidad que se corresponden con los picos característicos de los elementos presentes. El software también muestra una tabla con los principales elementos y su porcentaje en peso y proporción atómica.

El equipo utilizado es el mismo que en la microscopía electrónica de barrido, SEM (correspondiente al punto 7.2.7.) con la diferencia de la incorporación de EDAX Génesis que se trata de un accesorio para la realización de EDS.

7.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

7.3.1. ANÁLISIS DE MICRODUREZA.

El ensayo de microdureza evalúa la dureza Vickers de los microconstituyentes que integran la estructura, evitando en lo posible realizar mediciones sobre los poros en los aceros pulvimetalúrgicos, ya que el grado de porosidad puede influir en los resultados obtenidos.

La máquina o microdurómetro empleada ha sido una Masuzawa Seiki Model MXT 70 que somete a las probetas a un peso mediante un penetrador piramidal de diamante. El peso seleccionado para las probetas de 8% de manganeso ha sido de 100 gramos y para las de 4% y 0% de manganeso ha sido de 300 gramos. [72]

El método seleccionado para realizar el ensayo se extrajo del capítulo 3 del libro Powder Metallurgy Criteria for Design and Inspection, del autor Enrico Mosca, que en cumplimiento con la norma ISO 4507:2000, describe un método de inspección que exige al menos 7 ensayos de dureza con marcas aceptables de las cuales se descartan las dos más bajas. En nuestro caso han sido realizadas 10 en lugar de 7 marcas en cada probeta desechándose los dos valores más bajos, siendo el valor resultante la media aritmética de los 8 valores restantes.

Una vez situada la probeta en la posición deseada y tras haber calibrado la máquina previamente, se procede a realizar el ensayo.

Comenzaremos en la parte más externa de la probeta e iremos descendiendo en sentido longitudinal de manera que una vez realizados los 10 ensayos hayamos recorrido toda la superficie.

Las marcas sólo se considerarán aceptables bajo estas condiciones:

- La superficie sobre la que actúa el penetrador tiene que estar pulida.
- La zona donde la marca será realizada debe ser elegida de tal forma que haya una región libre de porosidad visible en un círculo cuyo radio debe ser igual a la diagonal del penetrador.
- No debe haber grietas en los bordes y esquinas de las marcas.
- Las esquinas de cada marca deben estar claramente definidas.

Una vez aplicada la carga y habiéndola mantenido un tiempo determinado el penetrador retrocede, dando paso a la medida de las huellas. Esta parte del proceso se realiza de manera manual gracias a dos pantallas desplazables las cuales presentan una línea grabada que permite o no el paso de luz a través de ellas. Haciéndose coincidir las líneas con los extremos de las diagonales y tras registrarse el valor de ambas, la pantalla mostrará el valor obtenido para la microdureza.

En el caso de no apreciarse claramente las esquinas de la huella o de existir grietas una vez realizado el ensayo, se deben desechar dichas medidas.

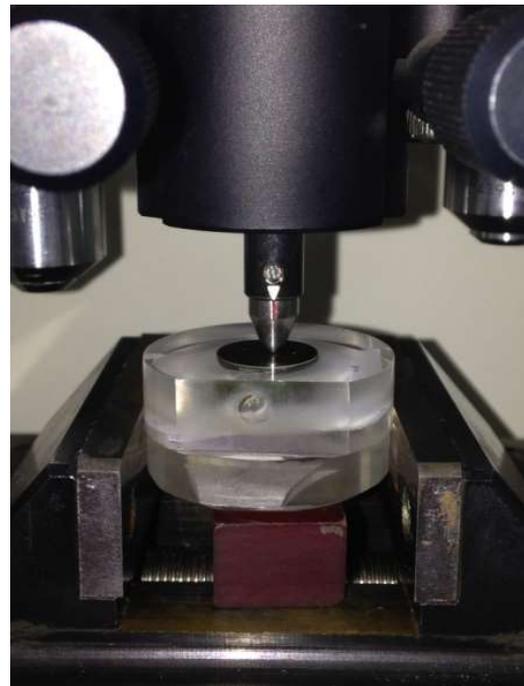


Ilustración 7.18: Izquierda: Microdurómetro empleado para realizar el ensayo. Derecha: Detalle del penetrador durante la realización del ensayo.

7.3.2. ANÁLISIS DE MACRODUREZA.

El análisis de macrodureza se ha realizado de acuerdo a la norma UNE 7054 en un macrodurómetro modelo Centaur RB2 y estudiando la huella del penetrador en el software Buehler Omnimet con las imágenes importadas de un microscopio óptico Nikon Optiphot-100 utilizando el método de ensayo Vickers. El penetrador es un diamante de forma piramidal de base cuadrada que realiza una huella cuadrangular sobre la probeta.

La norma correspondiente a este ensayo, UNE 7054, describe un proceso diferente al realizado anteriormente. En este caso se realizarán cuatro medidas diferentes, tres formarán un triángulo equilátero y la última se situará en el centro (Ilustración 7.20 izquierda).



Ilustración 7.19: Izquierda: durómetro empleado en la realización del ensayo. Derecha: carga empleada durante el ensayo.

Se ha situado una carga de 31,25kg (Ilustración 7.19 derecha), la cual se aplicará como una precarga de 10kg y el resto se irá sumando de manera progresiva. Una vez transcurridos 30 segundos a partir de la precarga se retira la probeta de máquina.

En este caso la medición de la huella se realiza gracias al microscopio, midiendo las dos diagonales. Para calcular el valor de la dureza Vickers se utiliza la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{D^2}$$

Ecuación 7.2: Expresión para calcular la dureza Vickers.

Dónde F, es el valor de la carga total aplicada en kf y D, el valor de la media de las diagonales en mm.

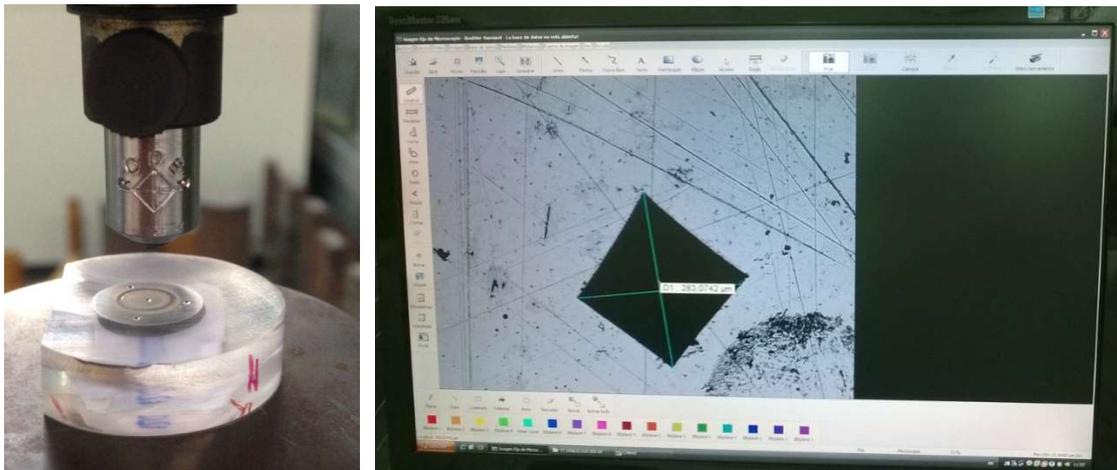


Ilustración 7.20: Izquierda: Detalle del penetrador empleado en la medida de la macrodureza y muestra del resultado en la probeta. Derecha: Medición de las dos diagonales en el software de una huella observada al microscopio.

Tras realizarse los ensayos anteriores puede ocurrir que la macrodureza tenga un valor algo menor al de la microdureza, esto puede ser debido a que en el ensayo de macrodureza no se puede evitar los poros presentes y como ya se ha comentado las muestras porosas son menos resistentes también superficialmente.

7.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN.

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se ha seguido para llevar a cabo la realización de cada ensayo de corrosión en el medio biológico PBS (Phosphate Buffer Saline).

7.4.1. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).

7.4.1.1. Introducción.

La medida del potencial en circuito abierto es una técnica que indica la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación a uno de referencia, ambos sumergidos en un determinado electrolito, sin que se aplique al sistema ningún potencial o corriente. Desde el punto de vista electroquímico, el OCP, Open Circuit Potential, tiene interés para determinar los cambios composicionales entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

En esta técnica las variaciones en el OCP son debidas exclusivamente a variaciones en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe ser de alta estabilidad. Tras un cierto periodo de tiempo, el potencial tiende a estabilizarse. Normalmente un incremento de OCP indica que se está formando una capa pasiva sobre el metal en contacto con el medio que le protege aislándolo de dicho medio.

De forma general, cuanto mayor sea el potencial de corrosión a circuito abierto de un metal, más noble será su comportamiento y, por lo tanto, tendrá una menor tendencia a experimentar el fenómeno de corrosión. [56]

7.4.1.2. Descripción del ensayo.

Este ensayo se lleva a cabo de manera conjunta con el de polarización anódica (apartado 7.4.2.) en un procedimiento que consta de varias etapas que se van realizando automáticamente, en donde en una de ellas se realiza el OCP y en otra la polarización anódica (PA). Es por esto que la metodología seguida para ambos ensayos es la misma.

El ensayo se encuentra normalizado con lo que la técnica operatoria tomó como base la norma ASTM G5, si bien, alguno de los parámetros de ensayo ha sido modificado con objeto de adaptar el ensayo a la información relativa a los materiales analizados, que como se describió anteriormente se trata de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos. [73]

A continuación, se detallan los materiales ensayados:

- Acero de referencia 316 en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero de referencia 316 en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.

Las condiciones utilizadas para el ensayo han sido las siguientes:

Dado que tratamos de medir el comportamiento de los aceros como biomateriales, el electrolito utilizado es PBS o Phosphate Buffer Saline. Se trata de un medio salino que simula la composición de un medio fisiológico recreando así las condiciones electroquímicas del cuerpo humano. Está formado por los siguientes compuestos por cada litro de agua destilada:

- NaCl: 8 g/l
- KCl: 0,2 g/l
- Na₂HPO₄: 0,594 g/l

- KH_2PO_4 : 0,2 g/l

La temperatura del baño es de 37°C aproximados, y se mantiene la agitación durante todo el ensayo. El ensayo es realizado en una atmósfera de nitrógeno que es aportada mediante un tubo conectado a una bombona.

La preparación y montaje de la probeta en el electrodo de trabajo es similar a la realizada para otros ensayos electroquímicos. Lo primero de todo será realizar el trabajo de acondicionamiento y preparación de las probetas para su mejor manipulación. Una vez empastillada, tal y como fue descrito en el apartado 7.2.2., es necesario hacer otro proceso de preparación que consta de las siguientes fases:

- Aplanado: Es necesario crear una cara plana en el contorno de la pastilla cilíndrica de metacrilato. Para ello se debe pasar la pastilla por una cinta de lija continua. La superficie desbastada plana debe ser lo más paralela posible al eje longitudinal de la probeta.
- Taladrado: En la superficie plana anteriormente mecanizada, se procede a realizar un taladro lo más perpendicular posible desde esta superficie hasta llegar a la probeta de acero. Esto debe ser así para poder hacer contacto con el material. El agujero debe hacerse con una broca de 3 milímetros de diámetro o algo menor, ya que el macho de roscar que se utilizará será de 3 milímetros. Debe hacerse con la mayor precisión posible para que en la fase de roscado, la probeta no se agriete o se rompa y haya que repetir todo el acondicionamiento de la probeta.
- Roscado: Una vez hecho el taladro hasta la probeta, se realiza una rosca interna mediante un macho de roscar, para posteriormente poder roscar una varilla roscada. Esta varilla deberá estar en contacto con el material, de tal forma que se pueda cerrar un circuito eléctrico entre la superficie del metal que tenemos en la superficie de la pastilla y la varilla. Este conjunto de probeta y varilla constituirá el electrodo de trabajo del ensayo.

Una vez realizado este proceso, se realiza la preparación de la superficie tal y como se describió en el apartado 7.2.3, realizándose primero el desbaste manual con

papeles de esmeril de finura creciente hasta llegar al papel del número 1000, y después se sumerge la probeta en un baño de ultrasonidos y se realiza la fase de pulido, empleando como abrasivo diamante de 6 a 3 micras. Para la limpieza de los poros se sumerge la probeta nuevamente en el baño de ultrasonidos. Finalmente se lava con jabón, se aclara, se seca con papel y se sumerge en un baño de acetona para posteriormente secarla nuevamente con papel y con un secador. [70]

Cuando ya está preparada la probeta con la varilla roscada, se monta en la celda electroquímica. La muestra será el electrodo de trabajo (ánodo). Se montan los electrodos auxiliares de grafito, y el electrodo de referencia que ha de quedar enfrente a la probeta, pero sin llegar a tocarla. Se introduce también el tubo que expulsa nitrógeno y finalmente se conecta la celda al potencióstato que a su vez está acoplado al ordenador. Un esquema del montaje puede ser el siguiente:

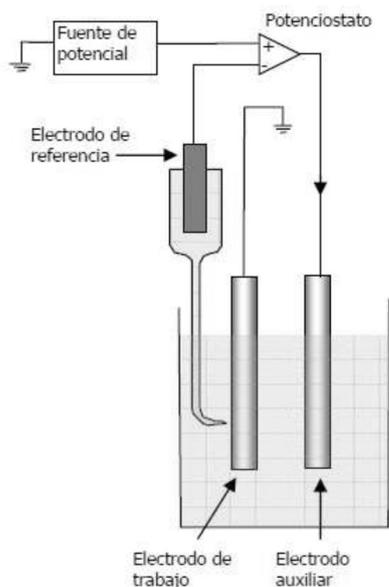


Ilustración 7.21: Esquema de montaje del ensayo a OCP.

El ensayo a OCP tiene lugar en una etapa de la siguiente manera:

- Desde la inmersión de la muestra, transcurren 120 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. En esta etapa se registra la curva OCP.

En dicha etapa, durante 120 minutos se registra el potencial de corrosión frente al tiempo, con objeto de obtener la curva del potencial de corrosión a circuito abierto característica para cada material.

7.4.2. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).

7.4.2.1. Introducción.

Este ensayo permite conocer el comportamiento de los materiales frente a la corrosión, fundamentalmente respecto de su pasividad mediante las curvas de polarización. Además, proporcionan bastantes deducciones acerca de la cinética del ataque y el estado del material.

Este estudio sigue la norma ASTM G-5 y es uno de los ensayos más tradicionales en este campo.

La corrosión electroquímica trata de conseguir una pila en la cual pasa corriente desde el ánodo hasta el cátodo a través del reactivo, resultando afectado el ánodo, de ahí el nombre: polarización anódica. Justo en las proximidades del contacto entre el metal y la solución, se forman dos capas de signo contrario llamada doble capa. La primera capa, llamada capa compacta, contiene partículas cargadas de la superficie del metal y las moléculas de solvente que se encuentran junto a la superficie; la segunda capa, llamada capa difusa, contiene un exceso de iones de un signo y un defecto de iones del signo opuesto. Este paso de los iones está limitado por el tiempo, debido a que deben romper la repulsión de los que ya se encuentran en la solución y la atracción de los electrones que cargan al metal negativamente.

Entre las causas más frecuentes de las corrientes eléctricas que provocan corrosión electroquímica, podemos citar:

- El contacto de dos materiales diferentes, por ejemplo, hierro en contacto con cobre, aluminio en contacto con cobre, cobre en contacto con cinc, etc.
- Presencia de fases diferentes de una misma aleación, como es el caso del acero inoxidable, que es el caso de nuestro estudio.

- Presencia de óxidos conductores de electrones.
- Diferentes grados de aireación de una pieza.
- Corrientes inducidas por mal aislamiento de conductores.
- Impurezas, tensiones en el metal, etc.

Resumiendo, podemos decir que todos estos factores hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial (zonas anódicas y zonas catódicas, es decir micro electrodos) que convierten al conjunto metálico junto con el ambiente agresivo en un gran conjunto de micro pilas que provocan la corrosión.

Si la curva de polarización del material, que se obtendrá mediante los ensayos electroquímicos, presenta una zona pasiva claramente distinguible, significará que el material se puede proteger anódicamente.

La curva de polarización de un sistema que se pasiva, se caracteriza por presentar tres zonas claramente diferenciables; para los potenciales más negativos, la densidad de corriente crece con la polarización (Esto se corresponde con la disolución anódica del metal). Para potenciales superiores a un valor bien definido (potencial de pasivación), la densidad de corriente se convierte en despreciable.

Por encima de la tensión mínima de desprendimiento de oxígeno, la densidad de corriente crece de nuevo con la polarización.

Para que un material este protegido, es decir, para que se forme la capa protectora adecuada, su potencial debe desplazarse a valores positivos hasta la zona de pasivación. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre la zona pasiva y la zona transpasiva, por lo que utilizamos un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

En cuanto a la densidad de corriente, para que se forme esta capa protectora, es decir para que ocurra el proceso de pasivación, la fuente de corriente debe

proporcionar elevadas densidades de corriente, pero para mantener la protección solo se requiere una pequeña densidad de corriente. [50]

Los factores que más influencia tienen en la corrosión de un metal son: [51]

- Concentración del reactivo: la concentración puede aumentar o disminuir la rapidez de ataque a un metal dependiendo del caso.
- PH del medio: Es un factor muy importante, ya que de él dependen muchas reacciones, que intervienen en la corrosión, tanto químicas como electroquímicas. Se han desarrollado diagramas muy útiles que relacionan el pH del medio, con el voltaje que afecta al metal, el cual puede ser inmune, corrosivo o susceptible a pasivarse.
- Estado de la superficie: Es evidente que la corrosión depende de las características de la superficie del metal, ya que la corrosión es el resultado de la acción de un líquido o de un gas sobre dicha superficie del metal. Las características de la superficie del metal se pueden clasificar en características cristalográficas, químicas, fisicoquímicas, y microgeométricas.

La polarización

Debido a que el proceso de corrosión electroquímica corresponde a los procesos que tienen lugar en los electrodos de una pila galvánica, es necesario conocer los potenciales de estos electrodos cuando a través de ellos circula corriente, es decir cuando el circuito se ha cerrado (pila cortocircuitada).

La determinación de los potenciales de los electrodos de una pila cuando por ellos circula corriente muestra que dichos potenciales varían apreciablemente.

Esta variación en el potencial de los electrodos cuando se hace circular corriente por los mismos, se conoce como polarización. Es decir que la polarización es el cambio en el potencial de un electrodo a medida que la corriente fluye de él o hacia él.

Existen diversas causas de la polarización, podemos destacar las siguientes:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas, aumentada o disminuida debido a que la difusión de iones en un medio líquido es lenta.
- Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y medio se pongan en contacto, pero también pueden formarse posteriormente como productos de las reacciones de corrosión. Las sustancias que las constituyen pueden ser sólidas (por ejemplo, un producto anódico insoluble, como un óxido) o gaseosas (por ejemplo, películas o burbujas de gases como hidrógeno u oxígeno). Estas películas disminuyen o impiden la difusión de iones o sustancias sin carga que forman parte de las reacciones de corrosión, como por ejemplo la llegada de oxígeno. Si el electrodo se recubre completamente por una película de este tipo, la corrosión ya no puede proseguir y entonces se dice que el material está pasivado.

Existen otras causas de polarización, las cuales suelen actuar simultáneamente y la contribución individual de cada una de ellas no es fácil de estimar. [51]

Curvas de Polarización

Las curvas de polarización muestran la dependencia que poseen el potencial de electrodo y la intensidad de corriente, es decir, dibujan una gráfica de I frente a E .

Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación i - E es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente que es la que se ha utilizado en este proyecto. [51]

Curvas de polarización anódica (E-logI)

Como se ha comentado anteriormente, una de las formas de describir el agrietamiento y la susceptibilidad a las picaduras es con la ayuda de las curvas de polarización.

Mediante una curva simple de polarización se puede evaluar la susceptibilidad a las picaduras de manera muy simple, pudiéndose determinar el potencial de picaduras E_p , potencial en el cual la densidad de corriente se incrementa después de una zona pasiva, como se puede observar en la figura. Este E_p marca el potencial a partir del cual las picaduras nuclean y se propagan.

Además, de estos gráficos se sacarán ciertos valores clave (potencial de picadura, potencial de pasivación...etc.) a partir de los cuales se podrá determinar el comportamiento de un material. Por ejemplo, la diferencia entre el potencial de corrosión (E_{corr}) y el potencial de picaduras (E_p), determinará la facilidad con que un material, en el medio acuoso dado, tenderá a presentar resistencia a la corrosión.

En la siguiente ilustración se muestran las diferentes formas que puede tomar una curva de polarización anódica con cada una de sus zonas determinantes: [51]

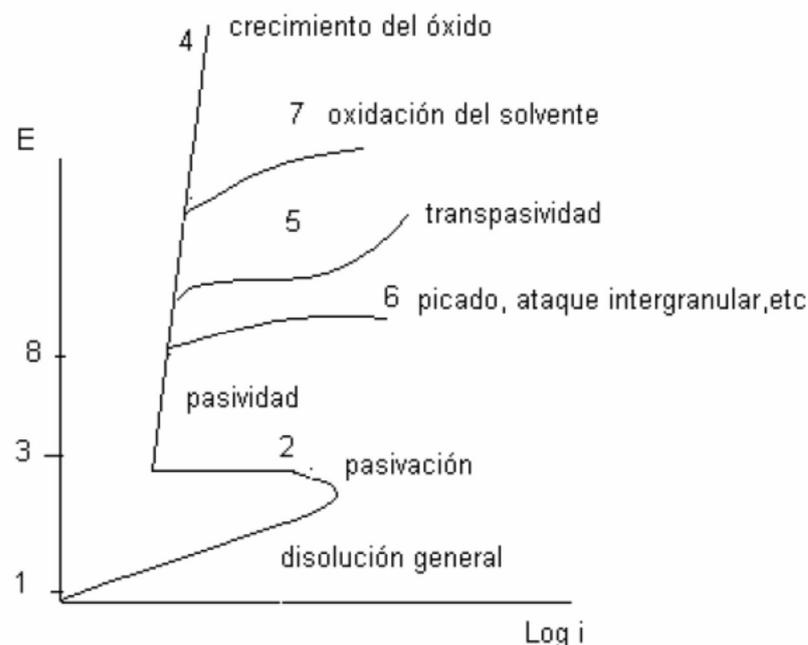


Ilustración 7.22: Formas que puede tomar una curva de polarización anódica. [51]

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. [51]

- Zona 1-2: se dice que el metal se disuelve en forma activa.
- Zona 2-3: en esta región de la curva aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial, el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (por ejemplo: Al, Zr, Te, etc). Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7.
- Curva 5: cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.
- Curva 6: por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones “agresivos” cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios y es objeto especial de estudio en nuestro proyecto).
- Curva 7: Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

7.4.2.2. Descripción del ensayo.

Se realiza una primera fase de estabilización donde el material se deja a circuito abierto durante 120 minutos para que el potencial se estabilice y a continuación se realiza el ensayo propiamente dicho.

Las etapas que lo conforman y que se van realizando automáticamente como ya se explicó en el apartado 7.4.1. son:

- Desde la inmersión de la muestra, transcurren 120 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. En esta etapa se registra la curva OCP.
- Durante 120 segundos es aplicado un potencial de $-0,22\text{V}$ respecto al electrodo de referencia con el objetivo de realizar un acondicionamiento mediante electropulido.
- Acto seguido, transcurren 2 minutos a potencial abierto para conseguir un valor estable del potencial de corrosión.
- A continuación, durante 120 segundos se realiza un acondicionamiento para el que se aplica un potencial de $-0,6\text{V}$ respecto al electrodo de referencia.
- Nuevamente transcurren 5 minutos a potencial abierto.
- Por último, se realiza un barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida es $-0,2\text{V}$ respecto al potencial a circuito abierto y el potencial final respecto al electrodo de referencia es de 1V . La velocidad de barrido utilizada es de $0,833\text{ mV/s}$. En esta etapa se registra la curva de polarización anódica.

De todas las etapas es en la última donde se registra la densidad de corriente en función del potencial aplicado, lo cual, se realiza en coordenadas semilogarítmicas con objeto de obtener la curva de polarización anódica característica para cada material.

Los parámetros que serán analizados en el estudio de las curvas de polarización anódica son los siguientes:

- Potencial de corrosión.
- Potencial / densidad de corriente máxima en la zona activa.
- Potencial / densidad de corriente pasivo/a.
- Potencial de rotura de capa pasiva estable.

Tras el ensayo se procede igualmente a la observación metalográfica del material mediante microscopía óptica.

7.4.3. ENSAYO DE IMPEDANCIAS (EIS).

7.4.3.1. Introducción.

La Espectroscopía de impedancia Electroquímica, conocida como EIS, es una técnica que permite el conocimiento del sistema a través de la respuesta que éste proporciona cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable, ofreciendo una información más real que otros métodos sobre el comportamiento del sistema, al no perturbar de manera irreversible el electrodo de trabajo y posibilitando la detección de la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la intercara metal/electrolito.

La interpretación de los resultados experimentales en términos de parámetros de corrosión requiere establecer una analogía entre el sistema material-medio estudiado y un circuito eléctrico formado por una combinación de elementos eléctricos pasivos que reproducen el comportamiento del material cuando se produce la corrosión.

En general, la técnica de impedancias permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión: la velocidad de corrosión, mediante la determinación de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) o R_p en similitud con el método de corriente continua; la capacidad de la doble capa electroquímica (C_{dl}) de la interfase electrodo/electrolito; y el transporte de masa, coeficiente de difusión de Warburg (σ_w).

En la práctica el valor de R_p se determina mediante el valor del diámetro del semicírculo en un diagrama de Nyquist. El valor de C_{dl} se determina mediante la ecuación:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z_{max}}$$

Ecuación 7.3: Expresión para calcular el valor de C_{dl} .

Donde f es la frecuencia aplicada (Hz) del punto del semicírculo en el que la parte imaginaria de la impedancia es máxima (Z_{max}) en un diagrama de Nyquist y 2π es la constante de conversión. El valor ω_w se determina de los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de 45° con la parte real de la impedancia, en un diagrama de Nyquist, las llamadas “colas de difusión”. [62]

De forma general y desde un punto de vista de corrosión, las medidas de impedancia se obtienen en el E_{corr} . Posteriormente, se interpretan mediante la utilización de un circuito eléctrico equivalente (CEEq) que simula los datos experimentales obtenidos. Básicamente hay tres circuitos de interés en corrosión:

- El circuito de Randles con una constante de tiempo: Circuito eléctrico equivalente para modelar la interfase metal/electrolito. R_s es la resistencia del electrolito; C_{dl} es la doble capa electroquímica; R_{corr} es la resistencia de polarización; y W_s es la resistencia de los productos formados sobre el electrodo (difusión). [59]

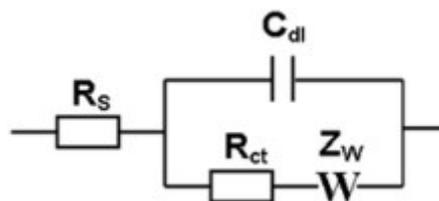


Ilustración 7.23: Circuito de Randles. [59]

- Modificación del circuito de Randles con dos constantes de tiempo: Este circuito equivalente con dos constantes de tiempo modela la interfase metal/recubrimiento/electrolito. C_1 y R_1 se corresponden con los valores del

recubrimiento más externo; C_{dl} y R_{corr} se corresponden con los valores de la capa de óxido que se forma entre el recubrimiento y el metal. [62]

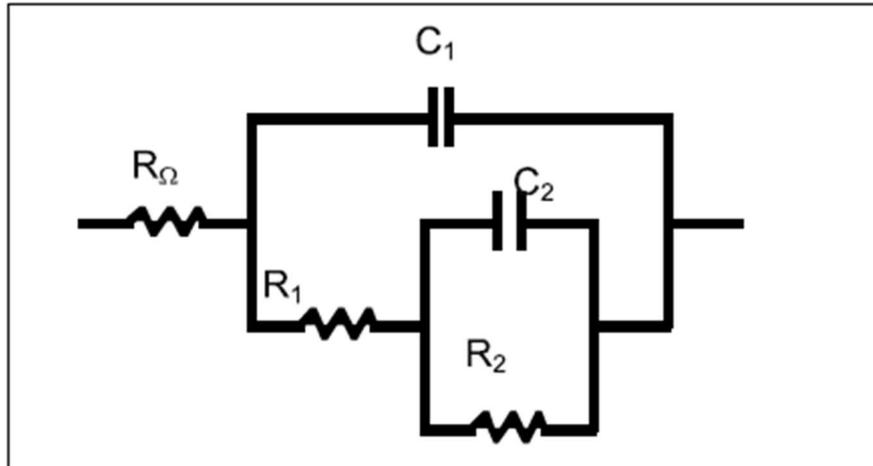


Ilustración 7.24: Circuito de Randles modificado. [59]

- c) La utilización de una línea de transmisión: Este circuito equivalente posee tres constantes de tiempo, en este caso se considera que las dos capas y los procesos de corrosión son consecuencia de la rotura de la capa pasiva, a mayores aparece un proceso de difusión asociado al proceso de disolución del material metálico. [62]

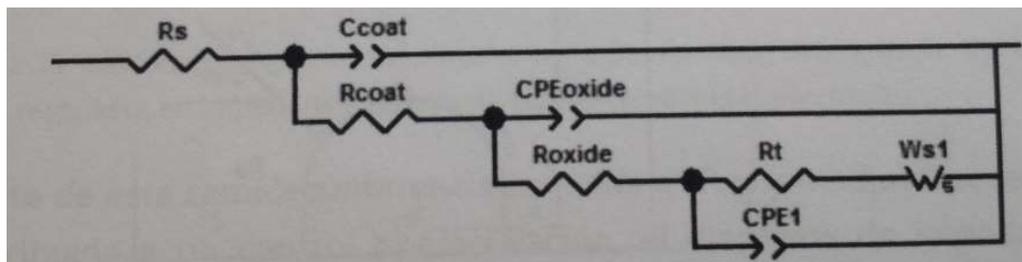


Ilustración 7.25: Línea de transmisión. [62]

7.4.3.2. Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes.

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, que el sistema estudiado. Estos elementos pasivos pueden ser elementos eléctricos comunes como resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas. Un ejemplo de

circuito eléctrico equivalente de un sistema electroquímico es el mostrado en la siguiente figura:

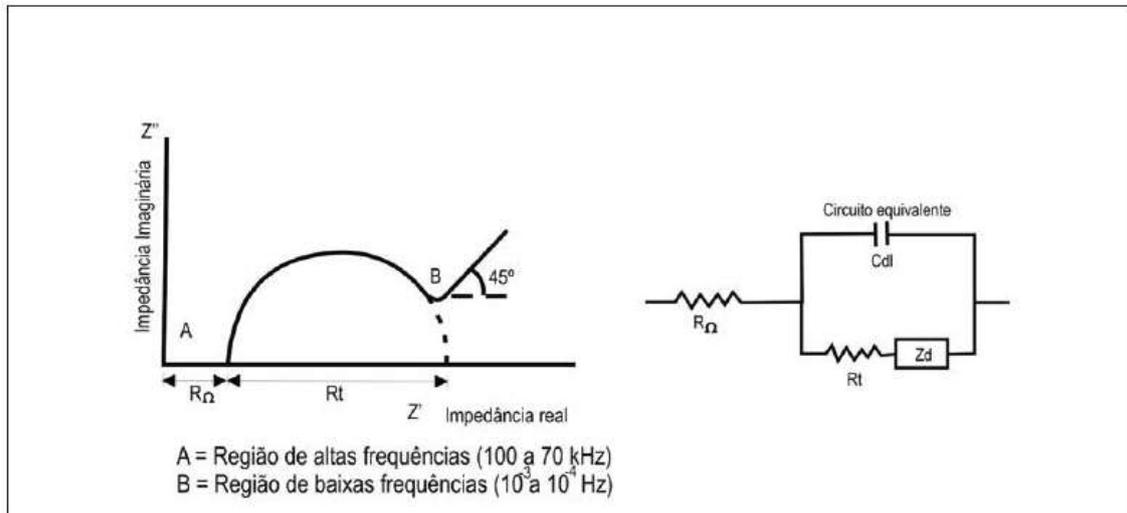


Ilustración 7.26: EIS circuito simple. [61]

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

Un ejemplo de ajuste mediante circuitos equivalentes es el que se muestra a continuación. La siguiente figura muestra una adaptación del circuito equivalente propuesto por Randles, al sistema electroquímico, y el diagrama de Nyquist teórico que se obtendría como respuesta a un ensayo de impedancia, a partir del cual se pueden determinar los valores de los elementos del circuito. La resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia (R_c) viene dada por el punto de corte de altas frecuencias del diagrama de impedancias con el eje real, y engloba la resistencia del electrolito, la de posibles películas superficiales y la resistencia de los conductores empleados para conectar la celda al sistema de medida. Por otra parte, la reacción del metal se representa mediante la resistencia de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de trabajo (R_{ct}) y coincide con el diámetro de la semicircunferencia, dando cuenta del movimiento de electrones puesto en juego cuando el material se está corroyendo. Asociado en paralelo con R_{ct} se encuentra el elemento C_{dl} , que es la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase

electrodo/electrolito, calculable a partir de la expresión $C_{dl} = -1/R_{ct} \cdot \omega_{max}$ (siendo ω_{max} la frecuencia a la que Z'' adquiere su valor máximo).

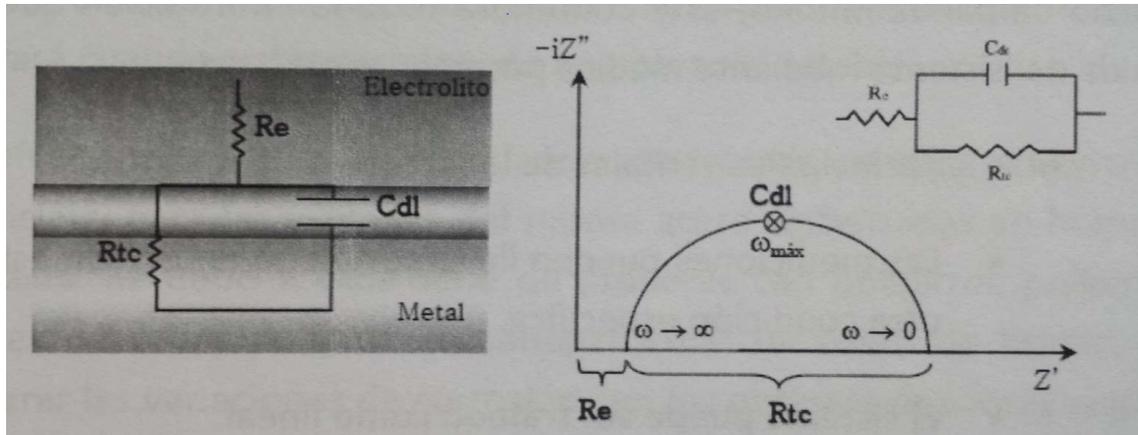


Ilustración 7.27: Circuito equivalente simple propuesto por Randles. Diagrama de Nyquist de la respuesta en impedancia teórica de este sistema metal/electrolito. [61]

Aparte de esta semicircunferencia formada a altas y a medias frecuencias, la cual es atribuida a un control por activación, el diagrama de impedancias puede presentar a bajas frecuencias diferentes trazados vinculados a la existencia de otros posibles procesos en el sistema (efectos de difusión, adsorción de especies intermedias, falta de homogeneidad superficial y aparición de películas superficiales).

El número de circuitos que pueden reproducir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. Por ese motivo, en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, aunque existan un gran número de configuraciones de circuitos que reproduzcan los resultados, hay que tener en cuenta que el circuito seleccionado debe dar sentido físico de lo que está ocurriendo en el sistema y, al mismo tiempo, éste debería contener el menor número de elementos posibles. [61]

7.4.3.3. Ventajas y limitaciones de la técnica EIS.

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, estructura de la capa, morfología del electrodo o estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de

reacción y los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica, se encuentran:

- Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- El sistema puede ser tratado como lineal.
- Es una medición de elevada precisión.
- Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.
- Puede realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.

A pesar de las ventajas de la técnica EIS sobre otras, no es un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde las frecuencias altas a las frecuencias bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más bajas son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y de frecuencia. Se puede entonces asegurar la reproducibilidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si se conoce el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, se realizan medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que

el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencias lo más extendido posible para discriminar mejor entre los distintos circuitos modelo. [62]

7.4.3.4. Desarrollo del proceso experimental.

Tanto la preparación de las probetas como el proceso de preparación de este ensayo es el mismo que el que tuvo lugar para el ensayo de potencial a circuito abierto (OCP) detallado en el apartado 7.4.1 con la única diferencia de que aquí no se realiza la aportación de nitrógeno para generar una atmósfera durante el ensayo. Al igual que en OCP, el electrolito utilizado es PBS o Phosphate Buffer Saline, la temperatura del baño es de 37°C aproximados manteniéndose la agitación durante todo el ensayo y los materiales ensayados fueron:

- Acero de referencia 316 en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero de referencia 316 en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.

Lo primero que se realizó para realizar al método de las impedancias, fue mantener al electrodo de trabajo sumergido durante 3600 segundos en la disolución para determinar el potencial a circuito abierto, puesto que el ensayo sólo se realizará cuando se haya alcanzado un potencial estable.

Como perturbación se ha utilizado una señal sinusoidal de 0V respecto a circuito abierto, con una amplitud de 10mV. Se ha utilizado rango de frecuencias de barrido entre 0,01Hz y 10⁴Hz, estabilizando como ya se ha comentado el sistema previamente mediante un acondicionamiento a circuito abierto durante 3600 segundos.

Los datos registrados durante los ensayos de impedancia, se pueden representar de dos formas distintas:

- Módulo de impedancia $|Z|$ y el ángulo de fase ϕ .
- Componente real e imaginaria de la impedancia total.

De esta forma, se representan de manera común los datos, utilizando dos tipos de diagramas:

- El diagrama de Nyquist: se representa la parte imaginaria frente a la parte real de la impedancia. Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de éste se basa en la forma que adoptan los espectros.
- El diagrama de Bode: se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. [62]

7.4.4. ENSAYO DE INMERSIÓN DURANTE 12 DÍAS.

Para la realización de este ensayo no se requiere la aplicación de ninguna técnica electroquímica puesto que se trata de observar cómo se comportan las probetas

en un estado de corrosión natural en las mismas condiciones que se darían si formasen parte de una prótesis en el cuerpo humano.

Para ello han sido seleccionadas sólo algunas de las probetas disponibles, con el objeto de estudiar aquellas que tienen una mayor resistencia y un mejor comportamiento ante los fenómenos de tribocorrosión y desgaste, es decir las probetas en estado de temple.

El ensayo ha consistido primeramente en la preparación de las probetas tal y como se ha descrito en los ensayos anteriores (empastillado, desbaste, pulido y secado) con la única diferencia de que no será realizado ningún aplanado, taladro ni roscado, de tal manera que las probetas solamente posean una cara pulida efectiva. Esto es debido a que tras este ensayo será realizado directamente sobre las probetas ensayadas un ensayo de tribocorrosión a circuito abierto. Dicho ensayo de tribocorrosión (descrito en el apartado 7.6.5.) se realizará directamente sobre la superficie atacada de las probetas en el ensayo de inmersión sin realizar ninguna preparación previa de la superficie pues el objetivo es ver el efecto que tiene la aplicación conjunta de ambos ensayos sobre los distintos aceros.

Las probetas seleccionadas para realizar este ensayo han sido:

- Acero de referencia 316 en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.

Tras preparar la superficie de las probetas y antes de ser ensayadas se las ha tenido que limpiar y secar bien para poder realizarlas un pesado inicial. Al finalizar el ensayo nuevamente se limpian, se secan y se pesan, con el objetivo de poder comprobar la pérdida en peso que han experimentado.

El ensayo ha consistido en sumergir dichas probetas en un vaso de precipitados con PBS durante 12 días a una temperatura de 37°C para lo que se ha utilizado un horno.

7.4.4.1. Ensayo de pérdida en peso tras la inmersión de 12 días.

Como se ha comentado en el ensayo anterior, a todas las probetas que se les ha realizado el ensayo de inmersión en PBS durante 12 días a 37°C se les realiza un ensayo de pérdida en peso para cuantificar la cantidad de material perdido que han experimentado debido al efecto de la corrosión.

Para ello antes de realizar el ensayo se ha realizado un pesado inicial a todas las probetas, y al finalizar el ensayo se ha realizado un pesado final. Para realizar los pesados se utiliza una báscula de precisión. De esta manera se puede conocer el peso que han perdido sin más que calcular la diferencia entre el pesado inicial y el pesado final. [60]

$$\text{Peso inicial} - \text{Peso final} = \text{Cantidad de material perdido}$$

Antes de realizar cualquier pesado es necesario primeramente realizar un lavado con jabón a las probetas, posteriormente sumergirlas en ultrasonidos para eliminar posibles restos de material que haya quedado atrapado en los poros, y por último secarlas bien, para ello primero se las sumerge en un baño de acetona, y luego se airean mediante un secador. De esta manera nos aseguramos eliminar toda la suciedad y toda la humedad para que el resultado del pesado sea lo más fiable posible.

7.5. ENSAYOS TRIBOLÓGICOS.

La tribología es una ciencia encargada de estudiar los fenómenos de fricción y el efecto asociado al desgaste de los materiales debido al contacto y al movimiento respecto de otras superficies, tanto en el caso de realizarse con lubricación o sin ella. [63]

Esta parte de la caracterización resulta muy importante al tratarse del diseño y obtención de un biomaterial, ya que el desgaste entre las superficies en movimiento debe ser mínimo, de forma que se desprenda el menor material posible, evitando así perjuicios para la salud, y no se produzca el debilitamiento en ningún punto superficial que pueda suponer la rotura de la pieza.

Se han llevado a cabo ensayos en seco con el método circular. Se han realizado sobre las probetas que mejor resultado han dado, en las probetas diseñadas previamente en el trabajo de Flavio García González han sido las de 48 horas de molienda sin níquel, pero con un alto porcentaje de manganeso y en las muestras con un 4 y un 0% de manganeso de 120 horas de molienda obtenidas en el desarrollo del trabajo previo de Sara Galán Fernández. Estas son las condiciones óptimas para estas mezclas como será comprobado.

El tribómetro utilizado es del fabricante Microtest, modelo MT 30 NI. El equipo de ensayo consiste en un banco con una sección de carga, una unidad de control/adquisición y un ordenador donde está instalado el software MT4002 específico para esta máquina.

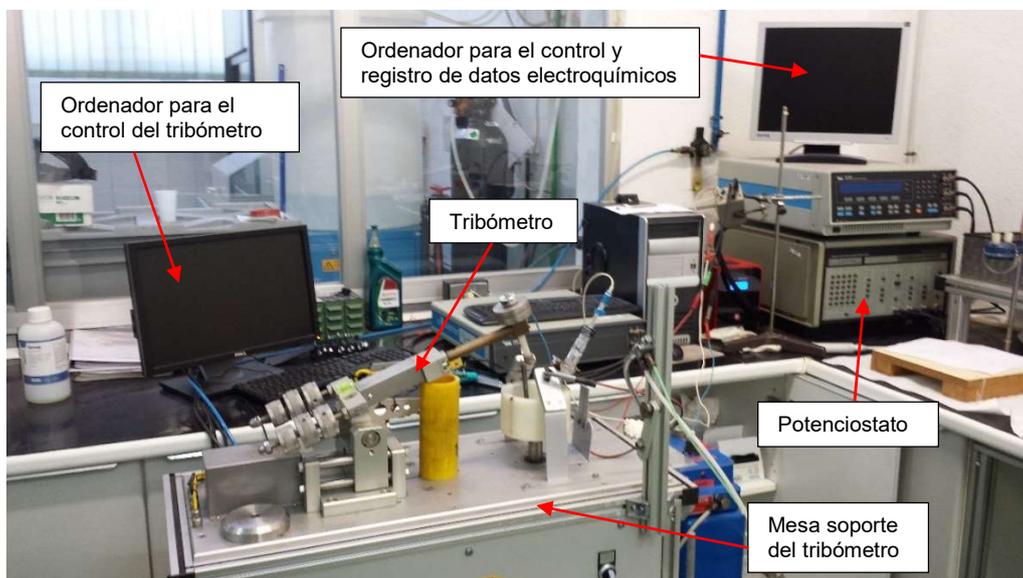


Ilustración 7.28: Equipo del tribómetro utilizado para realizar los ensayos.

El ensayo de desgaste al que se someten a las piezas, se recoge en la norma ASTM G99. [74] Esta técnica consiste en aplicar una carga conocida sobre un pin o

bola, colocado perpendicularmente a un disco en el que se colocará la probeta con el material a ensayar, sobre el plato del tribómetro. Con esta configuración el pin está en contacto permanente con la muestra, y permanece fijo mientras que el disco, gira, provocando un deslizamiento relativo en el área de contacto entre ambos elementos formando una trayectoria circular en la superficie de la muestra siendo ésta el objeto de estudio. Los tribómetros pin-on-disk tienen una amplia importancia en la investigación y simulación de procesos de desgaste bajo condiciones de deslizamiento. El equipo necesario con que debe contar el banco con la sección de carga para este método consiste en el disco giratorio sobre el que se colocan los materiales bajo ensayo, un brazo rígido y un porta pines acoplado a él.

El pin o bola se encuentra alojada en el porta pines, y está montado en un brazo rígido, diseñado como un transductor extensométrico de fuerza sin rozamiento.

Para evitar posibles efectos de fricción parasita, el brazo de alta rigidez asegura prácticamente el contacto puntual y así una posición altamente estable en todo el recorrido del estudio de fricción.

El coeficiente de rozamiento se obtiene durante el ensayo mediante la medida de fuerza de rozamiento obtenida a partir de la deflexión del brazo elástico (Se utilizan para tal fin unas bandas extensométricas pegadas en el cuerpo elástico del brazo que convierten esta deflexión en una señal eléctrica que tratada adecuadamente nos permite la lectura directa de la fuerza de rozamiento). Con la medida de la fuerza de rozamiento y con la fuerza normal que se ha aplicado, el sistema calcula y registra el coeficiente de rozamiento en cada instante.

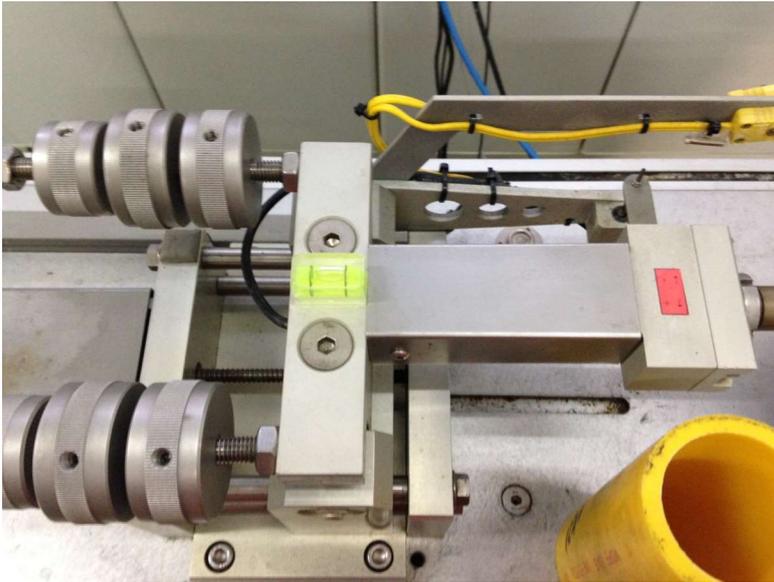


Ilustración 7.29: Izquierda: Máquina encargada de realizar el ensayo tribológico. Derecha: montajes realizados para el ensayo circular.

Lo primero que es necesario realizar para efectuar los ensayos es calibrar y poner a punto el tribómetro. El tribómetro está situado sobre una mesa especial. Las características de la mesa permiten disminuir las vibraciones del entorno mientras se realizan las pruebas. Cada vez que se comience un ensayo se debe comprobar que la mesa está perfectamente nivelada.

La configuración del ensayo permite fijar entre otras características: la distancia a recorrer total, la carga situada en la máquina, las revoluciones a las que girará, el nombre del ensayo, el material de la probeta y del pin y las dimensiones de la huella a generar.

Las principales características y parámetros del tribómetro para la técnica pin-on-disk son:

- Carga sobre el pin: El pin o la bola estará cargado por medio de una serie de pesos muertos entre 1 y 30 Newton. Operando de esta manera, mediante los pesos muertos, conseguimos la fuerza normal estable y conocida durante todo el ensayo. En nuestro modelo el peso muerto será desde 0 a 30N, distribuido en dos pesas de 10 N, una de 5N dos de 2N y una de 1N.
- Velocidad de rotación: La rotación del disco del tribómetro se controla gracias a un servo motor variable entre 0 y 500 rpm.

- Velocidad lineal de deslizamiento: Para determinadas velocidades de rotación del disco, con distintas variaciones del radio de la trayectoria, conseguiremos variar la velocidad.

$$V_{\text{lineal}} = \omega \cdot R$$

Para este propósito, el equipo está provisto de un micrómetro que permite mover el alojamiento del pin hasta el radio deseado.

La velocidad lineal máxima se obtiene multiplicando la velocidad angular por el radio: para 500 rpm y 50 mm de radio la velocidad lineal es de aproximadamente 2,5 m/s.

- Distancia recorrida: el plato al ir girando, va recorriendo distancias las cuales son recogidas por el ordenador. Para nuestra técnica el valor del trayecto es de 200 metros.
- Pin: Mediante bolas o pin. Se pueden montar bolas de diámetros de 3 o 6 milímetros, y se dispondrán de pines de acero y de alúmina Al_2O_3 . En este caso se utilizará el diámetro de 6mm
- Disco: El disco donde ira sujeta la probeta tiene una medida estándar de 100 milímetros. En él se podrán fijar probetas de hasta 60 milímetros.
- Probeta: El tamaño máximo de las probetas circulares serán de 60 milímetros de diámetro y 15 milímetros de altura. Cuanto menor sea la altura más cómoda de sujetar en las mordazas será la probeta. Las probetas no tendrán ningún lado plano.
- Radio de la trayectoria de desgaste: Podrá variar entre 0 y 50 milímetros. El radio de la huella en nuestro caso es de 3 milímetros.
- Ambiente: Una cubierta de policarbonato rodea el área de ensayo, permitiendo un apropiado control de las condiciones ambientales de trabajo. También aporta seguridad pues la probeta se encuentra girando automáticamente.
- Almacenamiento de datos y cálculos: El software que incluye el sistema se llama MT4002, sirve tanto para la realización de ensayos y registro de parámetros,

como para el tratamiento de datos. Permite en primer lugar la selección del ensayo a realizar: circular, lineal, etc. Una vez iniciado se debe comprobar que el método coincide con el ensayo seleccionado y se procede a configurar el ensayo. Se debe comprobar que tanto la fuerza y la penetración antes de iniciar el ensayo se encuentra a cero.

Durante el ensayo, los parámetros que son recogidos son: penetración, fuerza normal, la temperatura, el desgaste entre ambas probetas, coeficiente de rozamiento y otros parámetros adicionales como la distancia recorrida. Se muestran y registran en tiempo real a través del monitor del ordenador, pudiéndose observar cómo se va realizando la gráfica correspondiente para cada parámetro.

El equipo está programado para detener el motor, indicando que la prueba ha finalizado cuando se llega a un recorrido o revoluciones del pin. La condición de paro utilizada en este ensayo es que transcurridos 200m el servomotor que gira el plato se detenga. Estos valores son determinados y programados previamente por el usuario.

Los resultados se registran automáticamente a través del software instalado en el ordenador.

Previo al ensayo se debe comprobar que la probeta se encuentra nivelada colocando un nivel sobre ella. [68]

7.5.1. ENSAYO CIRCULAR (PIN-ON-DISK).

Para la realización de este ensayo se colocan los accesorios apropiados anteriormente descritos y se fijan las condiciones del ensayo:

- Distancia recorrida: 200 m
- Velocidad de giro: 318 rpm
- Diámetro de la huella: 6 mm
- Carga: 5N

- Diámetro del pin: 6 mm

Antes y después de cada ensayo se pesan las probetas para comprobar la pérdida de masa y para cuantificar el volumen perdido, es necesario medir la huella con el microscopio Nikon-Optiphot 100 o en el caso de existir un ancho de huella superior al que se puede medir con el microscopio se emplea la lupa (Ilustración 7.31).

Para ello se ha seguido la norma G 99-95a realizando tres medidas sobre la huella y mediante las siguientes fórmulas se ha calculado el volumen desgastado:

$$S1 = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot r^2 \quad \text{Ecuación 7.4: Área de un sector circular.}$$

$$S2 = \frac{1}{2} \cdot A \cdot r \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \quad \text{Ecuación 7.5: Área del triángulo definido.}$$

$$H = S1 - S2 \quad \text{Ecuación 7.6: Área transversal de la huella.}$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \frac{A}{2r} \quad \text{Ecuación 7.7: Ángulo del círculo transversal de la bola.}$$

Donde r se corresponde con el radio de la esfera de alúmina en mm y A anchura de la huella también en mm.

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H \quad \text{Ecuación 7.8: Volumen desgastado.}$$

En este caso el valor de H será la media de las tres medidas realizadas y R el radio de la huella en mm.

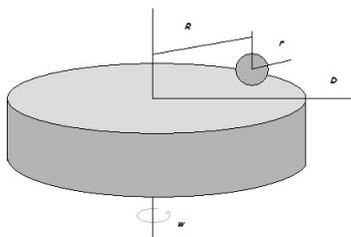


Ilustración 7.30: Izquierda: Representación del ensayo de desgaste circular (pin-on-disk). Derecha: Probeta tras la realización de un ensayo circular

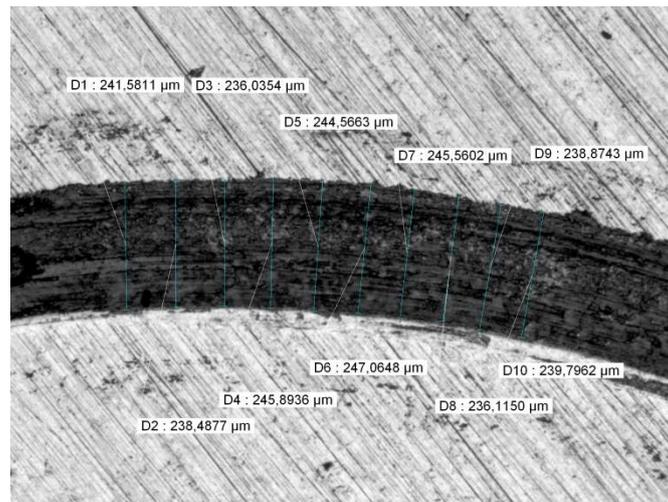


Ilustración 7.31: Medida de la huella circular en una probeta.

7.6. ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN.

7.6.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO Y DE LA TÉCNICA EMPLEADA.

Para estudiar los efectos de la tribocorrosión se utiliza el mismo equipo del tribómetro descrito en los ensayos tribológicos (apartado 7.5), que sirve para registrar los datos mecánicos correspondientes al desgaste, y un potenciostato, que registra los datos químicos correspondientes a la corrosión.

Sin embargo, para dichos ensayos de tribocorrosión el conjunto montado en el tribómetro varía ligeramente de lo expuesto en la realización de los ensayos tribológicos o ensayos simples de desgaste. En este caso en vez de un disco el tribómetro va equipado con una celda electrolítica giratoria sobre el plato del tribómetro sobre la que se colocan los materiales a ensayar, y que es cargada a través de un brazo fijo, con un elemento tipo bola por medio de un peso conocido. La condición de paro utilizada en este ensayo es que transcurridos 140m el servomotor que gira el plato se detenga.

A continuación, se enumeran las modificaciones que se deben llevar a cabo para poner el tribómetro a punto para los ensayos de tribocorrosión:

- Conjunto portabolas aislado eléctricamente.

- Pin o bola: En estos ensayos utilizaremos la bola de 3 milímetros y de material compuesto por alúmina.
- Distancia recorrida: Para nuestra técnica el valor del trayecto es de 140 metros.
- Nivel de carga típico: 5 Newton.
- Brazo prolongado construido de acero inoxidable. Es importante destacar que los elementos constituidos del conjunto para ensayos de tribocorrosión no pueden ser utilizados a altas temperaturas.
- Plato portamuestras en material polimérico acoplado a conjunto motor. Tamaño de disco (diámetro 100 milímetros).
- Conjunto de cubeta formada por pared anular en teflón con junta de estanqueidad en vitón para alojar el agente corrosivo, con tapa superior. La cubeta se monta sobre el plato portamuestras giratorio. Incluye bandeja recogevvertidos en teflón montada sobre el bastidor de la máquina, para protección de los elementos del eje.
- Dos portabolas en material polimérico acoplables a transductor de fuerza.
- Incorpora en el interior del eje, un conector eléctrico rotatorio de 2 contactos de mercurio tipo modular, para llevar las señales del plato giratorio al sistema de medida o transmitir corriente. Resistencia máxima de contacto menor de $1\text{m}\Omega$.
- Soportes para incorporar los electrodos de grafito y el electrodo de referencia, que irán sujetos al cuerpo del tribómetro.

En la siguiente ilustración puede observarse la posición de cada elemento:

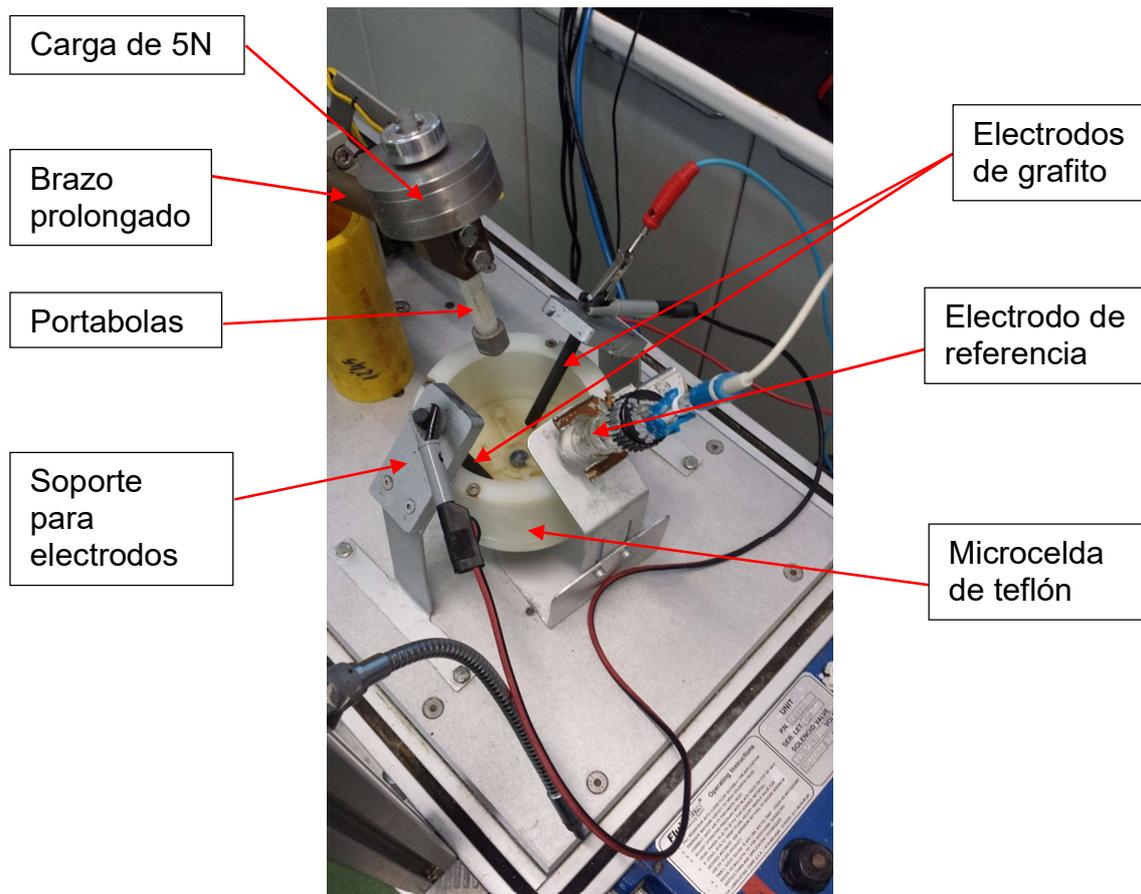


Ilustración 7.32: Montaje de la celda del tribómetro.

Los datos que proporciona la celda electrolítica, son registrados por un potenciostato/galvanostato modelo 273A. Esto permite un control independiente de los parámetros mecánicos y químicos.

Para analizar el comportamiento frente a la tribocorrosión de los materiales de estudio, se han aplicado diferentes técnicas electroquímicas, durante los ensayos corrosión-desgaste; Ensayos de potencial a circuito abierto, ensayos de polarización anódica y ensayo a potencial constante. Estas técnicas se llevan a cabo gracias al potenciostato y al equipo usados también para ensayos de corrosión. A continuación, se describirán con más detalle cómo se llevaron a cabo estas técnicas.

A continuación, se procede a describir el procedimiento general realizado para los ensayos de tribocorrosión, posteriormente serán detallados en la descripción de cada ensayo en particular los parámetros particulares que conciernen a cada tipo de ensayo.

1. Selección de materiales: para cada tipo de técnica utilizaremos unos materiales. En la descripción de cada técnica indicaremos las probetas ensayadas.
2. Preparación de las muestras: Para poder acoplar las muestras en el tribómetro, es necesario que se puedan sujetar con las mordazas de material polimérico que contiene la celda electroquímica. Por lo tanto, no usaremos las probetas metalográficas usadas para los ensayos de corrosión, ya que son demasiado altas. Tomaremos las muestras de los mismos materiales y se empastillarán en metacrilato. Se desbastan las dos caras de trabajo con lijas desde P320 a P1000. Se desbastan las dos superficies porque en una de ellas se realizará la huella del ensayo y en la otra parte es la que tiene que hacer contacto para poder formar la pila electroquímica. Después se someten a un baño de ultrasonidos para limpiar la superficie, y acto seguido se las pule (al menos una de sus caras) con discos de fieltro para seguidamente volver a limpiarlos en un baño de ultrasonidos. Por último, se lava con jabón, se aclara, se seca con papel y se sumerge en un baño de acetona para posteriormente secarla nuevamente con papel y con un secador.
3. Pesado inicial: Antes de comenzar el ensayo, se debe pesar la probeta. Para ello es necesario asegurarse de que la probeta está bien seca y no contiene humedad que pueda falsear la medida del peso. Este paso se realiza, para una vez transcurrido el ensayo, ver la pérdida en peso de material que ha experimentado la probeta.
4. Colocación de las muestras de material en el tribómetro: Se debe colocar la muestra en las mordazas poliméricas. Las muestras se deben colocar centradas. Debe hacer contacto el metal que tiene el centro de la celda y además comprobar que el pin, va a girar dentro de la superficie de la probeta, pues puede girar por parte del recubrimiento de metacrilato pudiendo falsear los datos.
5. Preparación de la pila: una vez colocada la probeta en la celda, se procederá a conectar los cables para formar la pila. Al igual que los ensayos de polarización, se usarán los electrodos de grafito que van sumergidos en el electrolito (el mismo que en los ensayos de corrosión, PBS). También se sumergirá el electrodo de referencia que enviará los datos recogidos al potencióstato.

6. Selección del radio de giro, la carga aplicada, la velocidad de giro, la distancia recorrida y tipo de pin: para cada tipo se utilizarán unos parámetros distintos.
7. Puesta en marcha del ensayo: Se debe proceder a iniciar el ensayo, mediante el módulo de control de ensayos del software. Se debe seleccionar el método de desgaste circular. La rutina seguida para los distintos experimentos será distinta y por lo tanto se explicará en cada uno de sus apartados.
8. Registro de datos: Se registra la medida del coeficiente de rozamiento, carga normal aplicada, velocidad de giro, distancia recorrida y tiempo de ensayo. Se registran gráficas y datos, para su posterior tratamiento. Además, en el ordenador conectado al potencióstato se registra la curva correspondiente a cada ensayo.
9. Limpieza y pesaje final: Finalizado el ensayo se limpia la celda, la probeta se limpia, se sumerge en ultrasonidos y se seca bien, primero en un baño de acetona y después con el secador, para después volverla a pesar, con el fin de evaluar la diferencia de masa inicial y final.
10. Es necesario medir la huella con el microscopio Nikon-Optiphot 100 o en el caso de existir un ancho de huella superior al que se puede medir con el microscopio emplearemos una lupa. Se realizan varias medidas en cuatro zonas de la huella opuestas diametralmente para asegurarse de obtener una medida fiable.
11. Tratamiento de datos: El software de tratamiento de datos permite recuperar los ficheros de datos generados durante el ensayo y visualizarlos en la pantalla. Además, permite la exportación de los datos a un archivo Excel para crear informes y poder manipular los datos.

7.6.2. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).

Este ensayo tendrá una duración de 7400 segundos. Durante este tiempo, el potencióstato debe registrar en una curva de Potencial-Tiempo, el potencial a circuito abierto. Para este ensayo también se utiliza la celda electroquímica, a la vez el

tribómetro debe estar girando a velocidad constante. Durante los primeros 1200 segundos, el brazo rígido debe estar levantado, por lo tanto, el pin no está en contacto con la probeta. Pasado este tiempo, se baja el brazo de forma que el pin, cargado con las cargas normales esté en contacto con la probeta y se asegura el poner a cero los valores de la fuerza y la penetración. Se mantendrá así durante 5000 segundos. Para finalizar, pasado ese tiempo, se levanta el brazo y se deja que acabe el ensayo, otros 1200 segundos.

De este ensayo, deberemos recoger la gráfica registrada por el potencióstato (Potencial-Tiempo), así como los datos del tribómetro del coeficiente de rozamiento y la penetración en cada instante.

A continuación, se describe el procedimiento que se ha seguido:

1. Definición de los materiales a ensayar:

- Acero de referencia 316 en estado de temple.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple.
- Acero de referencia 316 en estado de solubilizado.
- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
- Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.

- Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado.
2. Preparación de las muestras: Debido a la configuración del elemento de sujeción de las muestras, y al hecho de que van a estar sumergidas en el electrolito, es preciso empastillar las muestras de manera que la probeta forme parte de las dos caras de la pastilla, para que se pueda establecer continuidad eléctrica a partir de ella. El proceso de empastillado será igual al que se explicó anteriormente. También será necesario el desbaste de las dos caras de la probeta y el pulido de al menos una de ellas.
 3. Definición del radio de giro, la velocidad de giro y la carga normal: El radio de giro será $R = 3$ mm, la velocidad de giro será de 60 rpm y la carga normal será de 5 N.
 4. Pesado inicial: Se debe pesar las probetas antes de someterlas al ensayo para, pesándolas posteriormente, poder evaluar la pérdida de masa sufrida. La variación de masa de la bola será inapreciable debido a que el ensayo tiene lugar en un medio líquido, y a que la propia masa de la bola es muy pequeña, por lo que no es necesario pesarla.
 5. Montaje del ensayo: Una vez montado el conjunto cubeta en el eje de giro, se montarán los soportes para los electrodos de grafito y el electrodo de referencia, que irán anclados al cuerpo del tribómetro. Se colocará la probeta centrada en la cubeta, y se comprobará la continuidad eléctrica con la salida del tribómetro. Se colocan los electrodos de grafito y el de referencia, se llenará la cubeta con el electrolito y se conectarán al potencióstato todos los electrodos que forman parte de la celda electroquímica. El electrolito utilizado es PBS.
 6. Configuración del ensayo: Una vez realizado todo lo anterior, se debe encender el tribómetro, se inicia el módulo de control de ensayos del software y se selecciona el método de desgaste circular y se introducen todos los parámetros de ensayo en el software; el radio de giro, la velocidad, la distancia a recorrer, la carga normal, así como la fecha, el nombre, etc. Se configura el potencióstato y se inicia el ensayo que se llevará a cabo de la manera anteriormente explicada.

7. Finalización del ensayo y registro de datos: Una vez que han transcurrido los 7400 segundos del ensayo, se para el tribómetro y el potencióstato. Se retira el electrolito, se saca la probeta de la cubeta y se limpia la cubeta y los electrodos. Se recogen los datos del tribómetro y las curvas registradas por el potencióstato.
8. Pesado final: Una vez finalizado el ensayo se limpia la probeta en un baño de ultrasonidos y se seca bien primero sumergiéndola en un baño de acetona y luego con un secador, posteriormente se vuelve a pesar la probeta, y se calcula la diferencia de masa experimentada.
9. Tratamiento e interpretación de datos: Se exportan los datos del software de control del tribómetro a archivos Excel y se toman las curvas obtenidas en el potencióstato, para elaborar diferentes diagramas comparativos que nos ayuden a interpretar los resultados.

7.6.3. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).

El uso del tribómetro en estos ensayos apenas les diferencia de los ensayos de corrosión de polarización anódica donde se utilizaba solo el potencióstato.

El equipo utilizado, los materiales, la preparación y el desarrollo del ensayo es el mismo que en el ensayo anterior de potencial a circuito abierto, por lo que no se volverá sobre ello.

La única diferencia es que en este caso se realiza el ensayo de polarización anódica en donde durante el acondicionamiento electroquímico necesario, el brazo rígido está levantado, no estando el material cargado, pero sí girando, y una vez realizado el acondicionamiento se baja el brazo y se le aplica la carga normal de 5 N a través de la bola y se continua con el ensayo hasta el final. En todo momento la cubeta estará girando a 60 rpm.

El ensayo durará hasta que el potencióstato registre la curva de polarización anódica completamente.

Las etapas de las que consta el ensayo son las siguientes:

- Desde la inmersión de la muestra, transcurren 30 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. En esta etapa se registra la curva OCP, tomándose 1 punto/segundo.
- Durante 120 segundos es aplicado un potencial de $-0,22\text{V}$ respecto al electrodo de referencia con el objetivo de realizar un acondicionamiento mediante electropulido.
- Acto seguido, transcurren 2 minutos a potencial abierto para conseguir un valor estable del potencial de corrosión.
- A continuación, durante 120 segundos se realiza un acondicionamiento para el que se aplica un potencial de $-0,6\text{V}$ respecto al electrodo de referencia.
- Nuevamente transcurren 5 minutos a potencial abierto.
- Por último, se realiza un barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida es $-0,2\text{V}$ respecto al potencial a circuito abierto y el potencial final respecto al electrodo de referencia es de 1V . La velocidad de barrido utilizada es de $0,833\text{ mV/s}$. En esta etapa se registra la curva de polarización anódica con carga y para ello justo al empuce de ella se debe anotar el valor del potencial que marca el potencióstato y a continuación bajar el brazo que permanecerá bajado hasta la finalización del ensayo.

Durante la primera etapa se registra durante 30 minutos el potencial de corrosión frente al tiempo, con objeto de obtener un potencial estable de corrosión y su correspondiente curva de potencial de corrosión a circuito abierto característica para cada material.

Una vez realizados todos los acondicionamientos se llega a la última etapa donde se registra la densidad de corriente en función del potencial aplicado, lo cual, se realiza en coordenadas semilogarítmicas con objeto de obtener la curva de polarización anódica con carga característica para cada material.

Una vez que acaba el ensayo se recogen los datos de coeficiente de fricción y penetración del tribómetro y las curvas de polarización registrados por el potencióstato, y se procede a su tratamiento para facilitar su interpretación.

7.6.4. ENSAYO A POTENCIAL CONSTANTE (PC).

Este ensayo entra también en el grupo de tribocorrosión, por lo tanto, tiene combinación de desgaste y de corrosión.

El potencial aplicado es de 0V respecto de la referencia con el objetivo de estudiar el comportamiento tribocorrosivo de los aceros en su zona de pasividad.

El equipo en este caso será el mismo, con el brazo rígido, el portabolas con la bola que irá apoyado en la probeta en el momento correspondiente y la probeta se encontrará sujeta a la celda mediante las mordazas de material polimérico y se comprobará su continuidad eléctrica. También contará con los electrodos de grafito y el de referencia, el cual recogerá los datos al potencióstato.

Este ensayo tendrá una duración de 7400 segundos. Durante este tiempo, el potencióstato debe registrar en una curva de Intensidad-Tiempo, la intensidad a potencial constante de 0V. A la vez el tribómetro debe estar girando a velocidad constante. Durante los primeros 1200 segundos, el brazo rígido debe estar levantado, por lo tanto, el pin no está en contacto con la probeta. Pasado este tiempo, se baja el brazo de forma que el pin, cargado con las cargas normales esté en contacto con la probeta. Se mantendrá así durante 5000 segundos. Para finalizar, pasado ese tiempo, se levanta el brazo y se deja que acabe el ensayo, otros 1200 segundos. Las condiciones de trabajo del tribómetro será las mismas utilizadas que en los ensayos de potencial a circuito abierto.

Los pasos a seguir en este ensayo son muy parecidos a los anteriores:

1. Definición de los materiales a ensayar: Para este ensayo se decide estudiar los aceros inoxidables siguientes.
 - Acero de referencia 316 en estado de temple

- Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de temple
 - Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple
 - Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de temple
 - Acero de referencia 316 en estado de solubilizado
 - Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda en estado de solubilizado
 - Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado
 - Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda en estado de solubilizado
2. Preparación de las muestras: se empastillarán, desbastarán, pulirán y secarán de la misma manera que las anteriores.
 3. Definición del radio de giro, la velocidad de giro y la carga normal: El radio de giro será el mismo que el elegido para los ensayos anteriores. $R = 3 \text{ mm}$. La velocidad de giro será de 60 rpm, y la distancia recorrida 140m. La carga normal será la misma de 5N.
 4. Pesado inicial: igualmente se deben pesar las probetas antes de someterlas al ensayo para, pesarlas después y ver la pérdida de masa que han sufrido.
 5. Montaje del ensayo: ídem de los demás ensayos.
 6. Configuración del ensayo: Se introducen todos los parámetros en el equipo del tribómetro y se configura el potencióstato. Para poder comprobar cómo se

comportan los materiales en la zona de pasividad se ha sometido a las probetas a un potencial constante anódico de valor 0 Voltios.

7. Finalización del ensayo y registro de datos: cuando pasan los 7400 segundos la gráfica sale reflejada en el equipo del potencióstato, y a la vez el plato con la celda dejará de girar, pues habrá recorrido ya los 140m. Se retira el electrolito, se saca la probeta de la cubeta y se limpia la cubeta y los electrodos. Se recogen los datos del tribómetro y las curvas registradas por el potencióstato.
8. Pesado final: como se ha indicado en el punto 4. Se pesa al final para ver cuál es el incremento de masa.
9. Tratamiento e interpretación de datos: los datos obtenidos del tribómetro se podrán recoger en Excel, operando así de la manera que convenga. Además, se recogerán las gráficas producidas por el potencióstato.
De estos ensayos, deberemos recoger la gráfica registrada por el potencióstato (Intensidad-Tiempo), así como los datos del tribómetro del coeficiente de rozamiento y la penetración en cada instante.

7.6.5. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) TRAS 12 DÍAS DE INMERSIÓN.

Este ensayo se ha llevado a cabo sobre las probetas del ensayo de inmersión durante 12 días detallado en el apartado 7.4.4 con el objetivo de ver el efecto que tiene la aplicación conjunta de ambos ensayos sobre la superficie de los distintos aceros. Es por ello que sobre la cara de la probeta atacada tras el ensayo de inmersión no se realiza ninguna operación preparatoria. La única preparación previa de las probetas ha sido la de rebajar el metacrilato de la zona opuesta a la superficie ensayada mediante desbaste para que la probeta forme parte de las dos caras de la pastilla, y que así se pueda establecer continuidad eléctrica a partir de ella.

Por los demás aspectos este ensayo es exactamente el mismo y se realiza de la misma manera que fue descrita en el apartado 7.4.1 con la única diferencia como ya se ha comentado de los materiales ensayados.



8. Análisis de los resultados obtenidos



8. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Durante el desarrollo de este punto se va a proceder a comentar los diversos resultados obtenidos durante el desarrollo de la fase experimental. En primer lugar, nos centraremos en la parte correspondiente al proceso de fabricación y a continuación describiremos el comportamiento desde el punto de vista microestructural, mecánico, corrosivo y tribocorrosivo que han tenido las diferentes muestras.

8.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS.

8.1.1. POLVOS BASE.

Para la fabricación de nuestro material se ha partido de polvos comerciales de los diferentes aleantes con lo que resulta imprescindible analizar mediante difracción de Rayos X estos polvos para luego compararlos con el polvo aleado utilizado en la fabricación de nuestras probetas. Por lo tanto, en primer lugar, analizaremos los resultados obtenidos para los componentes principales de nuestra aleación, es decir, hierro, cromo y manganeso.

Si superponemos los tres diagramas, podemos comprobar que no coinciden los puntos donde se sitúan los picos, por lo que una vez realizada la aleación mecánica podremos verificar el grado de aleación que se ha obtenido tras cada uno de los tiempos de molienda.

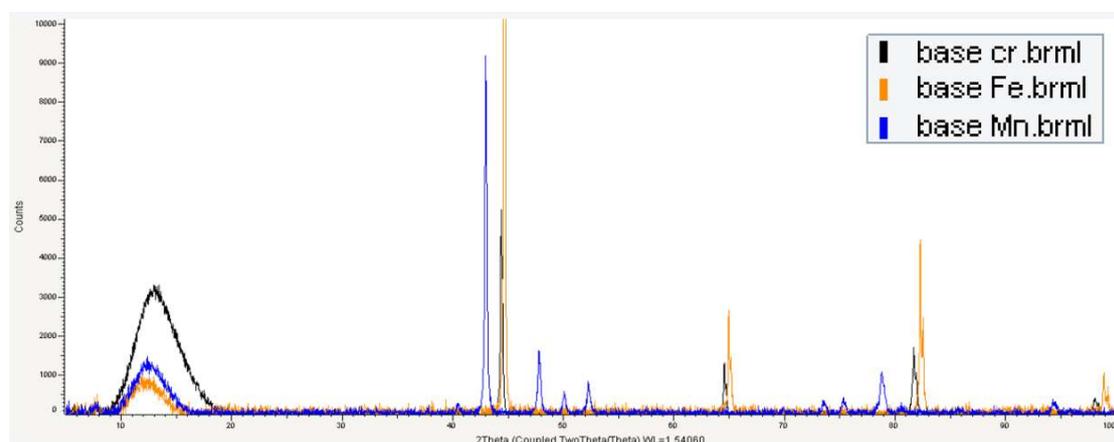


Ilustración 8.1: Resultado de la difracción de rayos X de los tres aleantes analizados.

En la ilustración 8.1 aparecen representados en negro la gráfica del cromo, en naranja la del hierro y en azul el resultado del manganeso. El objetivo que se pretende conseguir con la mezcla generada por aleación mecánica es que no se observen estos picos individuales y se vea un único patrón de difracción correspondiente al polvo de acero ferrítico o austenítico según su estructura.

8.1.2. POLVOS DE ACERO ALEADO.

Para poder comprobar el grado de aleación tras el proceso de molienda hemos analizado mediante difracción de rayos X los polvos obtenidos tras diferentes tiempos de molienda para las tres composiciones.

En el caso de los polvos con un 8% de Manganeso y con diferentes tiempos de molienda podemos observar que en ambos casos aparece además de la ferrita, una estructura austenítica en el propio polvo aleado, representada de color verde en la gráfica correspondiente a 72 horas y rojo para el caso de 48 horas (ilustración 8.2), este comportamiento es lógico ya que para estas muestras el elevado contenido en manganeso, de fuerte carácter gammagéno, posibilita la obtención de polvos con estructura austenítica.

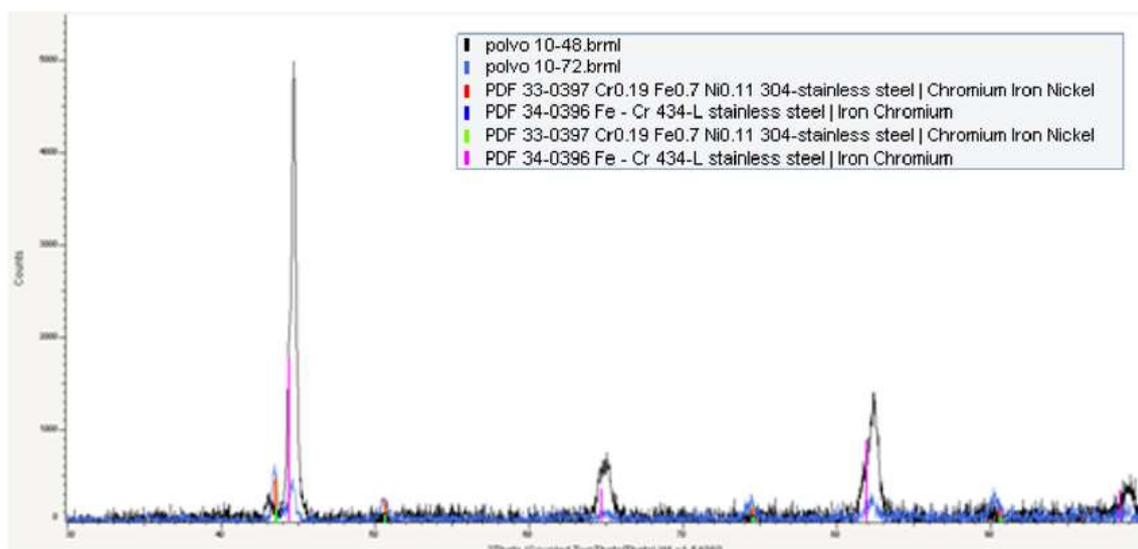


Ilustración 8.2: Análisis del polvo aleado durante 48 y 72 horas con un 8% de Mn.

La siguiente ilustración muestra el resultado obtenido tras un proceso de A.M. durante 96 horas con 4% de Mn entre los componentes de la aleación. Podemos

observar que aparecen cuatro picos significativos típicos de la estructura ferrítica cuya base es estrecha, lo cual muestra que no existe fase amorfa. Al mismo tiempo podemos comprobar que no aparecen los valores propios de los polvos base antes mostrados, con lo que podemos concluir que la aleación mecánica se ha realizado correctamente.

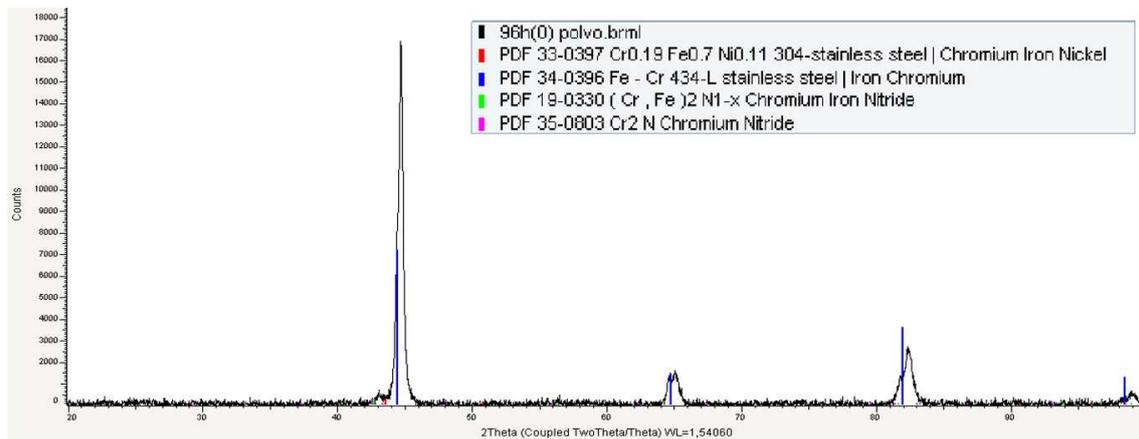


Ilustración 8.3: Difracción de rayos X sobre los polvos de acero con 96 horas de molienda y 4% de Mn.

Finalmente, los polvos obtenidos para la composición sin manganeso se muestran en la ilustración 8.4.

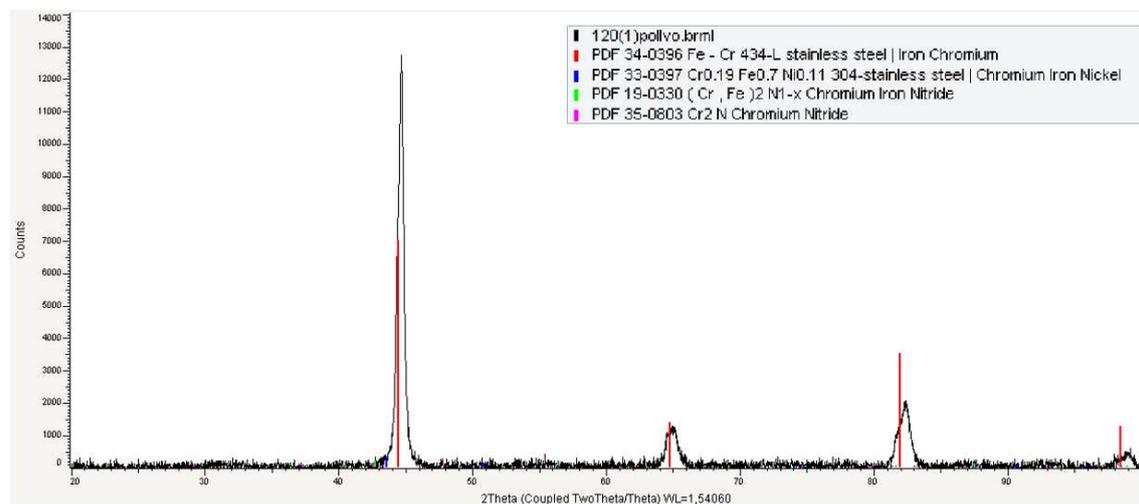


Ilustración 8.4: Difracción de rayos X sobre los polvos de acero con 96 horas de molienda y 4% de Mn.

8.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

La caracterización microestructural ha sido determinada a partir de la información obtenida de diversos ensayos realizados y descritos con anterioridad.

Pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- Microscopía óptica de las probetas en calidad de pulido.
- Estudio de la porosidad tras el pulido.
- Medida de la respuesta magnética de las probetas.
- Microscopía realizada tras los ataques químicos y electroquímicos.
- Estudio composicional mediante difracción de rayos X.

8.2.1. PROBETAS DE TIPO TEMPLE.

En este caso a las muestras les hemos realizado un tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y a continuación el enfriamiento se realiza de forma rápida al sumergirlas en agua una vez finalizado el tiempo de mantenimiento, lo que se ha denominado estado de temple.

8.2.1.1. Acero con 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.

La probeta presenta un grado de porosidad de 6.5% y una respuesta magnética insignificante, de valor 0,33%.

La microestructura consta de una fase aislada en forma de islas que deben corresponder a nitruros de cromo y una matriz homogénea. Así, al realizar un ataque con reactivo de Vilella se aprecia la antes mencionada homogeneidad de la matriz excepto ciertas áreas que al parecer están descromizadas por estar adyacentes a

precipitados ricos en cromo (Ilustración 8.8) también con el reactivo de Fry se observan las maclas típicas de una estructura austenítica.

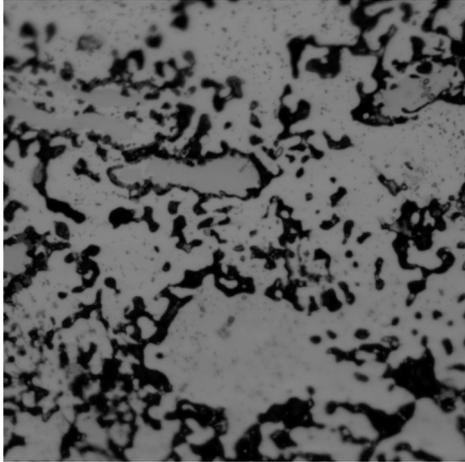


Ilustración 8.5: Pulido 400x

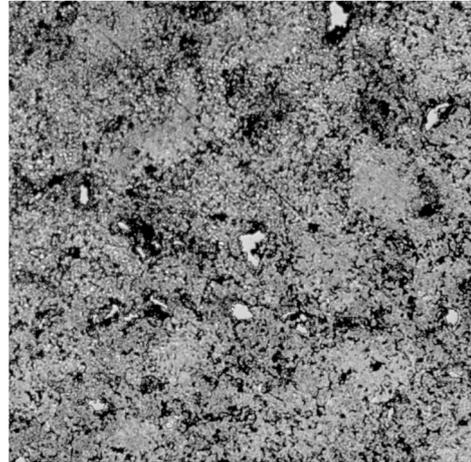


Ilustración 8.6: Fry 100x

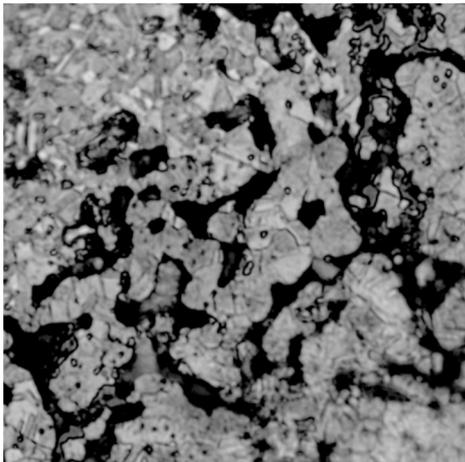


Ilustración 8.7: Fry 1000x

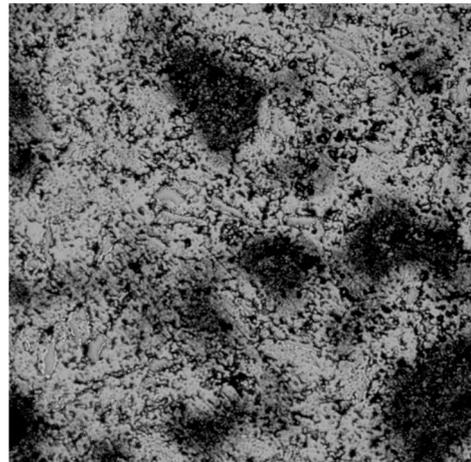


Ilustración 8.8: Vilella 100x

Procedemos ahora a determinar de qué está compuesta la microestructura, en especial las islas de tonalidad gris mate vistas bajo el microscopio óptico. Para ello, se han realizado los correspondientes estudios de XRD, EDS y micrografías mediante SEM.

El análisis XRD, nos muestra como constituyentes microestructurales en primer lugar a la austenita, cuyos picos aparecen ligeramente desplazados a la derecha debido a la deformación que produce la incorporación a la estructura austenítica de átomos de nitrógeno dando lugar a lo que se denomina austenita expandida.

Se puede observar además que las islas de tonalidad gris mate se pueden identificar como nitruros de hierro, nitruros de cromo y nitruros complejos de hierro y cromo. Por otra parte, confirmamos que los óxidos son principalmente óxidos complejos de manganeso y cromo y que la respuesta magnética se debe a una mínima presencia de ferrita.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

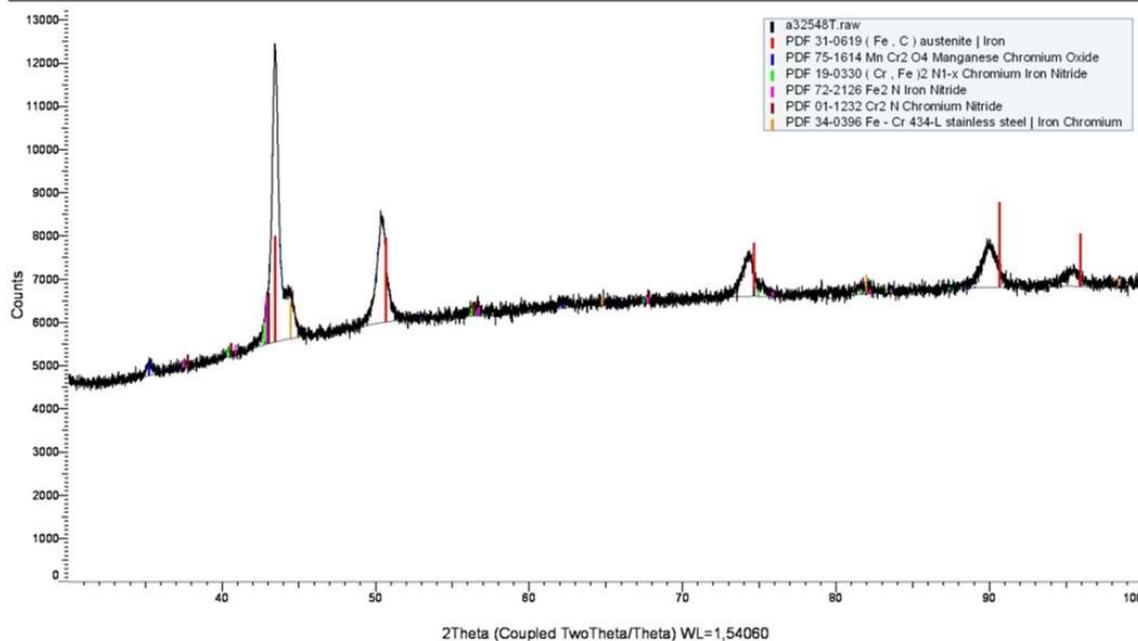


Ilustración 8.9: Análisis XRD mediante el SEM de la muestra.

El análisis composicional EDS (Ilustración 8.11), efectuado sobre una de las islas grises la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM (Ilustración 8.10), nos confirma la presencia de nitrógeno, cromo y manganeso, lo que confirma que se trata de un nitruro complejo de cromo-hierro y manganeso.

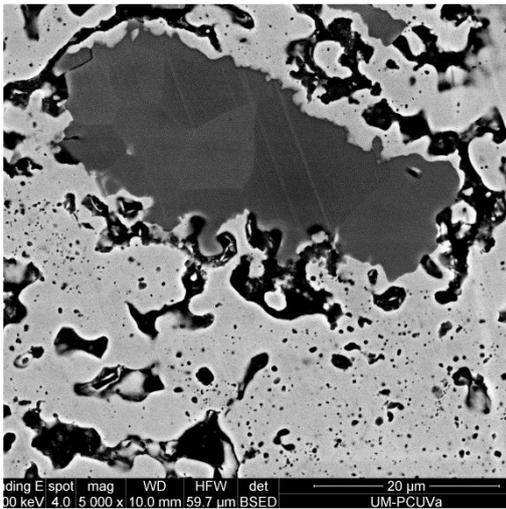


Ilustración 8.10: SEM sobre una de las islas.

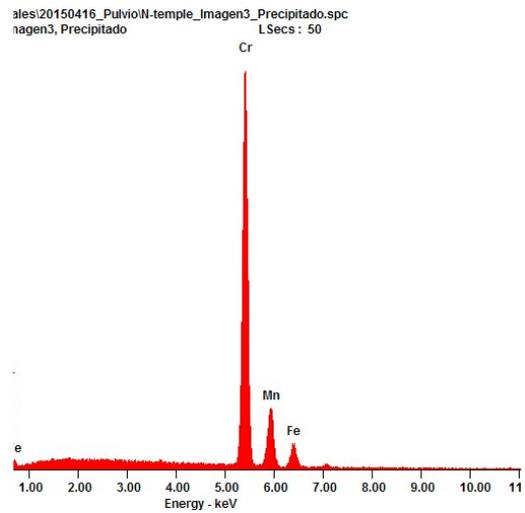


Ilustración 8.11: EDS sobre una de las islas.

Se muestra en la siguiente tabla el resultado composicional correspondiente con la ilustración 8.11:

Element	Wt (%)	At (%)
N K	07.77	23.96
Cr K	80.76	67.12
Mn K	03.82	03.01
Fe K	07.64	05.91

Tabla 8.1: Resultado del análisis composicional sobre una de las islas grises.

El análisis composicional EDS (ilustración 8.13), efectuado sobre la matriz, la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM (ilustración 8.12), determina los elementos que la componen, correspondiéndose con la típica composición la austenita.

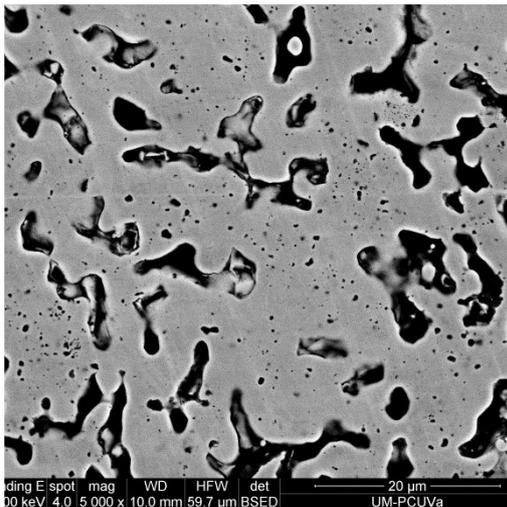


Ilustración 8.12: SEM sobre la matriz.

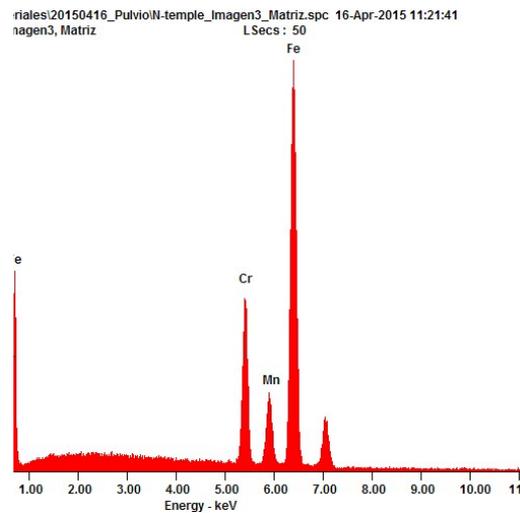


Ilustración 8.13: EDS sobre la matriz.

Se muestra a continuación en una tabla el resultado composicional correspondiente con la ilustración 8.13:

Element	Wt %	At %
Cr K	17.82	18.87
Mn K	07.88	07.90
Fe K	74.30	73.24

Tabla 8.2: Resultado del análisis composicional sobre la matriz.

8.2.1.2. Acero con 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

La probeta presenta una microestructura similar a la anterior con mayor grado de homogeneidad y menor cantidad de islas de nitruros. Como se observa en estado de pulido la porosidad es mayor que en la probeta anterior 12% y la respuesta magnética incluso menor 0.35.

La microestructura es muy homogénea se trata de austenita de grano extremadamente fino y con escasa cantidad de islas de nitruros.

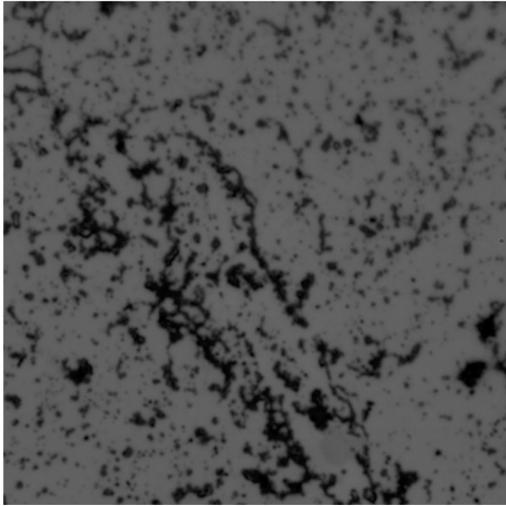


Ilustración 8.14: Pulido 1000x

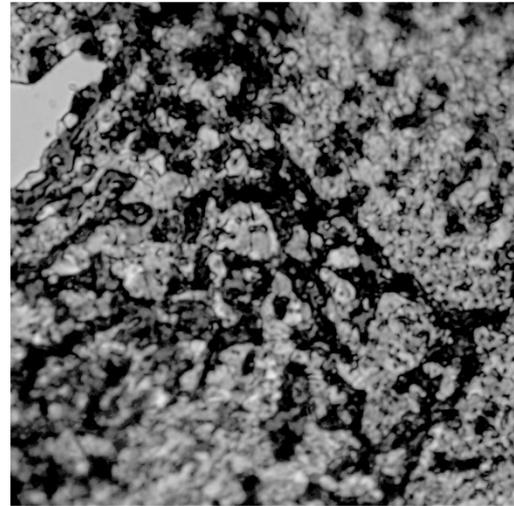


Ilustración 8.15: Fry 1000x

8.2.1.3. Acero con 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

La ilustración 8.16 corresponde a la micrografía en calidad de pulido tenemos una matriz grisácea y zonas oscuras correspondientes a poros y óxidos. Hay pequeñas áreas más blancas y brillantes que corresponden a islas de nitruros de cromo. El análisis de imagen de la porosidad da un valor de 5.1%. La respuesta magnética obtenida en este caso es del 9.8%. Lo que indica que hay algo de fase ferrítica y/o martensítica además de austenita.

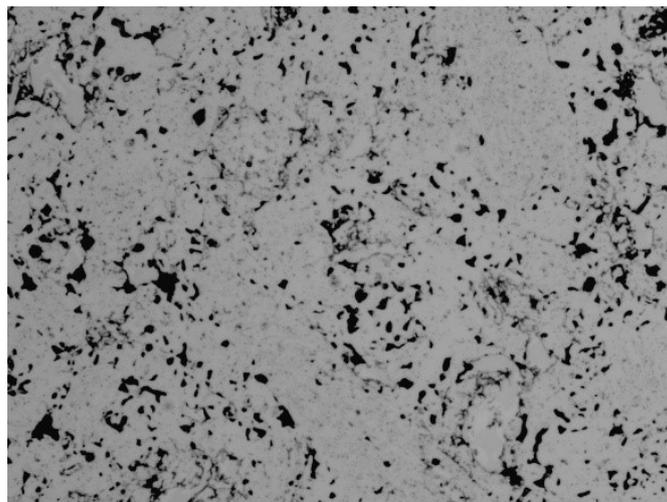


Ilustración 8.16: Micrografía en estado de pulido a 200x.

Tras el ataque electroquímico podemos imaginar las áreas donde existían islas blancas por ser las zonas con más disolución correspondientes a los nitruros y el resto es una matriz homogénea en la que se comienza a apreciar el tamaño del grano muy fino y algunos de sus bordes (ilustración 8.17).

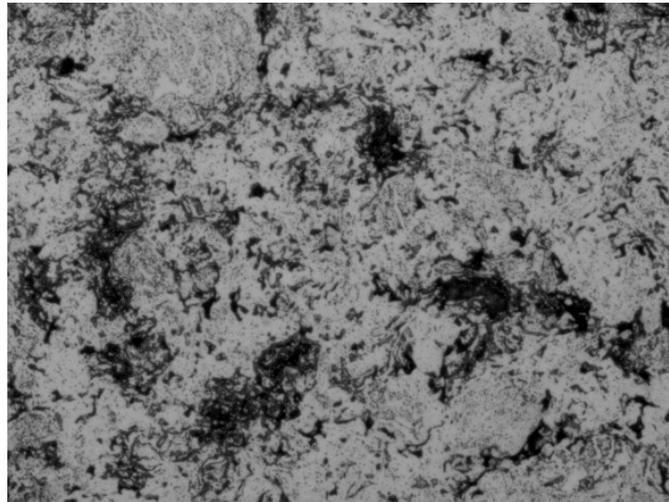


Ilustración 8.17: Micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

8.2.1.4. Acero con 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

En esta ocasión sucede como en el caso anterior, la matriz gris presenta un gran número de inclusiones y algunas islas de muy pequeño tamaño, el valor de porosidad del 2.28% mientras que el valor de respuesta magnética es de 7.8%, ambos datos menores a los obtenidos cuando teníamos 4% de manganeso en la aleación a pesar de ser esta una muestra sin aleantes gammágenos a excepción del nitrógeno.

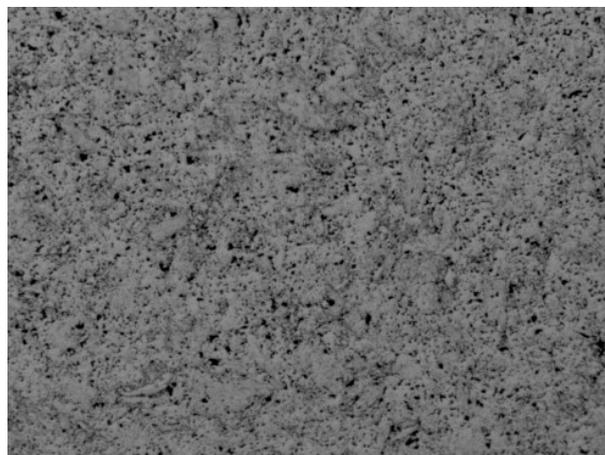


Ilustración 8.18: Micrografía tras el pulido a 100x.

8.2.2. PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.

A esta serie de muestras se les realizó tras los diversos tiempos de molienda, un sinterizado en nitrógeno-hidrógeno seguido de un enfriamiento lento en el horno, tras el cual se realizó un recocido de solubilización.

8.2.2.1. Acero con 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.

El ataque con reactivo de Fry muestra menos islas de nitruros que en la muestra templada. Alrededor de las islas de nitruros hay segregación de color más oscuro. La ausencia de fase ferrítica se confirma con una bajísima respuesta magnética del 0,62%. (ilustración 8.19). La porosidad es similar a la muestra de temple.

A 1000 aumentos se resuelven maclas propias de la fase austenítica de grano muy fino (ilustración 8.20).

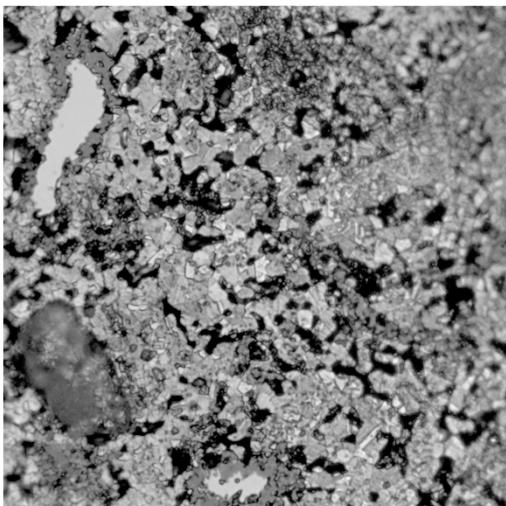


Ilustración 8.19: Fry 400x

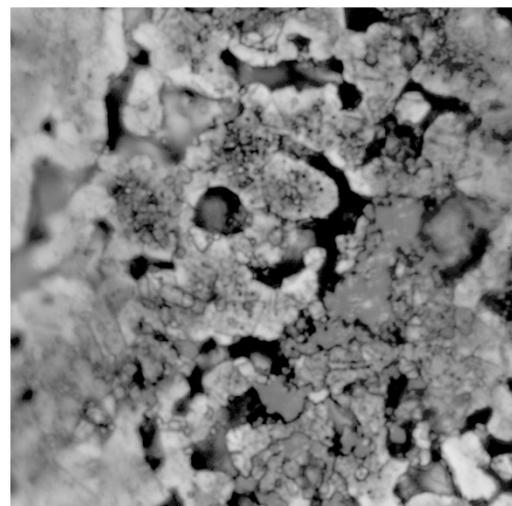


Ilustración 8.20: Fry 1000x

8.2.2.2. Acero con 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

En calidad de pulido apreciamos numerosos precipitados sobre una matriz homogénea con presencia muy escasa de islas de nitruros (ilustración 8.21).

Tras atacar con reactivo de Fry durante 10 segundos, la probeta está muy oxidada, con numerosos precipitados, probablemente óxidos debido a aspecto geométrico reticular, repartidos por toda la matriz. No se resuelve la microestructura al tratarse de una matriz de grano ultrafino (ilustración 8.22).

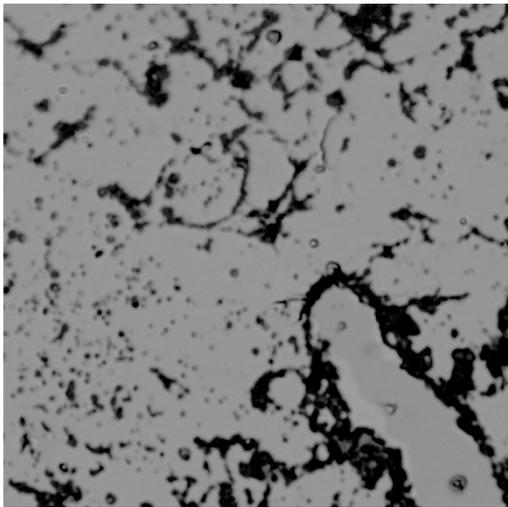


Ilustración 8.21: Pulido 1000x

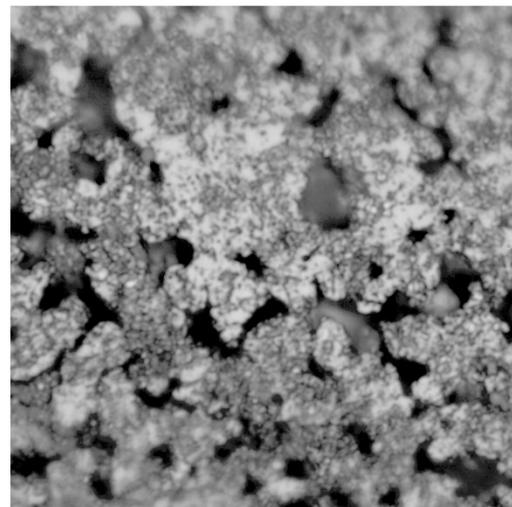


Ilustración 8.22: Fry 1000x

8.2.2.3. Acero con 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

La micrografía de la ilustración 8.23 arriba, en calidad de pulido muestra una matriz gris clara en la que aparecen todavía islas blancas, pero de pequeño tamaño y escasa cantidad. La porosidad hallada en este caso toma un valor de 2,06%, podemos observar además que en este caso los poros tienen una forma alargada en lugar de ser irregulares como pasaba antes. El magnetismo obtenido en esta ocasión es menor que para la misma muestra en estado de temple con un valor de 1,3%. Por tanto, el tratamiento de solubilizado ha conseguido el objetivo propuesto, la disolución de los nitruros y la puesta en solución sólida del nitrógeno permite aumentar el contenido de la fase austenítica.

Al atacar la probeta de forma electroquímica podemos observar cómo se dibujan algunos bordes de grano que permiten ver su pequeño tamaño. Las islas como ya ocurría en el resto de casos no se ven afectadas por el ataque (ilustración 8.23 abajo).

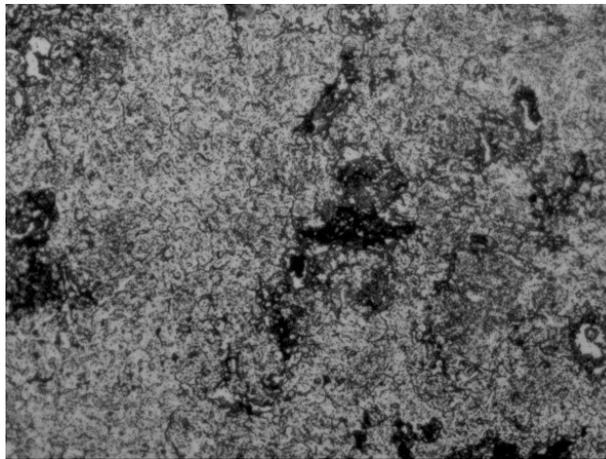
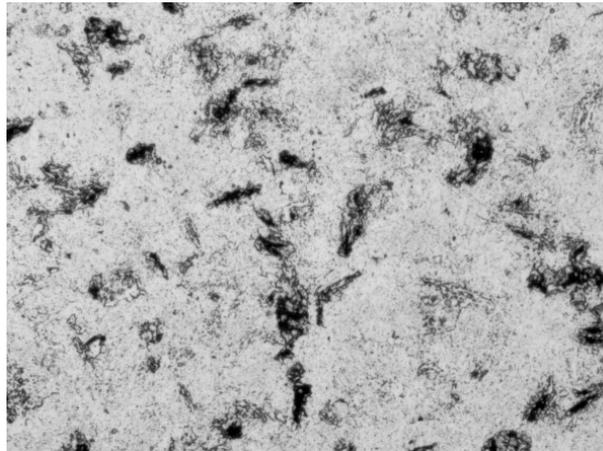


Ilustración 8.23: Arriba: micrografía en calidad de pulido a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

8.2.2.4. Acero con 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

La micrografía de la probeta en esta ocasión apenas permite distinguir la presencia de islas blancas, y las que se pueden observar permiten ver que tienen una mínima presencia en la matriz (ilustración 8.24). En este caso se pueden observar perfectamente los poros presentes en ella que tienen un valor del 4,53% de la superficie total. El valor del magnetismo medido es de 8,4% que en comparación a la muestra en la que añadimos 4% de manganeso es bastante más elevado.

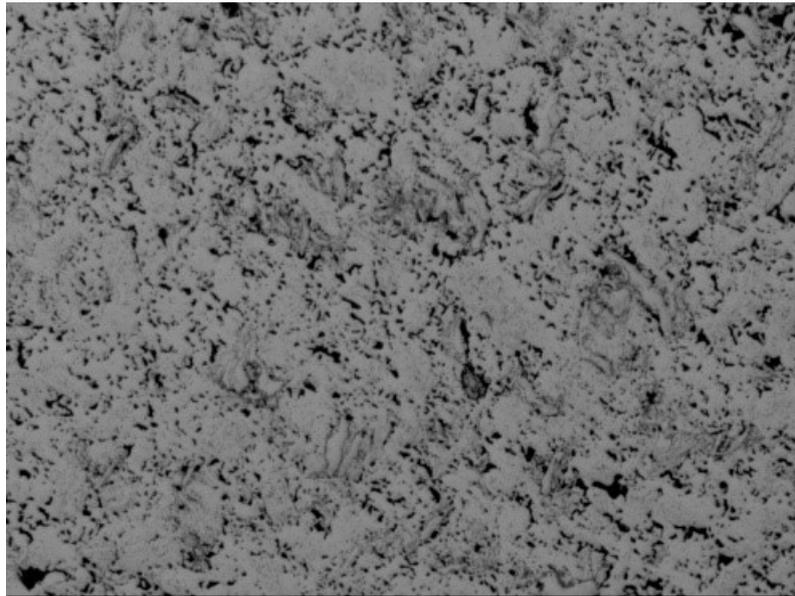


Ilustración 8.24: Micrografía en calidad de pulido a 100x.

Finalmente, como conclusión podemos decir que en todos los casos se ha conseguido una estructura prácticamente austenítica de grano ultrafino y con bajo grado de porosidad. Si se observa oxidación y pequeñas cantidades de nitruros complejos de cromo y hierro que podrían tener un efecto negativo en el comportamiento frente a la corrosión en medios biológicos que se analizará después.

8.3. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Dado que por el momento ha resultado inviable la fabricación de probetas normalizadas para los estudios de tracción y compresión, debido a que el compactado se realizó con los medios disponibles, en este caso con el sistema camisa-pistones descrito en el punto 7.1.4, este estudio se ha limitado a estudiar la dureza del material, realizando para cada probeta un estudio de microdureza y otro de macrodureza. Actualmente nuestro grupo está diseñando una matriz para poder realizar ensayos de tracción con objeto de completar esta parte de caracterización mecánica.

También se ha de justificar que, en todo caso, la resistencia mecánica ofrecida por el conjunto de aceros pulvimetalúrgicos similares a los estudiados es ampliamente superior a la requerida para su aplicación como prótesis o implante. Los datos típicos para el acero 316L que es uno de los materiales más utilizados para esta aplicación

para diferentes procesados mediante metalurgia de polvos, son inferiores a los obtenidos para aceros conformados por deformación plástica o moldeo, pero en todo caso son suficientes para estas aplicaciones. La dureza se ha medido y se ha comparado con la típica del acero 316L pulvimetalúrgico con objeto de tener una información al menos cualitativa de las características resistentes de las aleaciones desarrolladas.

8.3.1. ANÁLISIS DE ACEROS CON EL 8% DE MANGANESO.

Microdureza

Los resultados de microdureza, se han realizado como se explicó en el desarrollo experimental del ensayo, a partir de 10 medidas de donde se han descartado los dos valores más bajos.

1. Probetas de tipo temple: Los resultados obtenidos nos muestran que el incremento del tiempo de molienda en el material templado origina una disminución de microdureza.

Para explicar este comportamiento se tiene que tener en cuenta la microestructura del material. En las muestras con menores tiempos de molienda por una parte presenta mayor contenido de islas de nitruros complejos de mayor tamaño, de gran dureza.

Por otra parte, también al aumentar el tiempo de molienda ocurre una disminución del contenido en ferrita se ha constatado microestructuralmente, así como por la disminución de respuesta magnética a la vez que aumenta la cantidad de austenita, esto también influirá en la microdureza de los aceros templados.

2. Probetas de tipo solubilizado: Se analiza la probeta de 48 horas de molienda enfriada en el horno desde la temperatura de sinterización en presencia de nitrógeno y posteriormente sometida a tratamiento de solubilizado, con objeto de disolver al menos parcialmente los nitruros.

Como era de esperar la microdureza disminuye sensiblemente con el tratamiento térmico de hipertemple efectuado. De hecho, se observa en el análisis microestructural que hay una disminución parcial de las inclusiones de nitruros

de gran tamaño al margen de la eliminación casi completa de los precipitados inter-transgranulares observados en la matriz. La disminución de estas fases de gran dureza justifica la disminución de microdureza observada tras el tratamiento térmico.

Macro dureza

Este ensayo mide la resistencia a la penetración de un área mucho mayor que el de microdureza, por lo cual el efecto de la porosidad es mucho más relevante. El ensayo de microdureza es más dependiente de los microconstituyentes que integran la muestra, ya que en dicho ensayo se han evitado los poros.

1. Probetas de tipo temple: Los resultados de macrodureza son sensiblemente menores a los observados en el ensayo de microdureza. Esto es consecuencia del papel de los poros tienen en la dureza del material. Un aumento de porosidad da lugar a menor resistencia superficial y por tanto menor dureza.

A pesar de lo anterior la evolución de la macrodureza con el tiempo de molienda sigue una tendencia similar a la observada en el caso de la microdureza, aunque las diferencias entre las probetas con diferentes tiempos de molienda son menos acusadas. Así, se observa que un aumento del tiempo de molienda da lugar a una pequeña disminución de dureza que puede correlacionarse con una disminución del tamaño de las islas de nitruros complejos de cromo y hierro, de gran dureza, que se han observado microestructuralmente.

2. Probetas de tipo solubilizado: En buena correlación con los resultados del ensayo de microdureza se observa que el tratamiento de solubilizado origina una disminución también a nivel de macrodureza que está relacionada con la solubilización parcial de las fases duras como los nitruros.

También para esta probeta los resultados de macrodureza son sensiblemente menores que los observados en el ensayo de microdureza por el efecto negativo de la porosidad. En ambos casos el efecto del tratamiento de solubilizado supone una disminución de dureza cercana al 16%.

8.3.2. ANÁLISIS DE ACEROS CON 4% Y CON 0% DE MANGANESO.

En la figura mostramos de forma conjunta los datos de macro y microdureza de las probetas de medio y nulo contenido en manganeso.

Gráficos comparativos de ambos tipos de acero

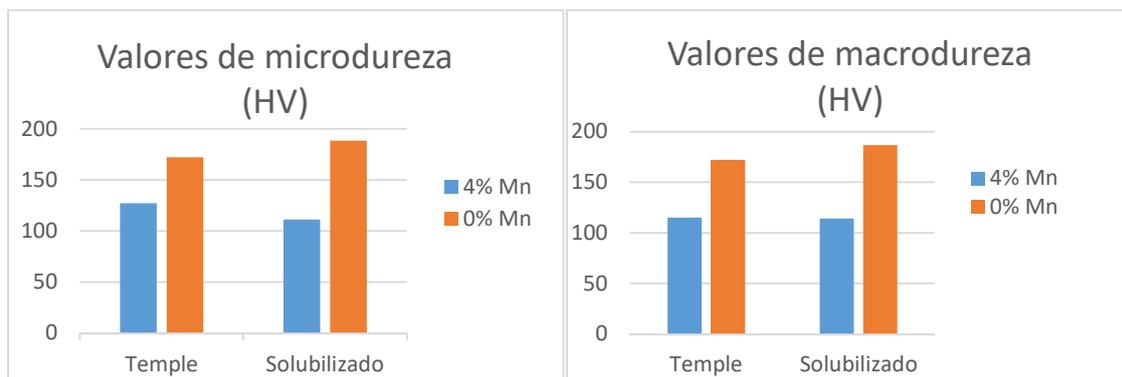


Ilustración 8.25: Izquierda y derecha: gráficos realizados a partir de los valores medios de microdureza y macrodureza.

Para las probetas de tipo temple encontramos un menor valor de macro y microdureza en el caso de las probetas con un 4% de manganeso que en las que no tienen nada de manganeso.

En el caso de las probetas solubilizadas se observan también diferencias significativas entre las dos composiciones de polvo, las muestras sin manganeso presentan una macro y microdureza considerablemente más alta que las del 4% de manganeso. Este aumento de dureza puede relacionarse con un mayor contenido en nitrógeno en solución sólida que podría también justificar la estructura austenítica que se obtiene para los aceros libres de níquel. No debemos olvidar que con el tratamiento de solubilizado se pretenden disolver al menos parcialmente los nitruros presentes tras el sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y el posterior enfriamiento en el horno.

En cuanto a la sinterización se observa una clara tendencia de aumento de la dureza al realizar un enfriamiento en agua respecto a las probetas de nitrógeno-hidrógeno enfriadas en el horno. Esta tendencia es más significativa en el caso de las muestras sin manganeso.

8.4. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.

8.4.1. MÉTODO PIN ON DISK.

En cuanto a la resistencia a la fricción o ensayo de desgaste seco como puede verse a continuación los valores obtenidos son muy similares tanto para los distintos estados de tratamiento, así como para la cantidad de manganeso añadida.

En cuanto a la penetración, se ha concluido que no es un parámetro fiable para conocer la resistencia al desgaste pues la tendencia que sigue es muy diferente de unos sinterizados a otros y no se puede extraer una buena conclusión.

En el caso de las probetas en estado de temple la muestra sin manganeso en estado de temple es la que muestra mayor resistencia a la fricción pues es la que presenta un menor valor del coeficiente de fricción.

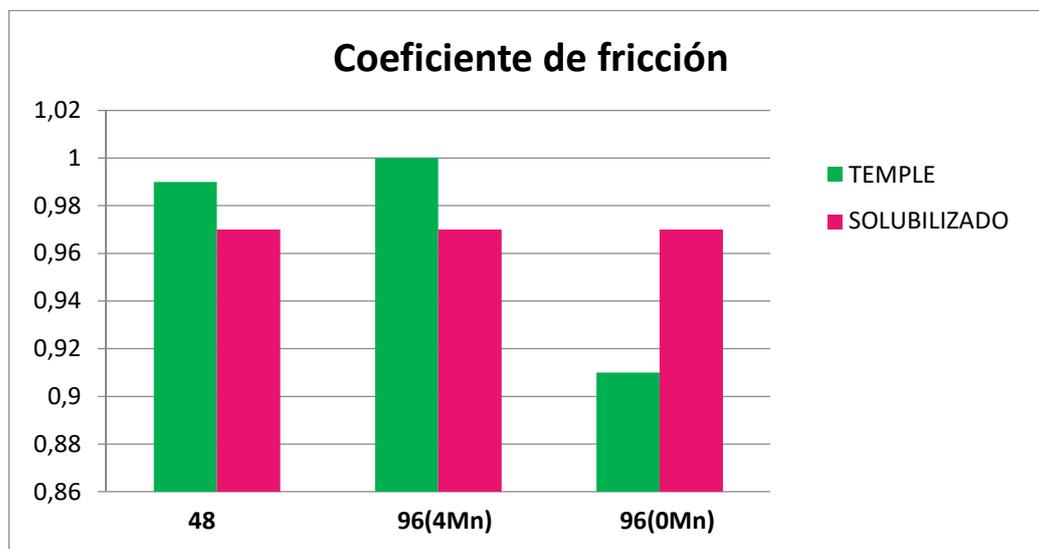


Ilustración 8.26: Representación del coeficiente dinámico medido en el ensayo pin-on-disk.

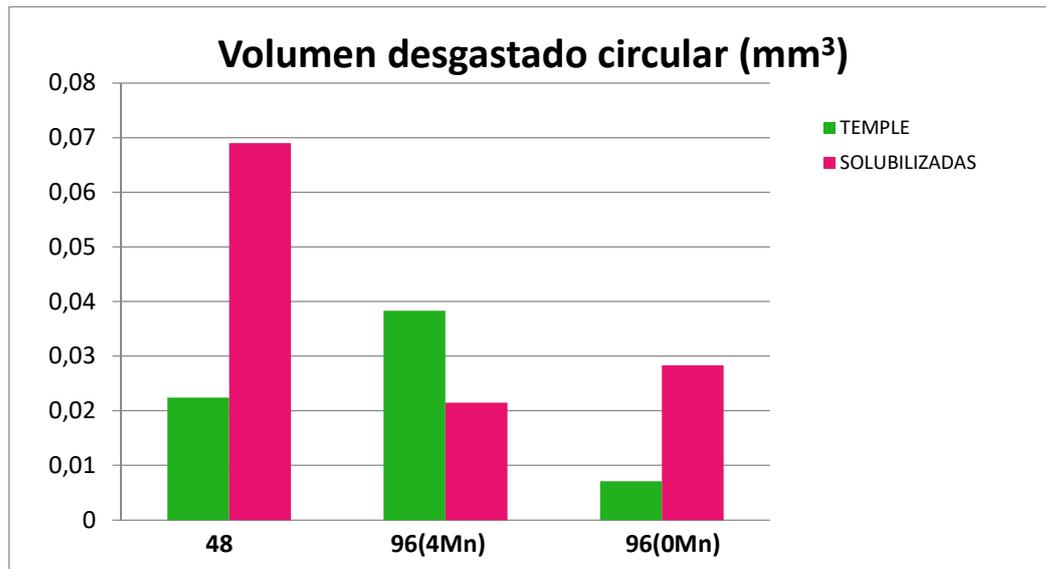


Ilustración 8.27: Representación del desgaste volumétrico sufrido en el método pin-on-disk.

Respecto a la resistencia al desgaste, atendiendo al volumen desgastado en mm^3 para las probetas de tipo temple, se observa que la probeta con un 4% de manganeso es la que más se desgasta, seguida de la del 8% y por último la del 0%. En cambio, para las probetas de tipo solubilizado el volumen desgastado es mayor cuando tiene el 8% de manganeso, después el 0% y por último la del 4% aunque las diferencias son poco significativas en los dos últimos casos. El solubilizado tiene un efecto positivo en las muestras con un contenido intermedio de manganeso, pero no para el resto.

Puede concluirse, que al disminuir el contenido en manganeso también disminuye el valor del coeficiente de fricción, por tanto, se incrementa la resistencia a la fricción. La muestra sin manganeso en estado de temple es la que presenta mayor resistencia a la fricción y la que sufre menor desgaste de todas, por tanto, la de mejor comportamiento tribológico.

8.5. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.

En este apartado se procede a mostrar y analizar los resultados obtenidos de todos los ensayos realizados en el presente trabajo.

8.5.1. ENSAYO DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP).

A continuación, se exponen los resultados del registro de potencial a circuito abierto en buffer fosfato durante 7000 segundos para los diferentes materiales de estudio en sus dos condiciones de tratamiento. Esto es, sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento rápido en agua, estado de temple, y sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento lento en el horno y a continuación tratamiento de postsinterizado, estado de solubilizado.

Comenzamos en primer lugar con el material de referencia correspondiente al acero inoxidable austenítico fabricado a partir de polvos prealeados de acero AISI 316L.

8.5.1.1. Acero de referencia AISI 316L.

A continuación, se muestra el resultado obtenido para el acero AISI 316L:

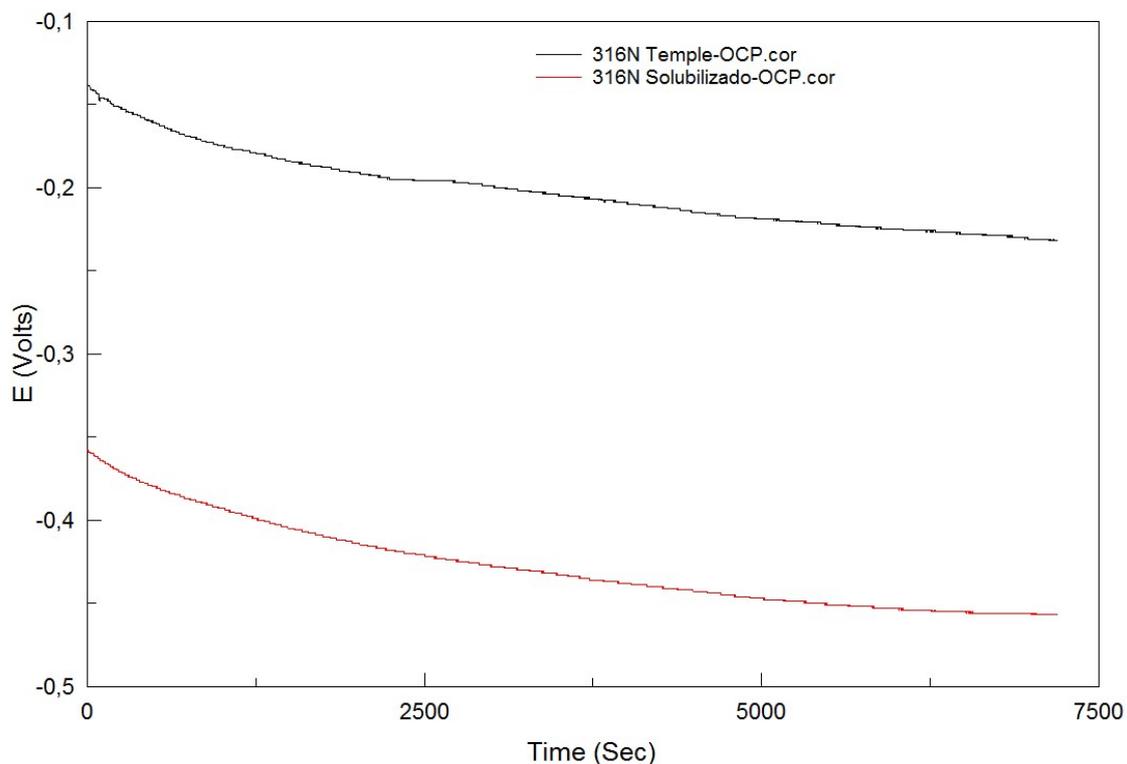


Ilustración 8.28: Registro del potencial a circuito abierto para el acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En primer lugar, podemos observar en la ilustración 8.28 la gran influencia del tratamiento térmico de postsinterizado. Para este material se observa que el enfriamiento en agua tras el proceso de sinterizado es totalmente recomendable, puesto que el acero 316L es mucho más noble, potencial más positivo, en estado de temple que en estado de solubilizado puesto que tiene un potencial mayor.

En ambos casos se observa que a medida que aumenta el tiempo, el potencial de ambos va disminuyendo a un ritmo parecido, al principio de forma más brusca mientras que en las últimas fases del ensayo el potencial es prácticamente constante. Esta caída a potenciales más negativas indica que el material reacciona con el medio y experimenta un proceso de disolución que es más lento a medida que se prolonga el ensayo.

En el caso del acero fabricado por aleación mecánica a partir de polvos libres de níquel y altos en manganeso podemos observar en la ilustración 8.29 que los potenciales son claramente más negativos que en el acero 316L lo que es lógico teniendo en cuenta que en este caso no existe níquel ni molibdeno que en principio originan capas pasivas más estables y por tanto más nobles.

8.5.1.2. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.

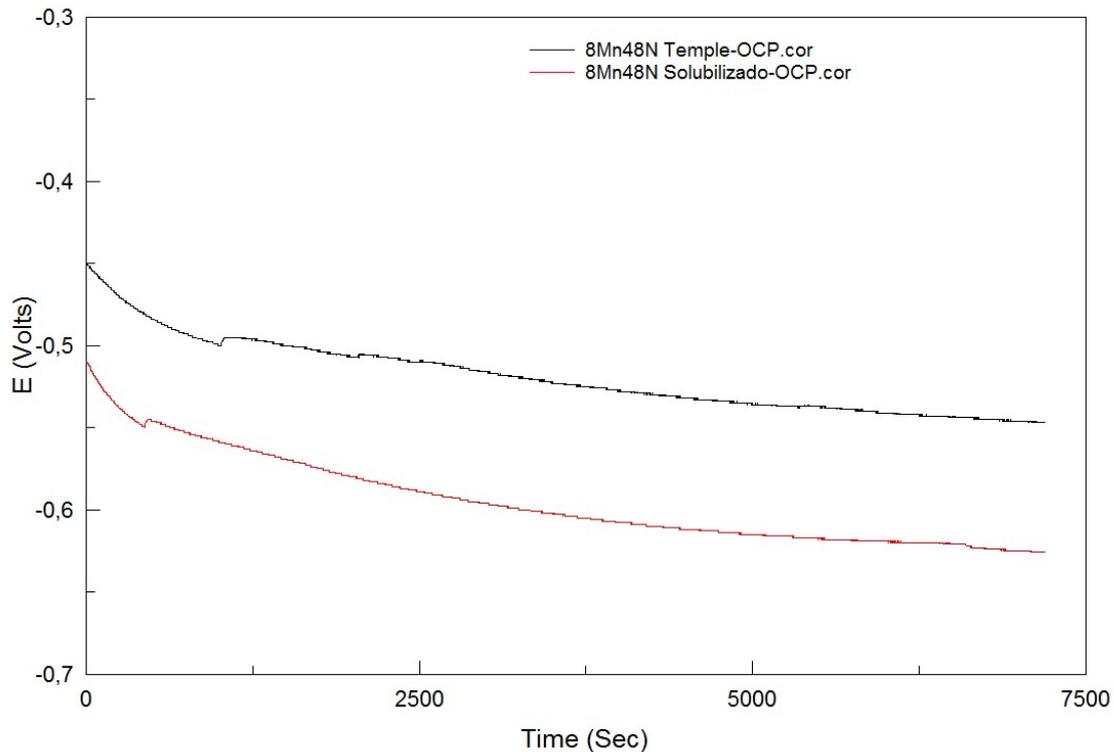


Ilustración 8.29: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En lo que respecta al efecto del conformado en la gráfica puede observarse que como ya ocurría en el acero 316L es más noble el acero en estado de temple que en estado de solubilizado puesto que el potencial en estado de temple es superior a lo largo de todo el ensayo, aunque en este caso las diferencias son menos acusadas.

También se observa que a medida que aumenta el tiempo el potencial de ambos va disminuyendo a un ritmo parecido, como es de esperar, el potencial cae a valores más negativos por el efecto de la corrosión en el medio de ensayo.

Con objeto de conocer la influencia del tiempo de molienda en la ilustración 8.30 se recoge la evolución con el tiempo del acero de la misma composición que el anterior pero sometido a 96 horas de molienda en lugar de 48 horas. La ilustración 8.30 pone de manifiesto que no hay grandes diferencias en función del tiempo de molienda, sólo la muestra en estado de temple es ligeramente más noble a medida que se incrementa el tiempo de molienda.

8.5.1.3. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

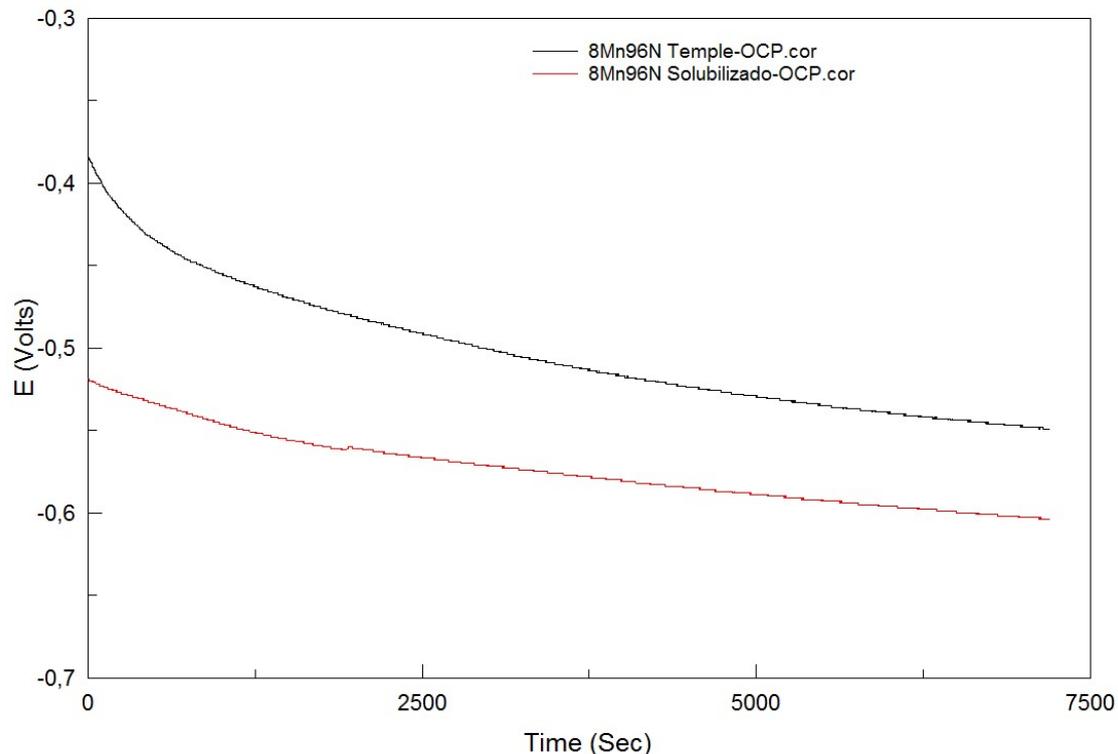


Ilustración 8.30: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Al igual que para el acero fabricado con polvos de 48 horas también en este caso puede observarse cómo es más noble el acero en estado de temple que en estado de solubilizado puesto que el potencial en estado de temple es claramente más noble. Las diferencias son similares a las observadas con acero de 48 horas de molienda y notablemente menores que las observadas para el acero 316L.

Como en casos anteriores a medida que aumenta el tiempo el potencial de ambos va disminuyendo siendo la caída de potencial levemente más rápida en el acero templado que en el solubilizado. Como es de esperar, ambos se van volviendo menos nobles por el efecto de su interacción con el medio.

A continuación, analizamos el efecto de disminuir el contenido de manganeso a la mitad en ausencia de níquel para un tiempo de molienda de 96 horas.

8.5.1.4. Acero con 0% de Ni, 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

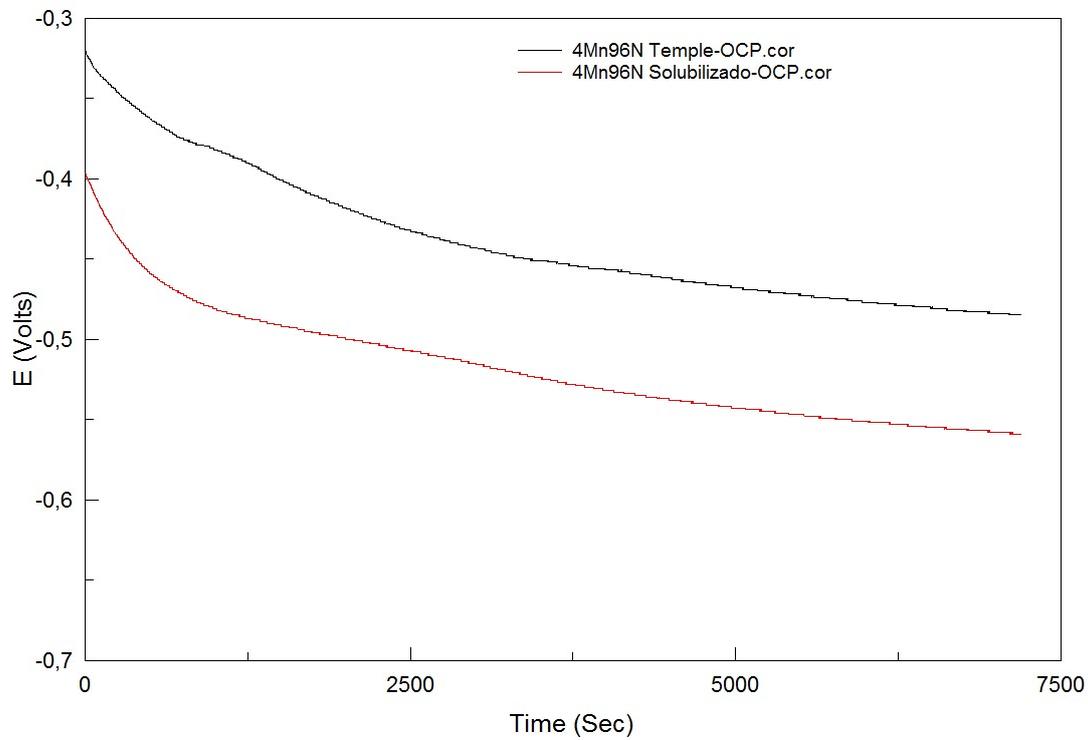


Ilustración 8.31: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la figura puede observarse cómo es más una vez más más noble el acero templado que el solubilizado puesto que el potencial en estado de temple es superior durante todo el ensayo. Es significativo que los potenciales para ambos estados son similares o incluso ligeramente más nobles que para la composición más rica en manganesa.

También como en el resto de las muestras se observa que aumenta el potencial de ambos va disminuyendo con el tiempo. Al principio la caída es más brusca y se atenúa en las últimas fases del ensayo. La evolución es similar para las muestras en ambos estados de tratamiento.

Finalmente analizamos la influencia del estado de tratamiento para el acero obtenido con polvos libres de manganeso y de níquel tras 96 horas de molienda.

8.5.1.5. Acero con 0% de Ni, 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

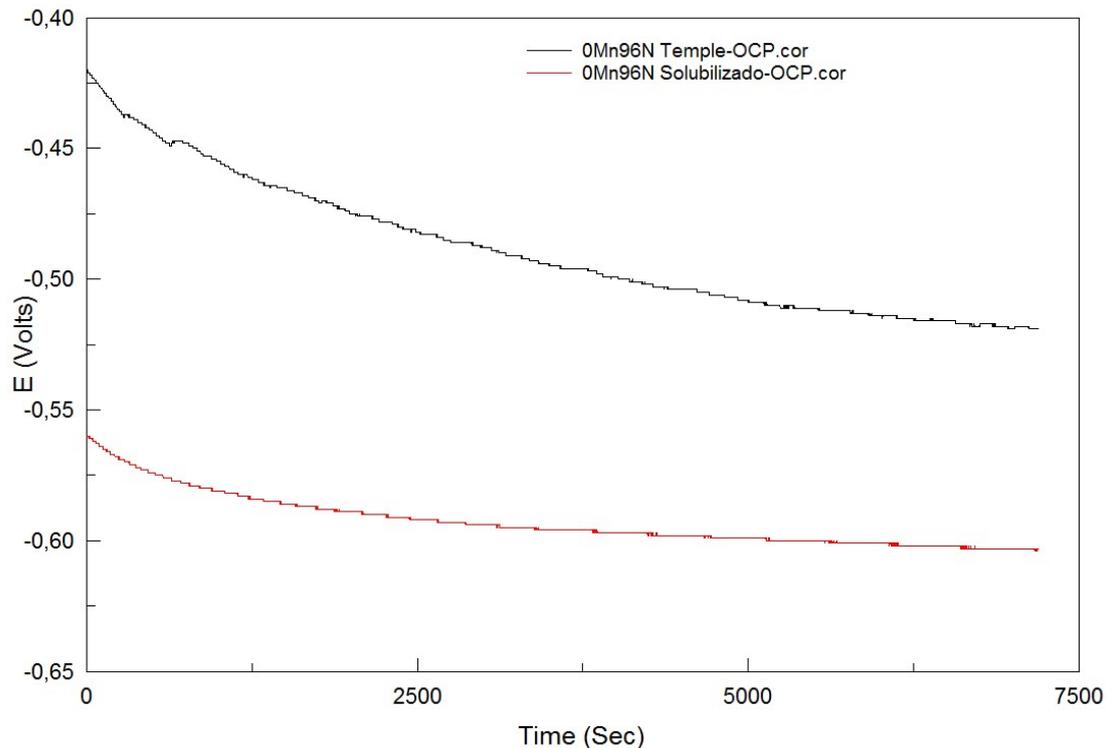


Ilustración 8.32: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la figura podemos apreciar que como en el resto de materiales sigue siendo más noble el acero en estado de temple. En este caso el acero solubilizado tiene un potencial claramente más negativo durante todo el ensayo. Las diferencias entre ambos estados son claramente mayores que para el resto de aceros obtenidos por aleación mecánica pero inferiores a las observadas en el acero 316L.

A medida que aumenta el tiempo el potencial de ambos va disminuyendo siendo la caída de potencial levemente más rápida en el acero templado que en el solubilizado. Como es de esperar, ambos se van volviendo menos nobles por el efecto de la corrosión.

Comparando con el resto de composiciones se observa una caída importante del potencial a circuito abierto para esta composición lo que sin duda puede deberse al menor contenido de aleantes de esta composición. No obstante, para poder analizar de

forma más fácil el efecto de la composición en la ilustración 8.33 podemos observar la evolución del potencial de las diferentes composiciones en estado de temple.

8.5.1.6. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple.

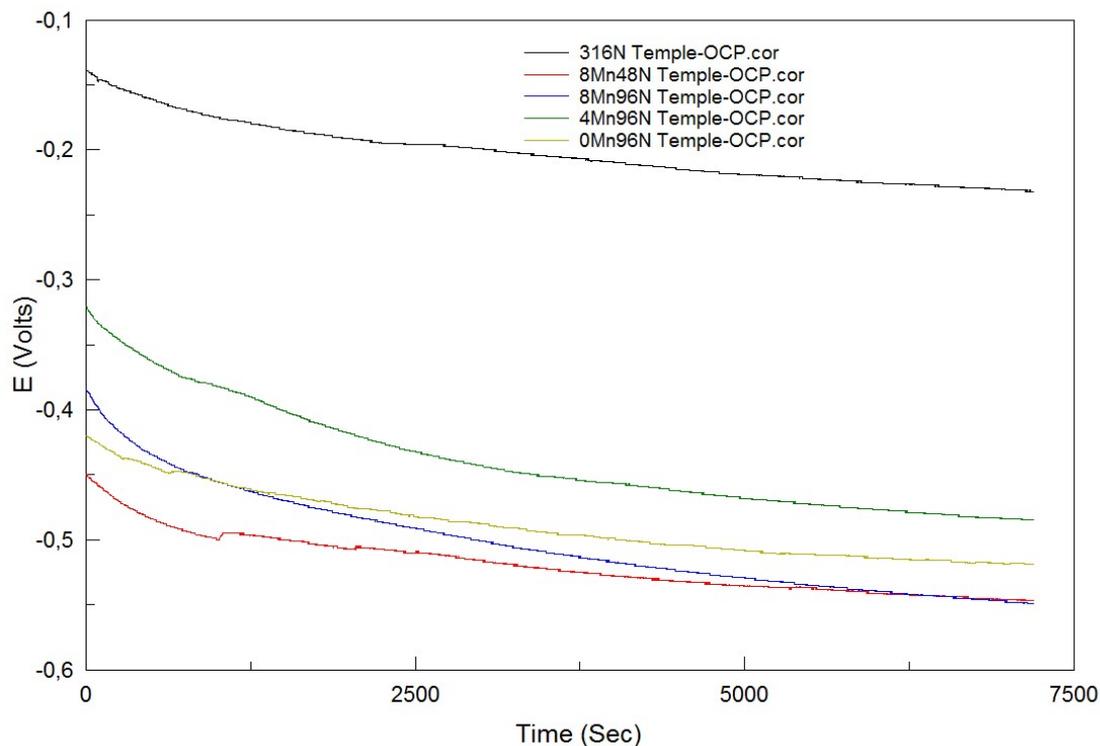


Ilustración 8.33: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de temple.

En la figura podemos observar cómo el acero de referencia 316 es el más noble de todos presentando un potencial de corrosión claramente superior durante todo el ensayo. Esto se justifica por la presencia de aleantes como níquel y molibdeno que mejoran las características de la capa pasiva y permiten conseguir una mejor resistencia a la corrosión generalizada.

Del resto de muestras, todas ellas obtenidas por aleación mecánica, destacamos que la que a priori presenta un potencial de corrosión más noble durante todo el ensayo es la que tiene una composición media de manganeso, se trata del acero con un 0% de Níquel, 4% de Manganeso y 96 horas de molienda. La muestra de acero con un 0% de Níquel, 0% de Manganeso y 96 horas de molienda tiene un potencial sólo ligeramente más bajo, lo cual resulta interesante de cara a la aplicación de estos aceros como

biomaterial. La que presenta claramente un potencial menos noble es la de 0% de Níquel, 8% de Manganeso y 48 horas de molienda, lo que indica que el duplicar el contenido en manganeso no supone una mejora en el comportamiento. También observamos que el efecto del tiempo de molienda es poco significativo especialmente para los tiempos de ensayo más largos.

En el caso de las muestras en estado de solubilizado, podemos observar un comportamiento muy similar tal y como se aprecia en la ilustración 8.34.

8.5.1.7. Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado.

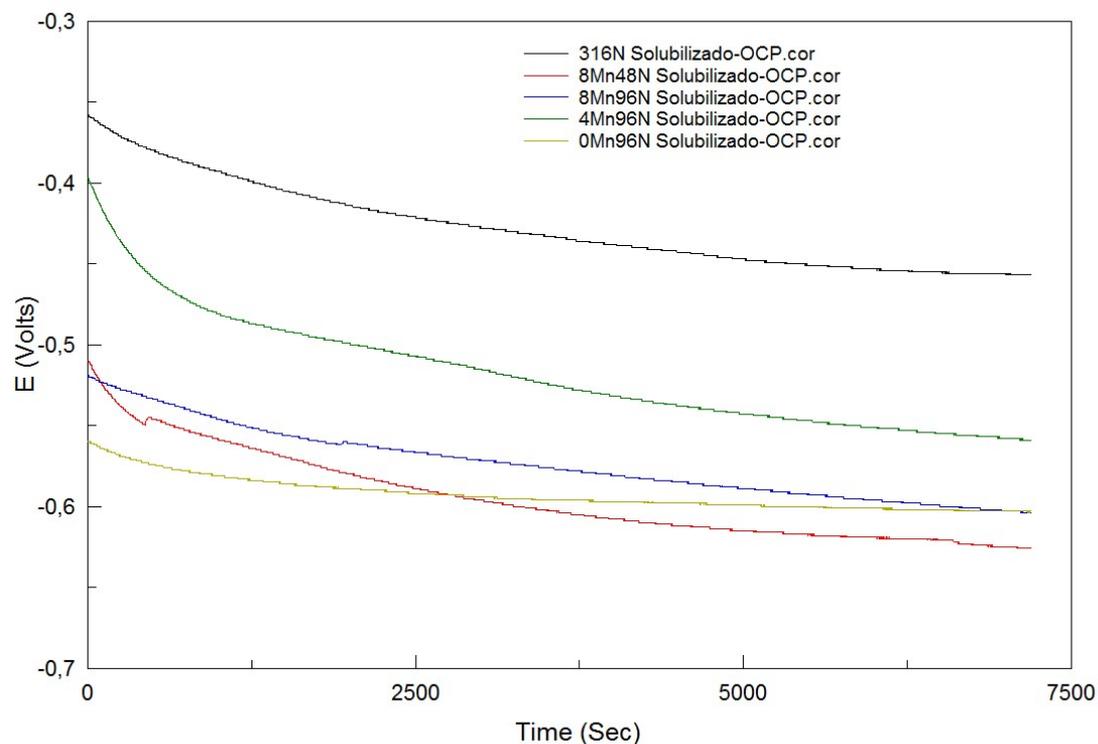


Ilustración 8.34: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de solubilizado.

El acero de referencia tiene un potencial claramente más noble que el resto y sigue siendo igualmente la muestra con 4% de manganeso la más noble durante todo el barrido en lo que respecta a los polvos obtenidos por aleación mecánica. Como en el estado de temple, también en este caso es la composición más rica en manganeso y la de menor tiempo de molienda la que presenta un potencial más activo especialmente en las últimas fases del ensayo.

8.5.1.8. Conclusiones.

Por tanto y como conclusión puede decirse que los aceros tienen potenciales de corrosión más nobles en estado de temple que en estado de solubilizado, y dentro de las muestras obtenidas por aleación mecánica que se han comparado con el acero de referencia 316, todas tienen potenciales menos nobles por la ausencia de níquel y molibdeno. Con respecto al efecto del manganeso, el ensayo de circuito abierto nos ha demostrado que las composiciones con bajo contenido de manganeso parecen tener un comportamiento más noble que las que poseen contenidos en manganeso mayores, lo que resulta interesante de cara a la utilización de estos aceros como biomateriales.

8.5.2. ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).

Este ensayo permite conocer el comportamiento general de los materiales frente a los procesos de corrosión localizada, permitiendo conocer su comportamiento anódico al forzar al material a actuar como ánodo y por tanto promover su disolución. El barrido anódico nos da idea de su capacidad de disolución, así como de su tendencia a la pasividad en el medio de ensayo. Además, proporcionan deducciones acerca de la cinética del ataque y el estado del material.

Este estudio sigue la norma ASTM G-5 y es uno de los ensayos más tradicionales en este campo que se aplica a los aceros inoxidable austeníticos.

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado relativo al procedimiento experimental el barrido de polarización anódica nos permite conocer el potencial de corrosión, la densidad de corriente máxima, el potencial de pasivación y densidad de corriente de pasivación y el potencial de picaduras siempre que estas se produzcan o en su defecto el de transpasividad.

Como complemento del ensayo se ha realizado un estudio de Tafel con objeto de determinar además la velocidad de corrosión. El objetivo es conseguir no sólo información sobre la termodinámica del proceso sino también sobre su velocidad de corrosión con objeto de determinar las composiciones y condiciones de procesado que nos permiten conseguir materiales más estables termodinámicamente y con menores velocidades de corrosión.

En un primer término analizamos el efecto de las condiciones de sinterización para las diferentes composiciones en estudio. Comenzamos con el acero de referencia AISI 316L.

8.5.2.1. Acero de referencia AISI 316L.

En la ilustración 8.35, se muestran las curvas de polarización anódica del acero inoxidable austenítico sinterizado en nitrógeno y enfriado en agua, estado de temple y sinterizado en nitrógeno, enfriado en el horno y sometido a tratamiento de postsinterizado, estado de solubilizado.

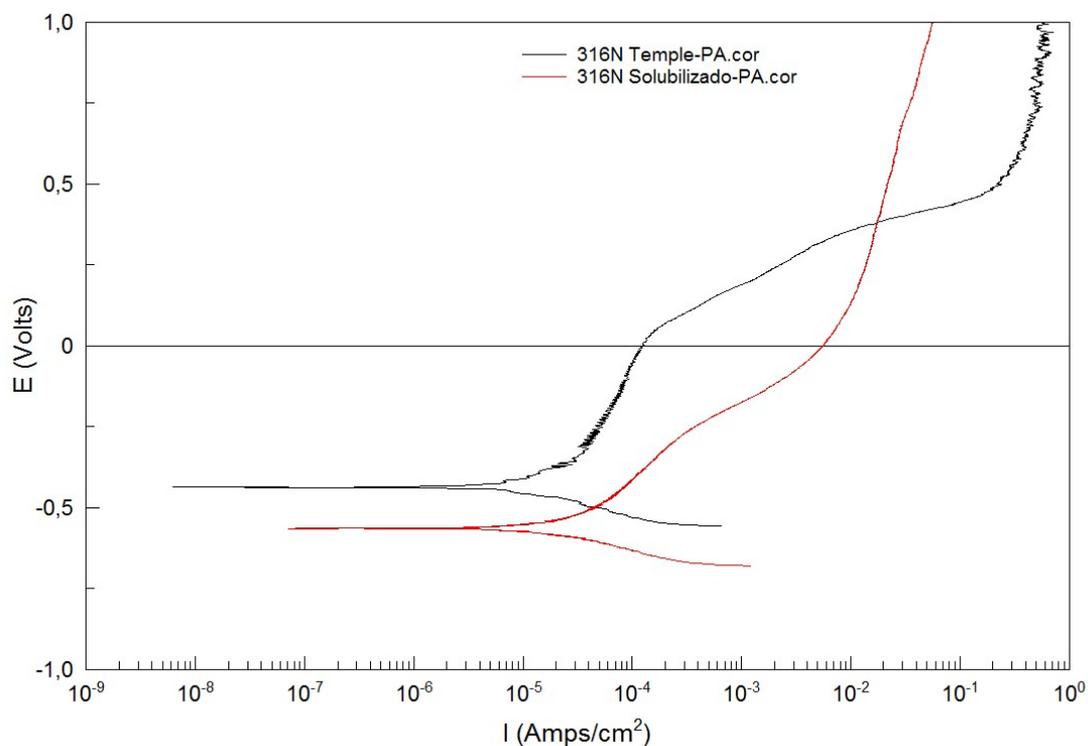


Ilustración 8.35: Registro de la curva de polarización anódica para el acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica puede observarse cómo el acero en tratamiento de temple tiene claramente un mejor comportamiento anódico que el acero en tratamiento de solubilizado. Se observa que el potencial de corrosión es para el acero templado más noble, es capaz de formar una capa pasiva estable, con una densidad de corriente menor y el potencial de picaduras a partir del cual de nuevo crece la densidad de corriente es más alto para el acero templado.

Ambas presentan potencial de picaduras, el cual es mayor en el acero en estado de temple, la diferencia es de más de 400mV. Se observa también que para ambas muestras aparece una pasividad secundaria a potenciales mucho más elevados y con densidades de corriente mucho más altas.

A continuación, comparamos los dos estados de tratamiento temple y solubilizado en los diferentes aceros obtenidos por aleación mecánica. Comenzamos en primer lugar con el acero libre de níquel con un 8% de Manganeso obtenido tras 48 horas de molienda.

8.5.2.2. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 48 horas de tiempo de molienda.

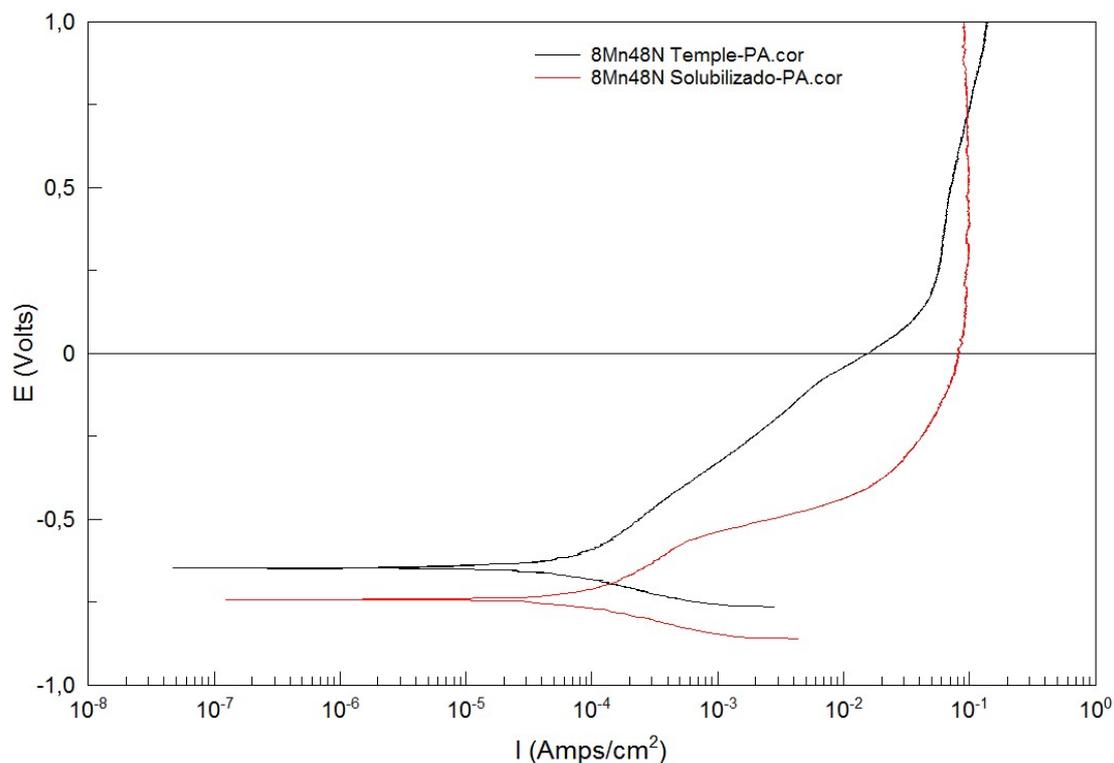


Ilustración 8.36: Registro de la curva de polarización anódica para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la ilustración 8.36, puede observarse cómo al igual que en el acero de referencia también este acero obtenido a partir de polvos aleados mecánicamente en estado de temple tiene un mejor comportamiento que tras el tratamiento de solubilizado siendo el potencial de corrosión claramente más noble. En lo que respecta a la capa

pasiva esta es menos estable que en el acero de referencia se observa prácticamente una disolución continua del material, pero la densidad de corriente es claramente menor para la muestra templada. El potencial al que la densidad de corriente crece drásticamente también es claramente inferior en la muestra solubilizada lo que indica que en general el estado de temple es recomendable desde el punto de vista termodinámico.

En la ilustración 8.37, podemos observar el comportamiento anódico de esta misma composición tras 96 hora de molienda para los dos estados de tratamiento analizados.

8.5.2.3. Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

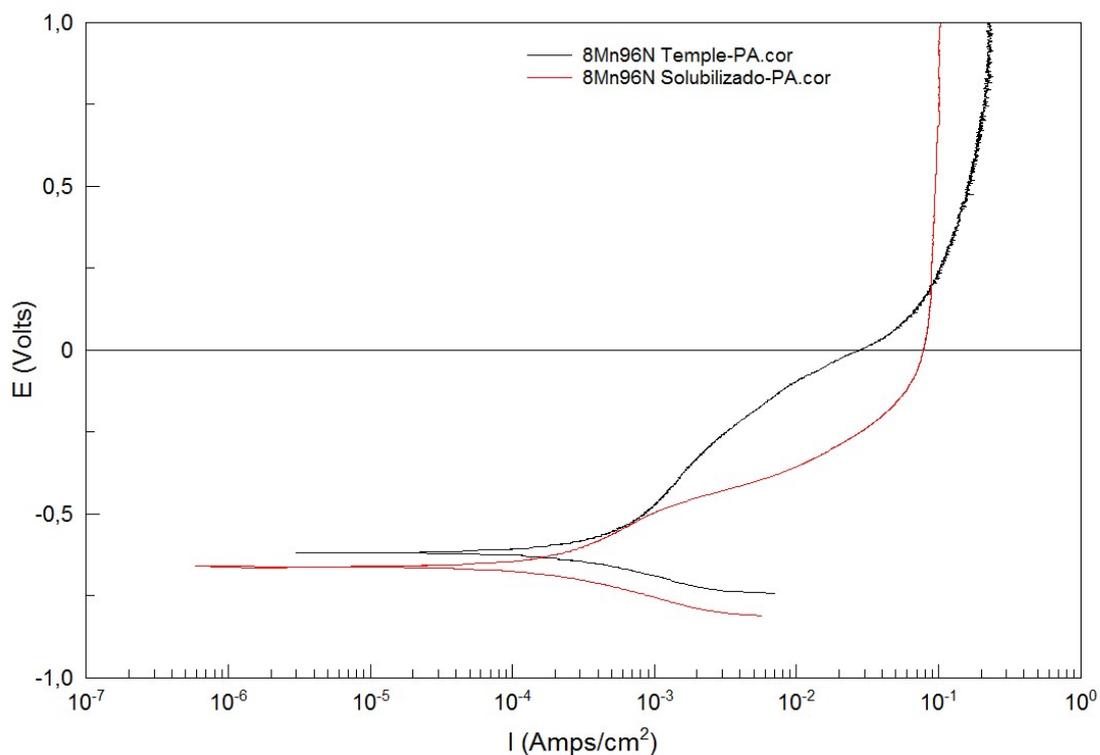


Ilustración 8.37: Registro de la curva de polarización anódica para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Como en el caso anterior el acero en tratamiento de temple tiene un mejor comportamiento que el acero en tratamiento de solubilizado. El acero en estado de temple posee el potencial de corrosión más noble, la capa pasiva es más estable y la

intensidad de corriente es menor, sin embargo, las diferencias son menos significativas que las observadas en la muestra con 48 horas de molienda.

Se puede apreciar de forma leve en ambas el potencial de picaduras, el cual es mayor en el acero en estado de temple.

A continuación, analizamos el comportamiento del acero libre en níquel y con un 4% de manganeso tras 96 horas de molienda para los dos estados de suministro, temple y solubilizado.

8.5.2.4. Acero con 0% de Ni, 4% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

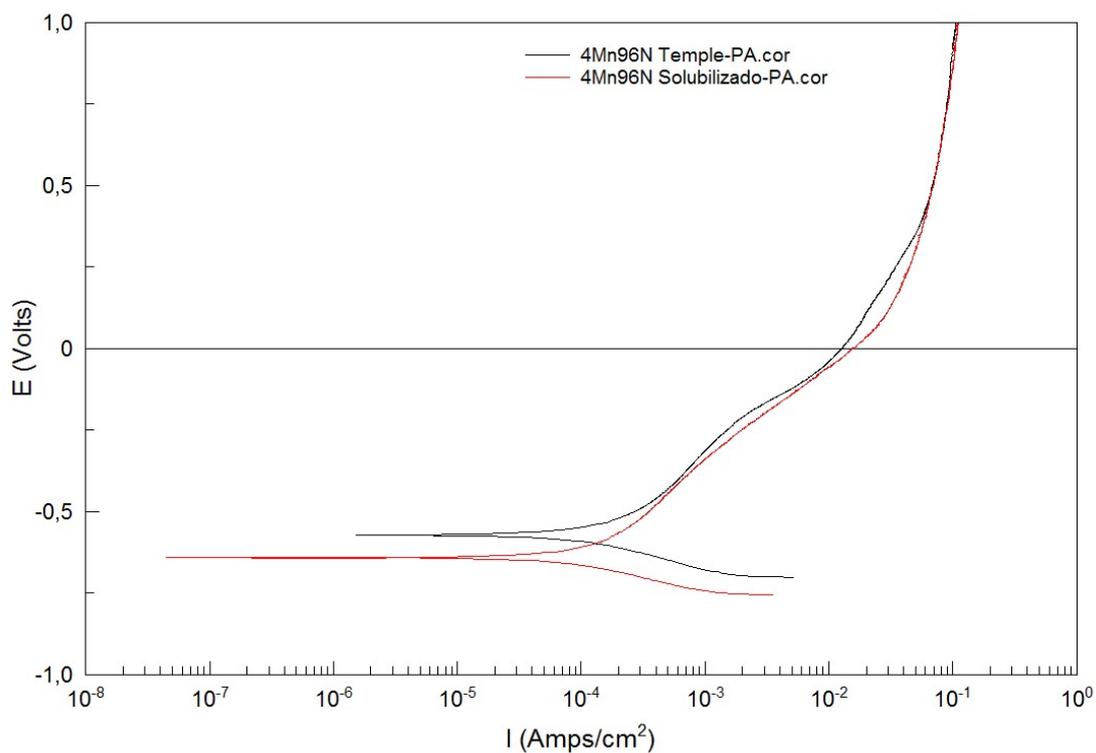


Ilustración 8.38: Registro de la curva de polarización anódica para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la ilustración 8.38, se observa que las curvas de polarización anódica son muy similares lo que indica un comportamiento muy similar. Puede apreciarse cómo el acero en tratamiento de temple tiene un leve mejor comportamiento que el acero en

tratamiento de solubilizado siendo el potencial de corrosión ligeramente más noble, y la intensidad de corriente es ligeramente inferior durante todo el barrido. En ambos casos se observa una pasividad inestable y un potencial de picaduras muy bajo.

Finalmente analizamos los dos estados de suministro para el acero libre de níquel, libre de manganeso tras 96 hora de molienda.

8.5.2.5. Acero con 0% de Ni, 0% de Mn y 96 horas de tiempo de molienda.

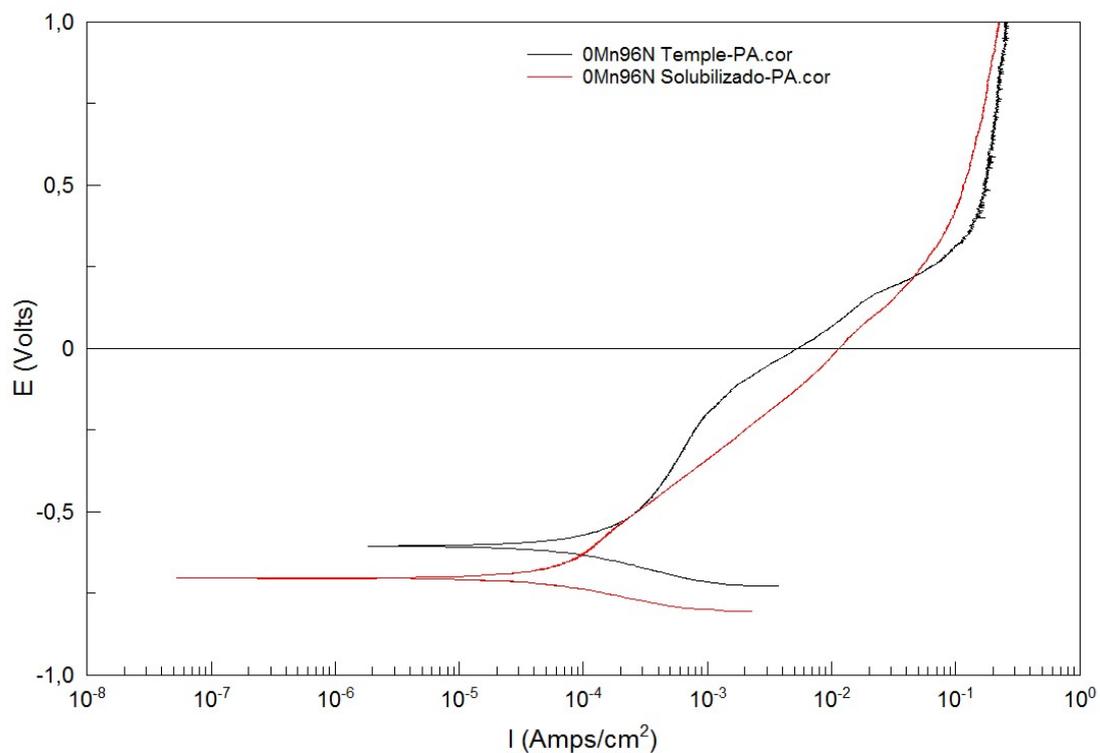


Ilustración 8.39: Registro de la curva de polarización anódica para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la ilustración 8.39, puede observarse cómo como en las composiciones anteriores las diferencias entre el estado de temple y solubilizado son menores que en el acero de referencia. El acero con tratamiento de temple tiene un mejor comportamiento que el acero en tratamiento de solubilizado siendo el potencial de corrosión más noble, la capa pasiva más estable y la intensidad de corriente es menor.

A continuación, con objeto de analizar el efecto de la composición y del tiempo de molienda analizamos de forma individualizada las curvas de polarización anódica obtenidas para los dos estados de tratamiento. Comenzamos con las probetas en estado de temple.

8.5.2.6. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple.

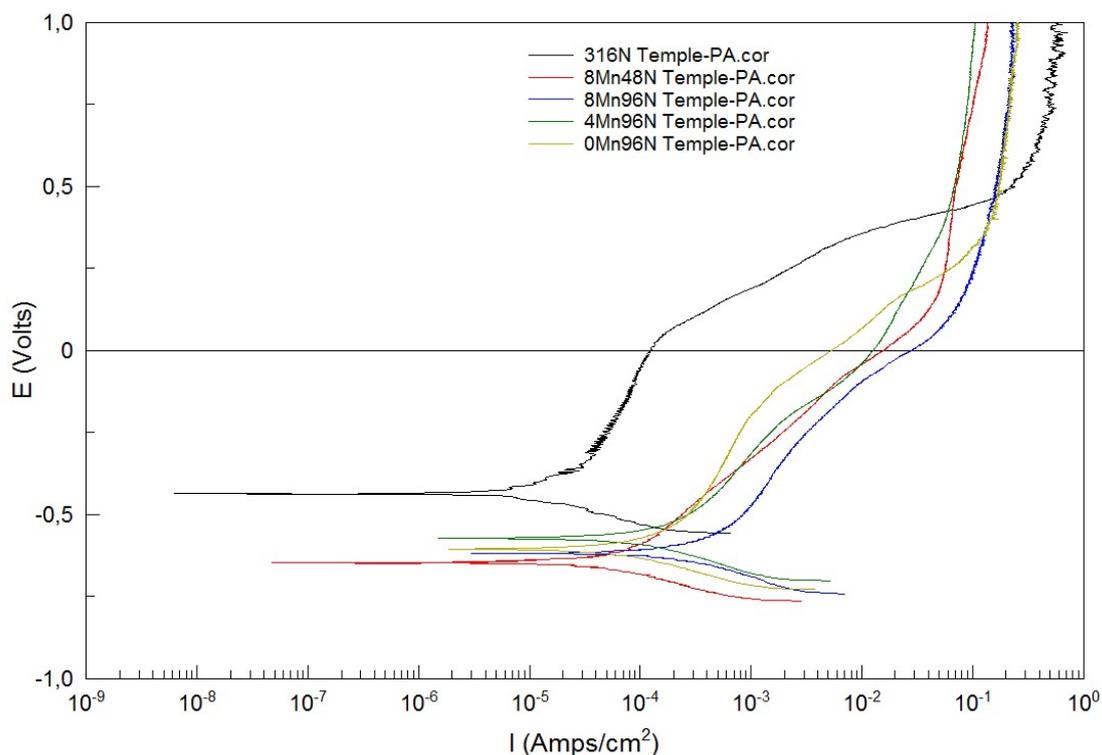


Ilustración 8.40: Registro de las curvas de polarización anódica para todas las muestras en estado de temple.

En la ilustración 8.40 puede observarse claramente cómo el acero AISI 316L de referencia en tratamiento de temple es el que mejor comportamiento tiene, siendo su potencial de corrosión el más noble, su capa más estable y con la menor intensidad de corriente de todas las muestras templadas. Esto era lo esperable teniendo en cuenta el efecto beneficioso de níquel y molibdeno en la formación de la capa pasiva.

Respecto al comportamiento de las demás muestras obtenidas a partir de polvos aleados mecánicamente se observa que, en tratamiento de temple, la probeta que mejor comportamiento tiene es la que carece de manganeso y cuyo tiempo de molienda es de

96 horas pues a pesar de que su potencial de corrosión no es el más noble, es la que presenta una capa pasiva más estable y menores intensidades de corriente. La muestra que tiene un potencial de corrosión más noble es la del 4% de manganeso y finalmente las muestras de mayor composición en manganeso tienen en general potenciales de corrosión más negativos y densidades de corriente más elevadas.

Con respecto a las muestras en estado de solubilizado la ilustración 8.41 nos permite observar un comportamiento muy similar al observado en estado de temple si bien las diferencias entre el acero de referencia y las probetas obtenidas por aleación mecánica son mucho menos acusadas.

8.5.2.7. Comparativa de todas las muestras de acero en estado de solubilizado.

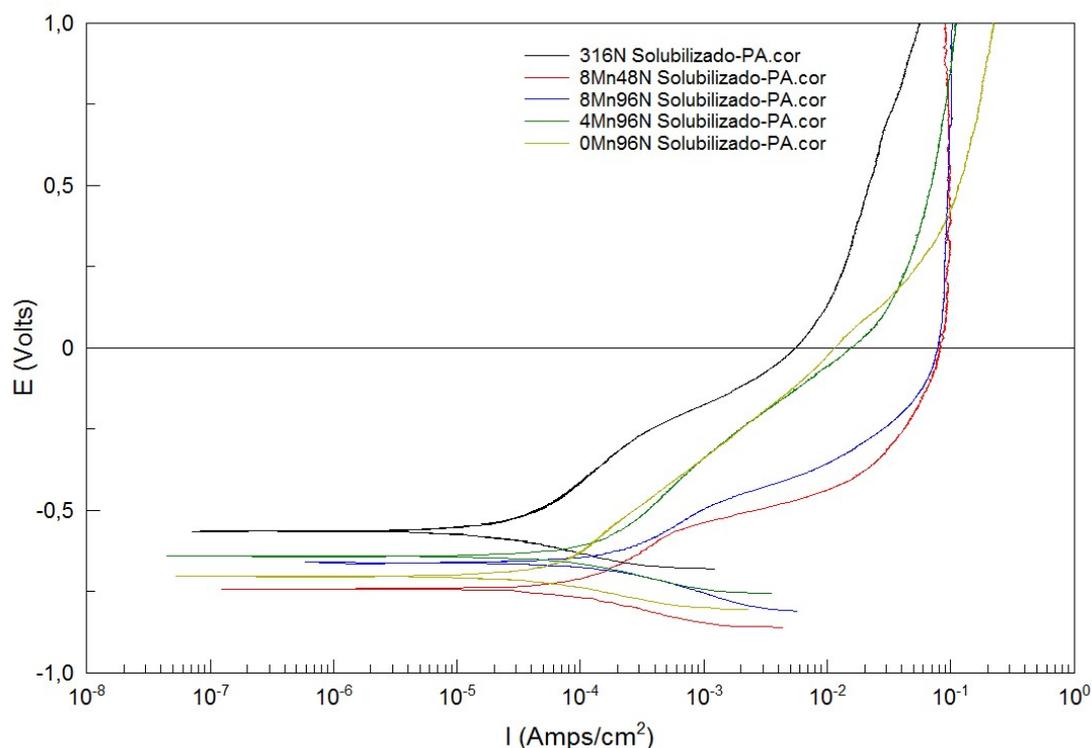


Ilustración 8.41: Registro de las curvas de polarización anódica para todas las muestras en estado de solubilizado.

En la ilustración 8.41 puede observarse cómo el acero AISI 316L de referencia en tratamiento de solubilizado es el que mejor comportamiento tiene, siendo su potencial de corrosión el más noble, su capa pasiva de las más estables y la intensidad de

corriente la menor de todas las muestras solubilizadas, aunque las diferencias entre este acero y las otras composiciones son mucho menos significativas que para los aceros templados.

Con respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica y solubilizadas que se han comparado con el acero AISI 316L de referencia, podemos decir que la que mejor comportamiento anódico presenta es la que carece de manganeso (muy similar a la de un contenido en manganeso del 4%) como ya ocurría en las muestras templadas. Las muestras con mayor contenido en manganeso son las que presentan un potencial de corrosión más negativo y densidades de corriente claramente más elevadas durante todo el barrido anódico. Respecto a la influencia del tiempo de molienda no hay diferencias significativas en la zona de potenciales más elevados si bien el potencial de corrosión es menos noble y la densidad de corriente en la zona de disolución más elevado en la muestra con menores tiempos de molienda.

8.5.2.8. Resultados del análisis de Tafel.

Para terminar con la exposición y discusión de los resultados de este ensayo, a continuación, se presentan los resultados obtenidos tras realizar el análisis de Tafel a partir de las curvas de polarización anódica expuestas previamente.

Mediante el análisis de Tafel de la rama anódica y catódica sobre la curva de polarización determinaremos el potencial de corrosión y el valor de la densidad de corrosión. El primero nos indica la tendencia termodinámica del acero a experimentar un proceso de corrosión y el segundo es un valor directamente proporcional a la velocidad con la que se corroe el material.

Los datos del análisis de Tafel se muestran en la siguiente tabla donde se indican los valores representativos de cada curva de polarización, siendo éstos:

- BA (mV): valor de la pendiente anódica.
- BC (mV): valor de la pendiente catódica.
- E0 (V): potencial de corrosión del material.

- I_0 (A/cm²): intensidad de corriente despreciable cuando estamos en E₀.

MUESTRA	B _A (mV)	B _C (mV)	I ₀ (μA/cm ²)	E ₀ (V)
316N Temple	52,99	29,58	1,7	-0,438
8Mn48N Temple	86,00	15,35	71,70	-0,648
8Mn96N Temple	57,94	43,22	62,01	-0,618
4Mn96N Temple	78,57	59,30	58,37	-0,573
0Mn96N Temple	46,30	44,71	32,21	-0,606
316N Solubilizado	38,63	30,45	2,4	-0,564
8Mn48N Solubilizado	45,69	37,50	20,3	-0,743
8Mn96N Solubilizado	87,88	33,77	24,1	-0,661
4Mn96N Solubilizado	38,64	29,05	15,5	-0,642
0Mn96N Solubilizado	45,87	34,08	10,2	-0,627

Tabla 8.3: Resultados del análisis de Tafel sobre todas las muestras.

Desde el punto de vista del potencial de corrosión se observa la misma tendencia que se ha constatado en los ensayos a circuito abierto, en primer término, el potencial de corrosión es claramente menor para los aceros solubilizados para cualquier composición lo que indica que termodinámicamente el tratamiento de temple. Con respecto a las composiciones es lógicamente el acero AISI 316L el que posee potenciales de corrosión más nobles especialmente en estado de temple. Tras el tratamiento de solubilizado las diferencias entre los aceros obtenidos por aleación mecánica y el de referencia son menos acusadas e incluso en algunos casos se obtiene potencial idéntico o incluso más positivo. En general el aumento del tiempo de molienda tiene un efecto positivo y se observa un desplazamiento del potencial de corrosión a valores más nobles. Respecto al efecto del manganeso el potencial más negativo aparece en las composiciones más ricas en manganeso y son la composición libre de manganeso y la del 4% las que presentan mejor comportamiento anódico, la primera para el estado de solubilizado y la segunda para el de temple.

Desde el punto de vista cinético a diferencia de lo comentado previamente se observa claramente que las muestras en estado de temple presentan velocidades de corrosión más elevadas que en estado de solubilizado. Una vez más el acero de

referencia es el que presenta menor velocidad de corrosión en ambas condiciones de tratamiento. Respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica libres de níquel se observa una disminución de la velocidad de corrosión cuando disminuye el contenido en manganeso.

8.5.3. ENSAYO DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) mediante la cual se va a obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la película pasiva, así como conocer los mecanismos de difusión y/o adsorción que tienen lugar sobre la superficie del acero de referencia AISI 316L y sobre los aceros libres de níquel y/o manganeso que se han obtenido mediante la técnica de aleación mecánica.

Para cada uno de las distintas probetas sinterizadas se realiza en primer lugar, un análisis gráfico de los resultados obtenidos a partir de la representación de los diagramas de Nyquist y Bode. Posteriormente, el ajuste de dichos resultados al circuito eléctrico equivalente que reproduce los resultados, permite la determinación de los parámetros eléctricos característicos del sistema.

En este proyecto, la disolución en la que se realizan las impedancias es en PBS, un medio fisiológico, con el fin de simular una resistencia y un condensador para comprobar la resistencia del material en este tipo de medios.

8.5.3.1. Análisis gráfico de los resultados EIS.

El análisis gráfico de los espectros de impedancia se realiza a partir de los diagramas de Nyquist y Bode. A continuación, se muestran los resultados para el acero 316-L de referencia y del resto de las probetas obtenidas a partir de polvos generados por aleación mecánica en sus diferentes situaciones de sinterizado y tratamiento térmico, esto es en estado de temple y en estado de solubilizado todas ellas en disolución de PBS.

Según el método de procesado:

- *Acero de referencia AISI 316-L*

Previo a la realización del ensayo se procede al acondicionamiento a circuito abierto del material en el medio de ensayo. En la ilustración 8.42 podemos observar la evolución de los potenciales de la muestra de referencia.

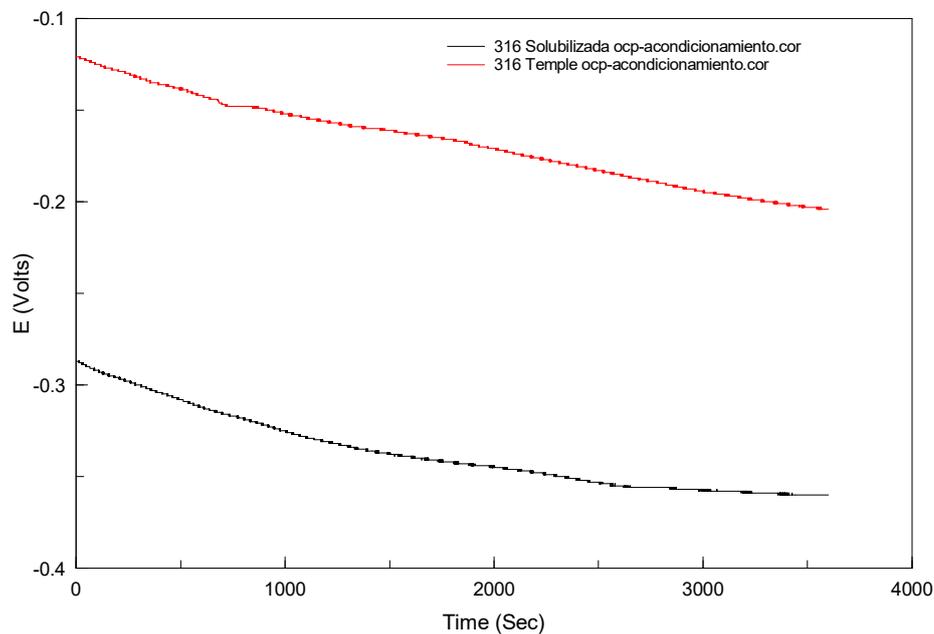


Ilustración 8.42: Registro del acondicionamiento a circuito abierto para el acero AISI 316-L en estado de temple (rojo) y en estado de solubilizado (negro).

En buena correlación con el ensayo de biocorrosión a circuito abierto se observa la misma tendencia, el potencial disminuye con el tiempo y claramente la muestra con el potencial más noble es la del estado de temple.

En la ilustración adjunta se muestran los diagramas de Nyquist de las probetas en estado de temple y en estado de solubilizado para el acero AISI 316L pulvimetalúrgico obtenido con polvos prealeados.

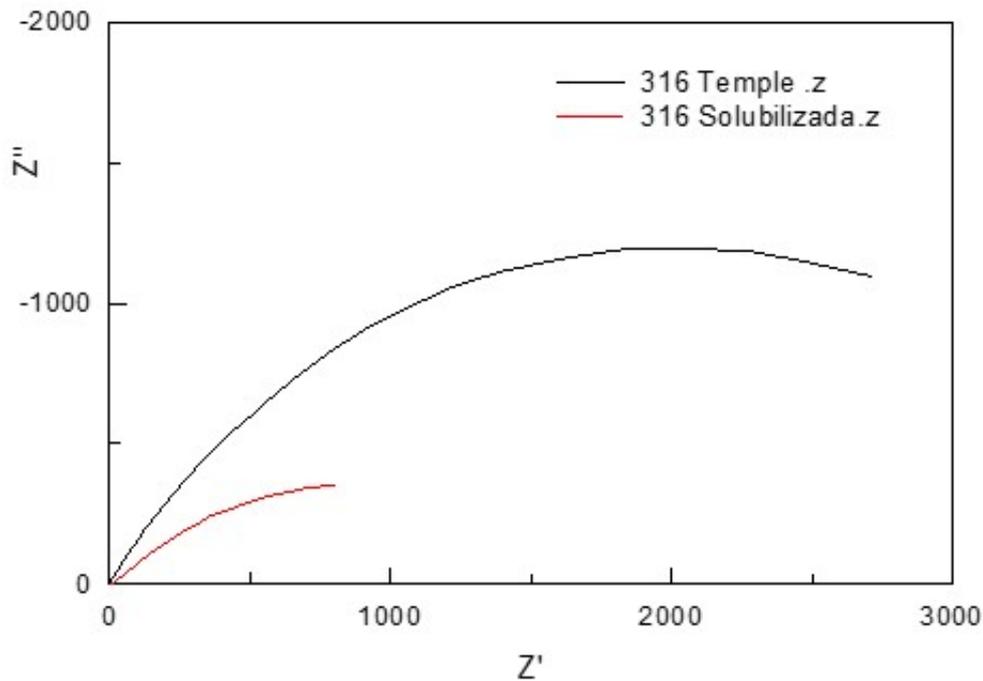


Ilustración 8.43: diagrama de Nyquist del acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y solubilizado (rojo).

El diagrama de la ilustración 8.43 muestra claramente un similar comportamiento en ambos casos. En ambas se aprecia en la zona de altas frecuencias un semicírculo que indica que el proceso está dominado por la transferencia de carga y las impedancias son mucho mayores en el caso de la probeta en estado de temple lo que indicaría una mayor resistencia.

Con respecto a los diagramas de Bode, la siguiente ilustración muestra los resultados de desfase y del módulo de impedancia en función de la frecuencia para los dos tipos de muestras analizadas, correspondientes al acero 316L tras treinta minutos de exposición en el medio PBS.

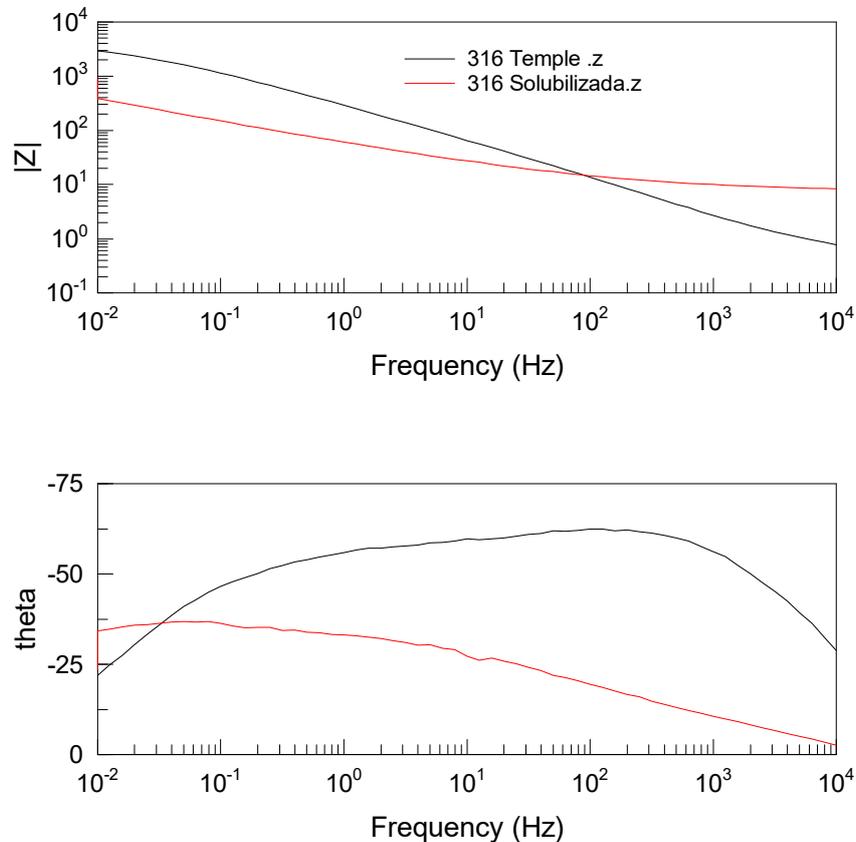


Ilustración 8.44: diagrama de Bode del acero 316-L en estado de temple (negro) y solubilizado (rojo).

Se observan también diferencia clara entre las dos muestras, esto es especialmente visible en el diagrama del desfase, en la zona de altas frecuencias. También es claro que los mayores valores de impedancias durante prácticamente todo el barrido de frecuencias corresponden a la muestra de temple. En el diagrama de Bode del desfase es posible apreciar un punto máximo que debe corresponder a la capacitancia de la capa de óxido interna.

Con respecto al diagrama de impedancias con la frecuencia se observa que hay una resistencia de la solución que coincide con la zona de altas frecuencias, que es superior para la muestra solubilizada y finalmente, en la zona de bajas frecuencias una resistencia que podría corresponder a la capa de óxido intermedia con una resistencia claramente mayor para la muestra de temple.

- *Acero 0% de Ni, 8% de Mn, 48 horas de molienda*

En el registro a potencial a circuito abierto observamos una vez más que la probeta de temple tiene un potencial más noble y que los potenciales son claramente inferiores a los del acero de referencia por la falta de níquel.

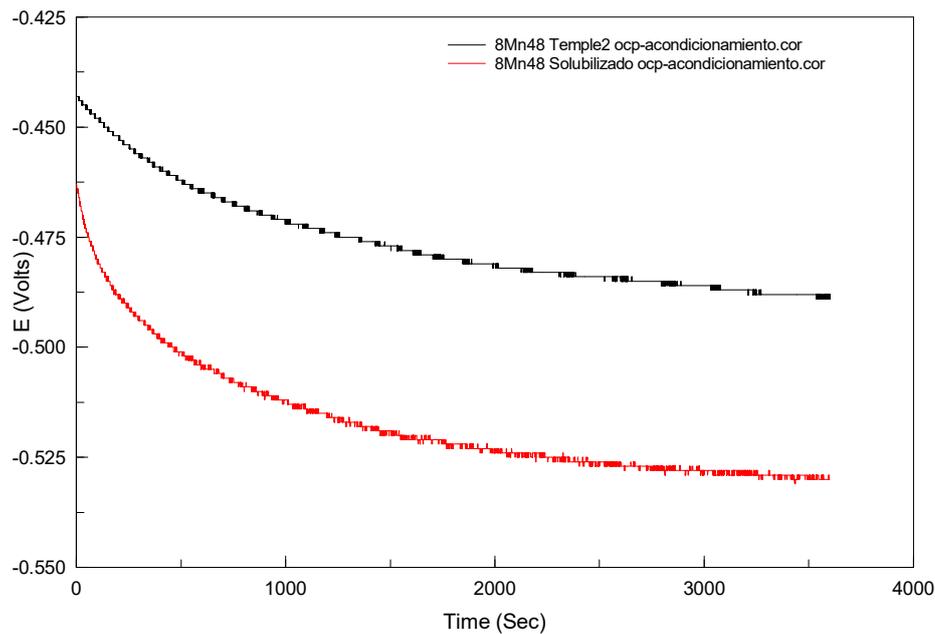


Ilustración 8.45: Registro del acondicionamiento a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

A continuación, se muestran los diagramas de Nyquist del acero libre de níquel con alto porcentaje de Mn sinterizado a partir de polvos con 48 horas de molienda.

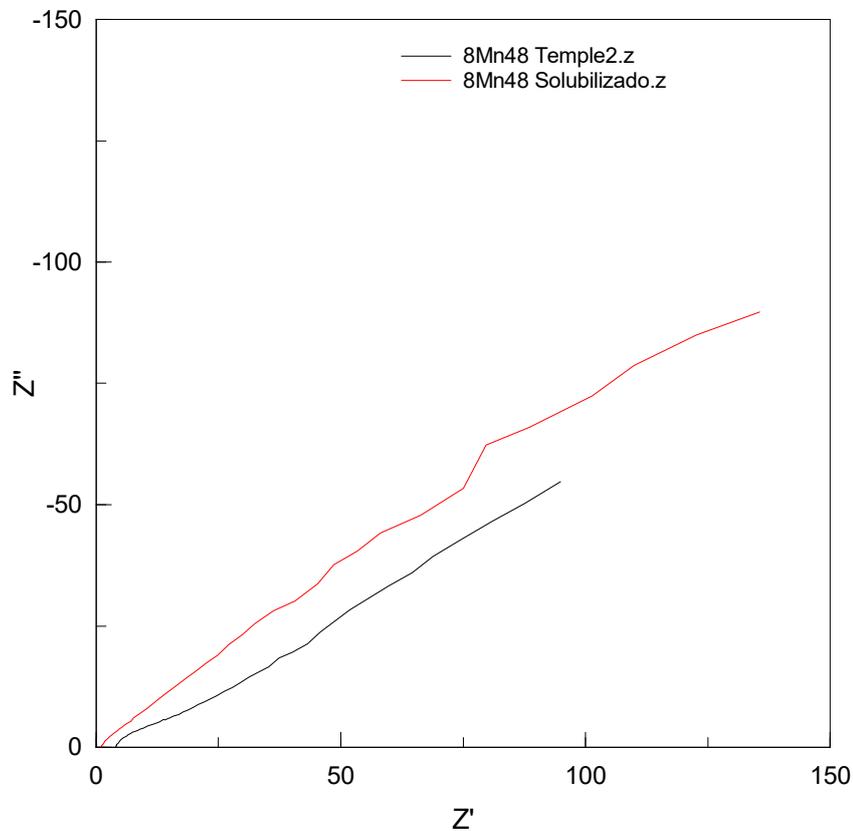


Ilustración 8.46: diagrama de Nyquist para el acero con 8% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y solubilizado (rojo).

El espectro de impedancias muestra claramente un comportamiento radicalmente diferente al observado en el caso del acero de referencia. En este caso se observa que ambas muestras presentan un semicírculo en la región de bajas frecuencias con un radio mucho menor que nos indica que la resistencia a la transferencia de carga de estos materiales es mucho menor y a continuación un comportamiento lineal en la región de alta frecuencias con una línea claramente a 45° que se relaciona con procesos de difusión. Analizando con detalle la zona de altas frecuencias se observa que la muestra en estado de temple presenta una resistencia del medio ligeramente superior y el radio del semicírculo también mayor lo que indicaría un mejor comportamiento para la muestra de temple; las diferencias mucho menores que para el acero de referencia.

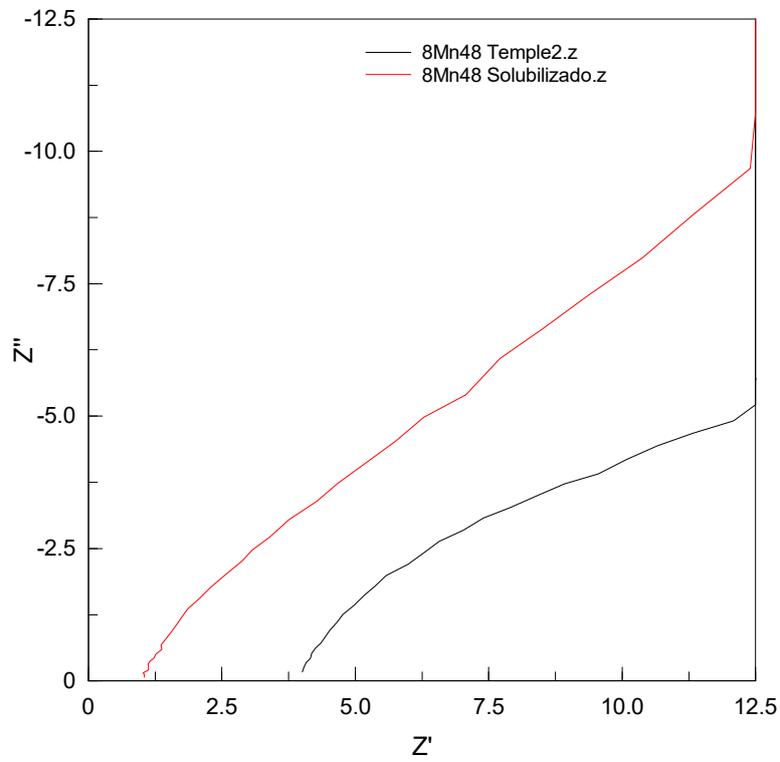


Ilustración 8.47: diagrama de Nyquist ampliado en la zona de bajas frecuencias para el acero con 8% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y solubilizado (rojo).

Los diagramas de Bode de estas muestras también ponen claramente de manifiesto que el comportamiento del acero libre de níquel presenta un módulo de impedancia claramente menor que el acero de referencia.

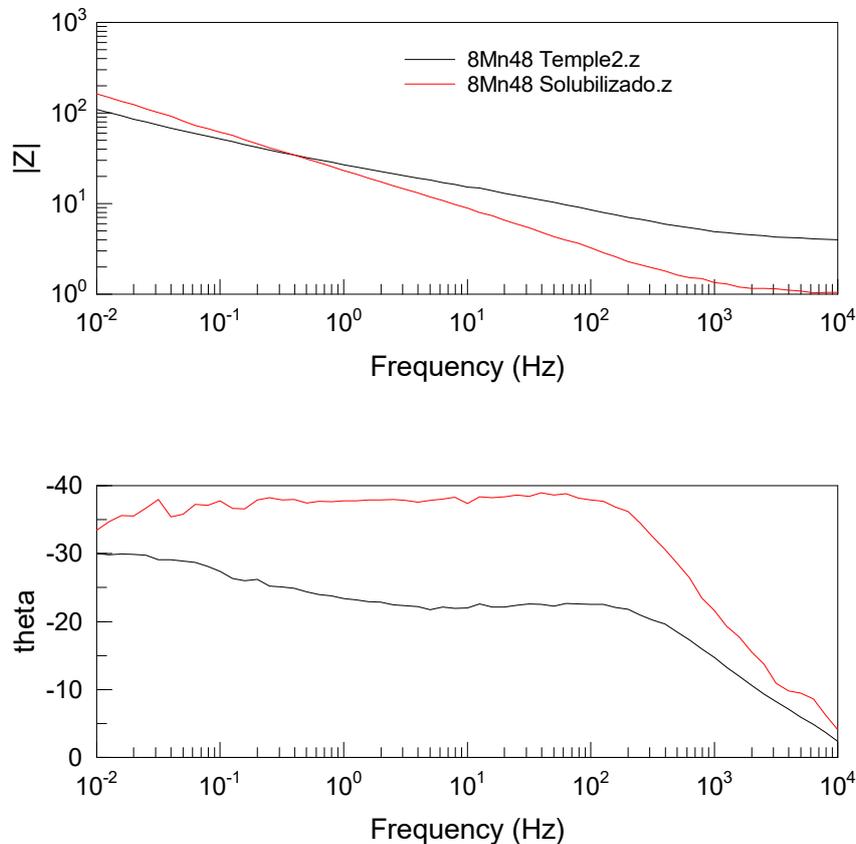


Ilustración 8.48: diagrama de Bode de las probetas sinterizadas con 8% de níquel, 8% de manganeso y 48 horas de molienda en estado de temple (negro) y solubilizado (rojo).

En el diagrama del desfase, se aprecia de forma muy visible que en los dos casos aparece un desfase en el rango de 102 Hz donde se alcanza un valor máximo. El desfase es mucho menor en el caso de la muestra en estado de temple. Este pico se relaciona con la capacitancia del revestimiento y de la capa de óxido del material sin recubrir. También se aprecia que las impedancias son claramente más elevadas para la muestra de temple, excepto en la zona de bajas frecuencias en la que podemos detectar la resistencia de la solución similar en todas.

- *Acero 0% de Ni, 8% de Mn, 96 horas de molienda.*

En lo que respecta a la muestra pulvimetalúrgica obtenida a partir de polvos con 96 horas de molienda se observa un comportamiento similar en el espectro de impedancias al observado en la muestra de 48 horas de molienda tal y como se aprecia en la ilustración 8.49. Se observa una vez más que el acero templado tiene un potencial más noble que el solubilizado. Los potenciales son más positivos que para el acero de idéntica composición y 48 horas de molienda.

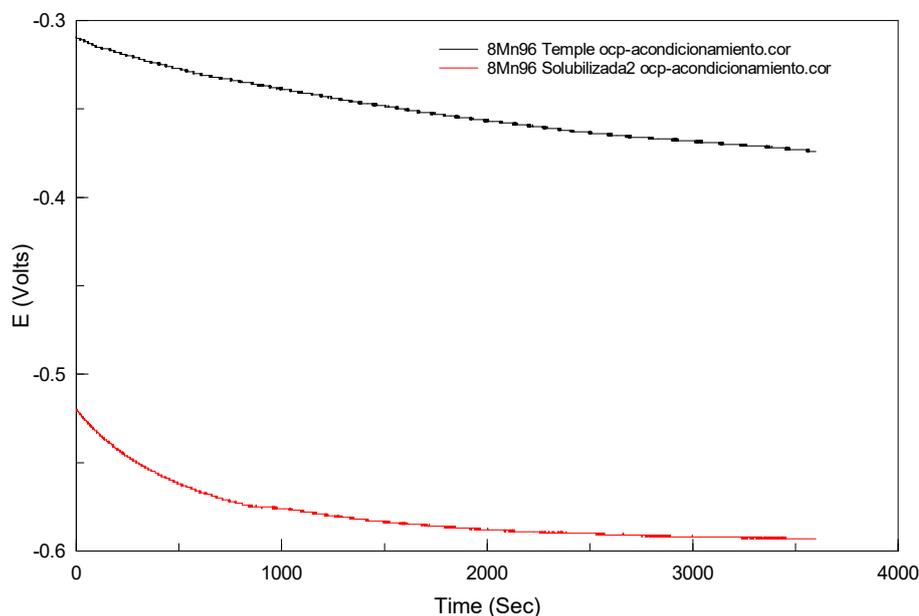


Ilustración 8.49: Registro del acondicionamiento a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

El diagrama de Nyquist de la ilustración 8.50 nos muestra el comportamiento de la muestra tras treinta minutos de permanencia en el medio.

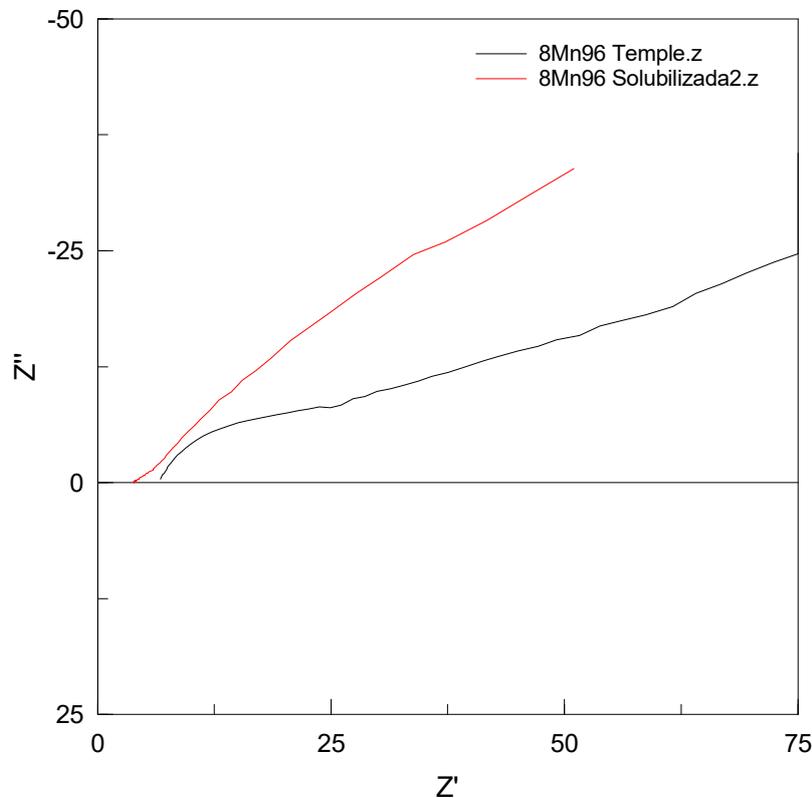


Ilustración 8.50: diagrama de Nyquist de las probetas de acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Al igual que en el caso de las muestras de referencia, también en este caso se observa que la resistencia del material se incrementa claramente en la muestra en estado de temple. La morfología del diagrama es claramente diferente en función del tratamiento, aunque en todos los casos se observa un semicírculo en el espectro de las altas frecuencias, el de la muestra solubilizada es tan reducido que prácticamente podemos decir que el proceso está controlado por difusión.

En el diagrama de Bode puede observarse cómo, una vez más, la resistencia de la muestra en estado de temple tiene un valor superior a la de solubilizado durante todo el barrido de frecuencias. Las diferencias son más significativas que para la muestra de la misma composición con 48 horas de molienda.

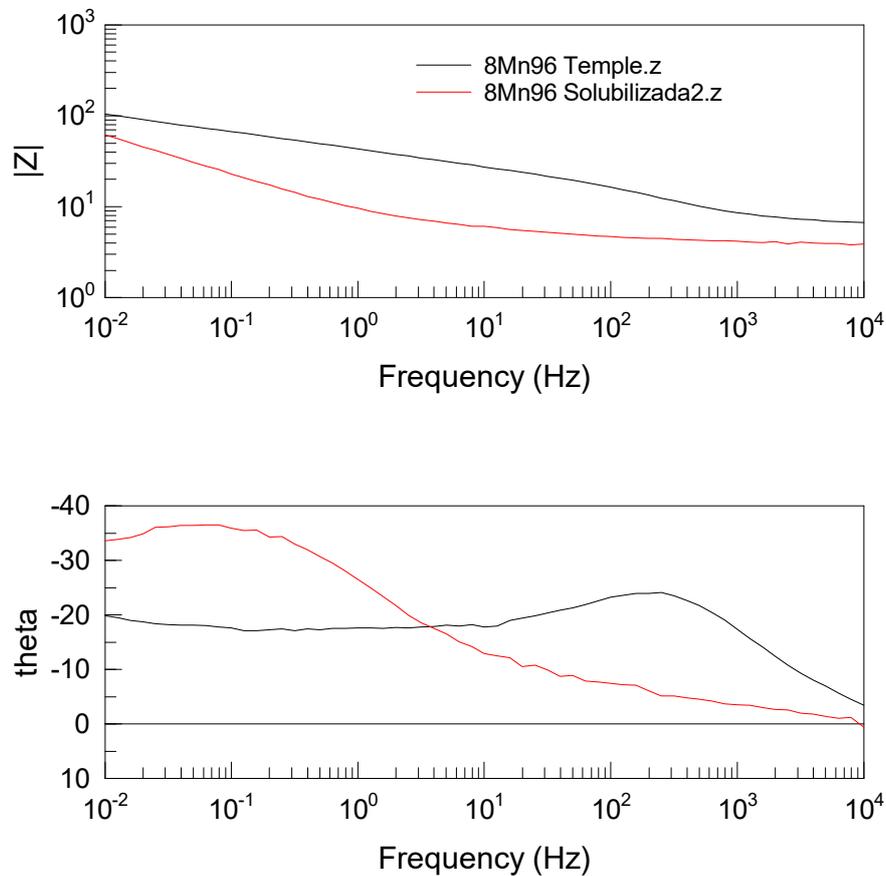


Ilustración 8.51: diagrama de Bode de la muestra de acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

El diagrama de desfase es claramente diferente para ambas muestras en el caso de la probeta templada el máximo aparece en la región de alta frecuencia mientras que en la solubilizada se desplaza a la zona de baja frecuencias

- *Acero 0% de Ni, 4% de Mn, 96 horas de molienda.*

La ilustración 8.52 muestra la evolución del potencial durante el proceso de disolución del material previo a la realización del ensayo de impedancias para la probeta con un contenido medio en manganeso.

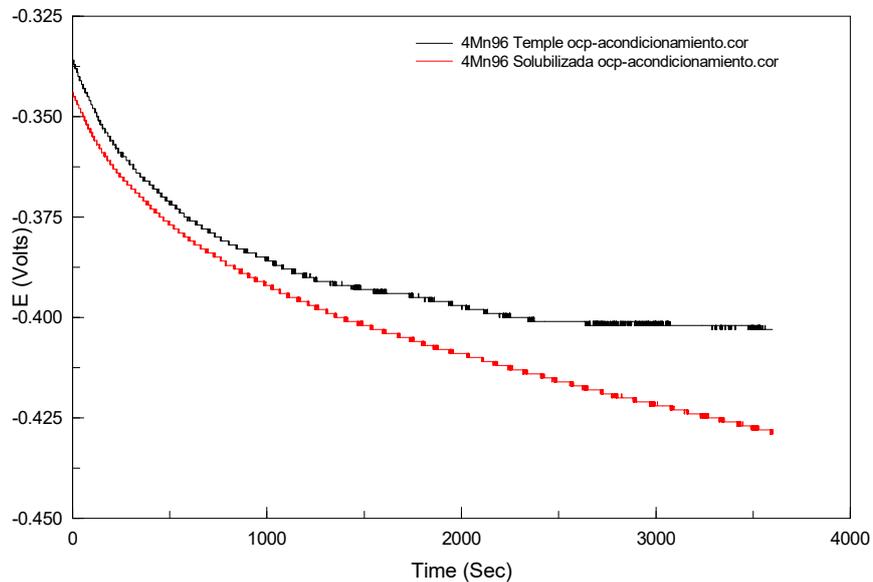


Ilustración 8.52: Registro del acondicionamiento a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En este caso las diferencias entre los dos estados de tratamiento son mínimas si bien la muestra templada sigue teniendo un potencial más noble durante todo el ensayo. En ambos casos el potencial disminuye con el tiempo con lo que el material se ha disuelto.

En la ilustración adjunta se puede ver cómo apenas hay diferencia entre los dos estados y en ambos casos se obtienen diagramas de Nyquist muy similares.

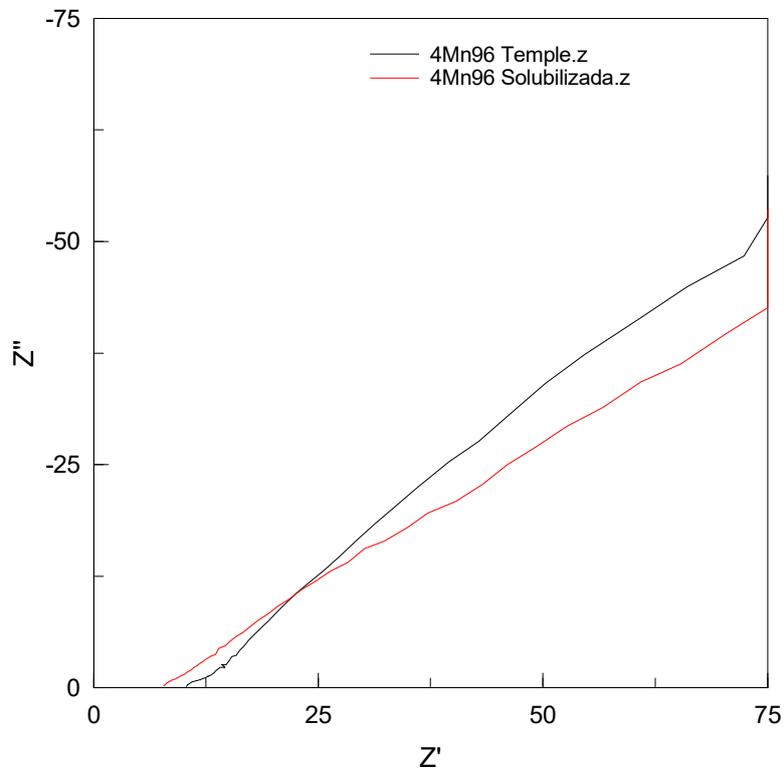


Ilustración 8.53: diagrama de Nyquist de las muestras de acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Al igual que en el resto de muestras la muestra templada tiene una resistencia inicial algo mayor, pero en ambos casos el semicírculo es muy reducido y el proceso está controlado por la difusión. La muestra templada es la que posee mayor impedancia en para las frecuencias más bajas.

En el diagrama de Bode de la figura se puede observar la similitud entre las dos muestras y sólo en la región de baja frecuencias se aprecia mayor discrepancia entre ambas especialmente en la evolución del desfase con la frecuencia.

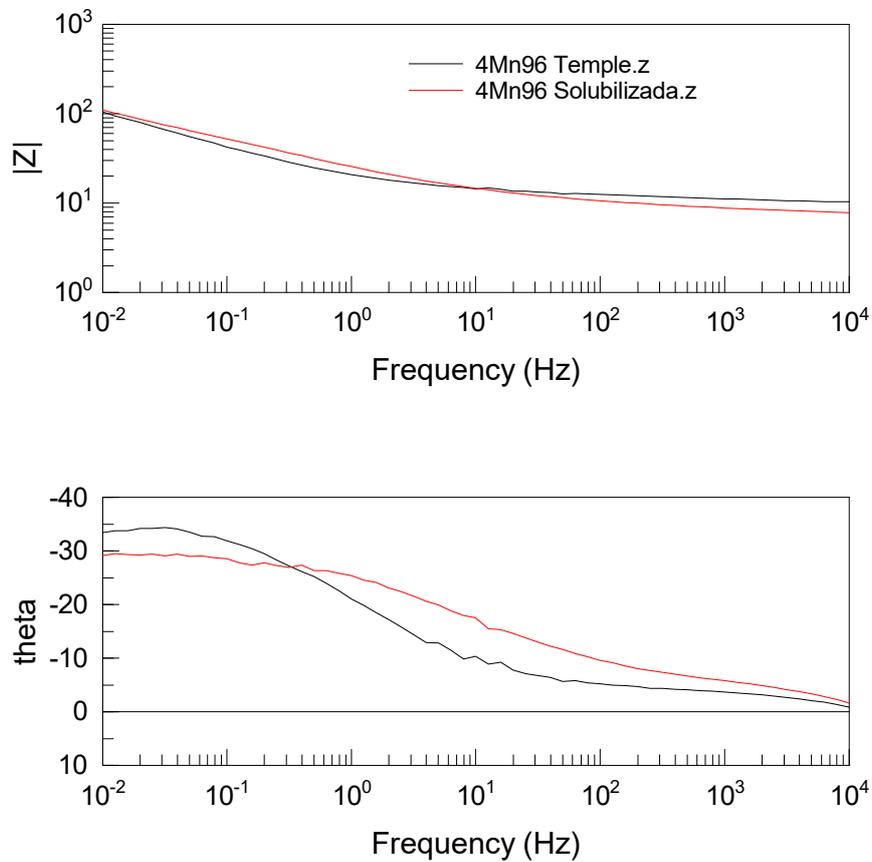


Ilustración 8.54: diagrama de Bode para las muestras de acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

- *Acero 0% de Ni, 0% de Mn, 96 horas de molienda.*

La evolución del potencial durante el proceso de acondicionamiento es una vez más diferente entre la muestra templada y la solubilizada como ocurría en el estado de referencia. También se cumple que la muestra templada no sólo es más noble, sino que además el potencial es más estable.

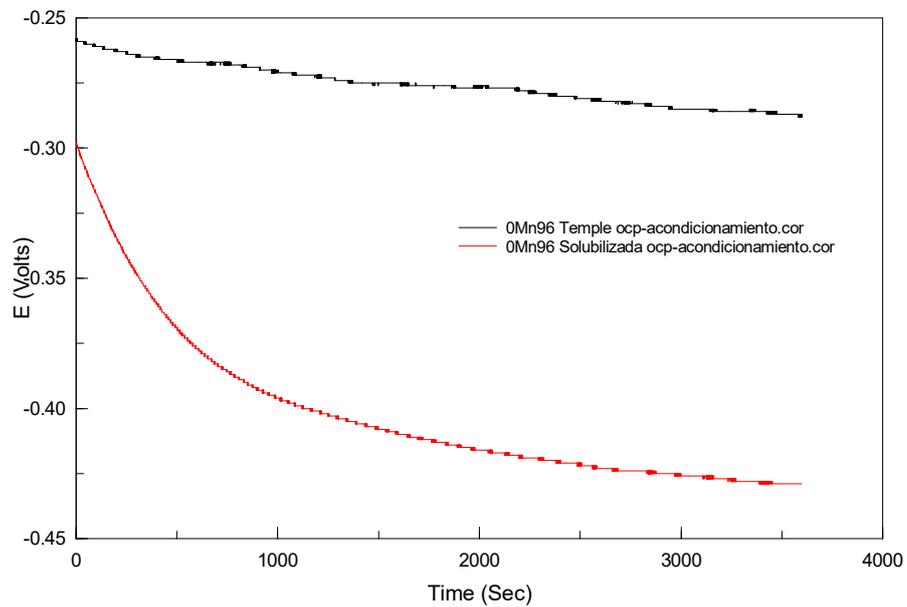


Ilustración 8.55: Registro del acondicionamiento a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la ilustración adjunta se puede ver cómo el comportamiento durante el barrido de frecuencias es muy similar para los dos estados y en ambos casos se obtienen diagramas de Nyquist muy similares.

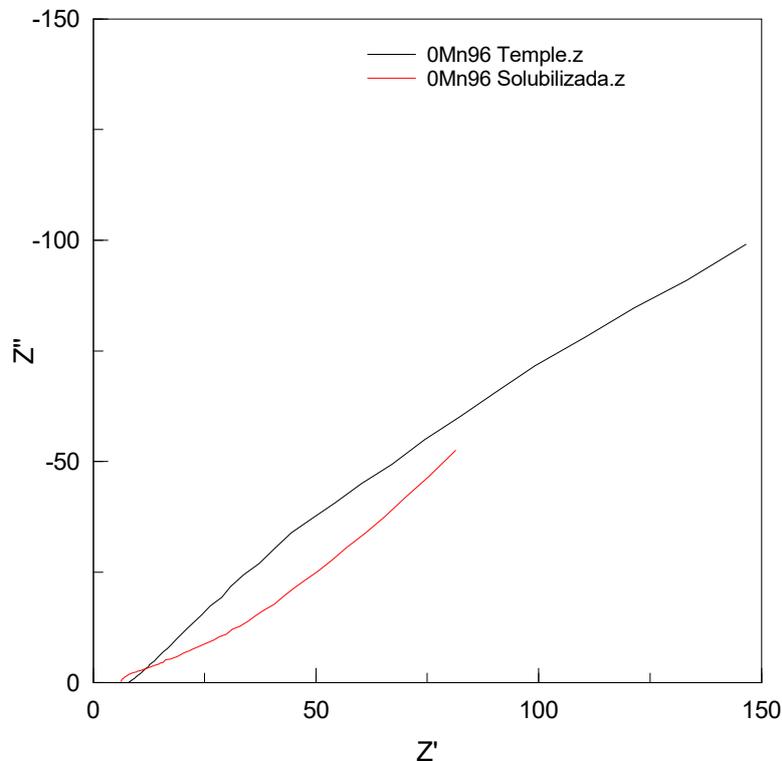


Ilustración 8.56: diagrama de Nyquist de las muestras de acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Al igual que en el resto de muestras obtenidas por aleación mecánica la muestra templada tiene una resistencia inicial algo mayor, pero en ambos casos el semicírculo es muy reducido, en este caso incluso menor en estado de temple. El proceso está controlado por la difusión y la impedancia es superior para la muestra templada.

En el diagrama de Bode de la figura se puede observar la similitud entre las dos muestras y sólo en la región de baja frecuencias se aprecia mayor discrepancia entre ambas, el módulo de impedancias es mayor para la muestra templada y el ángulo de desfase alcanza un valor máximo en la región de baja frecuencia que no es visible para la muestra solubilizada.

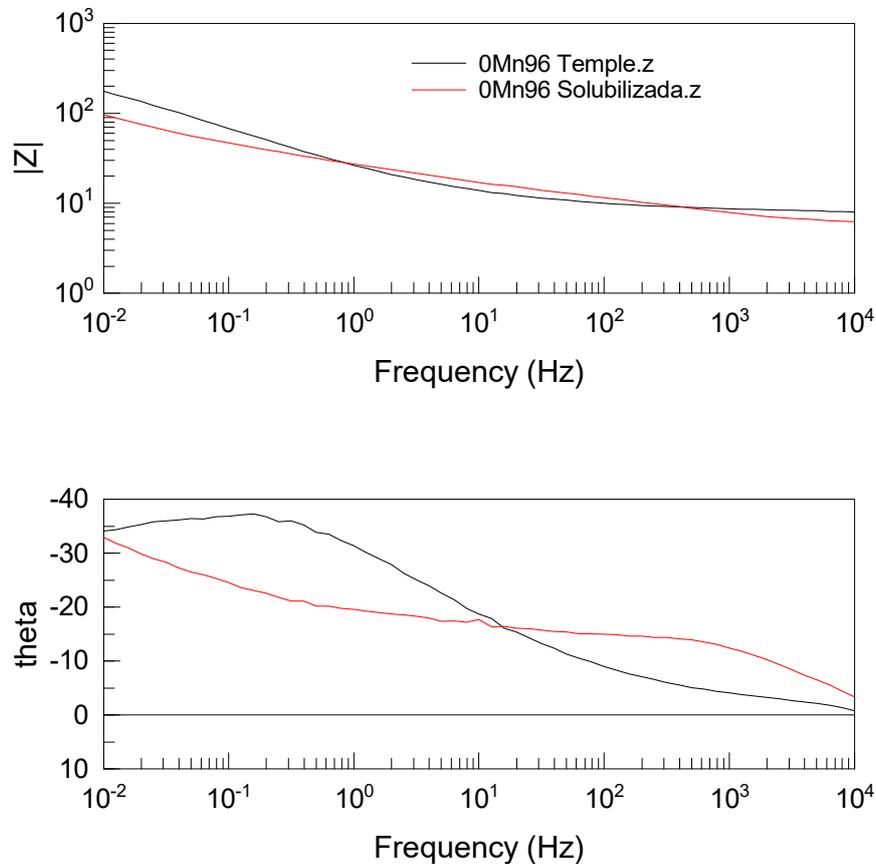


Ilustración 8.57: diagrama de Bode para las muestras de acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Por tanto, podemos concluir que en general la muestra templada tiene mayores valores de resistencia a la transferencia electrónica y mayores valores de módulo de impedancia que indicarían una mayor resistencia a la corrosión en este medio. Las diferencias entre ambos estados son muy distintas en función de la composición de la muestra y son especialmente significativas para el acero de referencia y menos importantes para las muestras obtenidas por aleación mecánica.

Adicionalmente los resultados expuestos muestran claramente que los espectros de impedancias del acero de referencia y de los aceros obtenidos con polvos aleados mecánicamente son muy diferentes y esto es lo que se analizará a continuación para los dos estados de tratamiento.

Según la composición química:

- *Materiales en estado de temple.*

Los diagramas de Nyquist y Bode adjuntos muestran claramente que el acero AISI 316-L tomado de referencia tiene un espectro de impedancias totalmente diferente al resto.

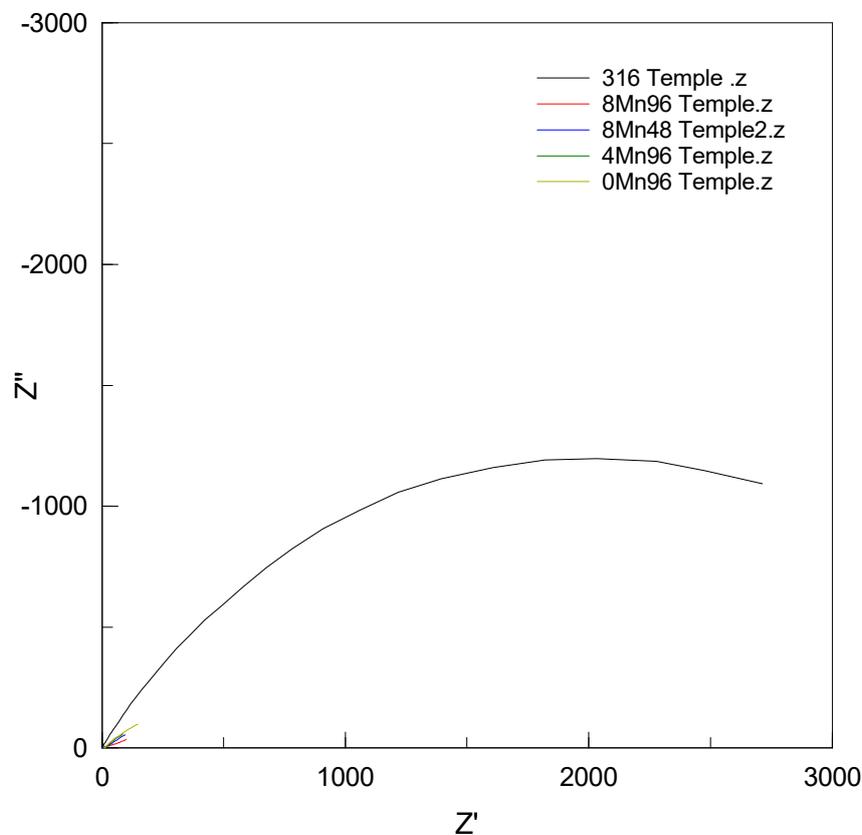


Ilustración 8.58: diagrama de Nyquist de todas las muestras de acero en estado de temple.

La ilustración anterior no deja ninguna duda sobre el diferente comportamiento entre el acero de referencia y los aceros obtenidos por aleación mecánica, hecho que también se ha constatado en el resto de ensayos de biocorrosión pero que este ensayo permite observar más claramente.

Con respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica en la siguiente ilustración 8.59 podemos observar que si bien el níquel tiene un papel decisivo en la resistencia a la corrosión el manganeso tiene un papel mucho menos importante. De hecho, a medida que disminuye el contenido de manganeso la impedancia disminuye especialmente en la región de baja frecuencia.

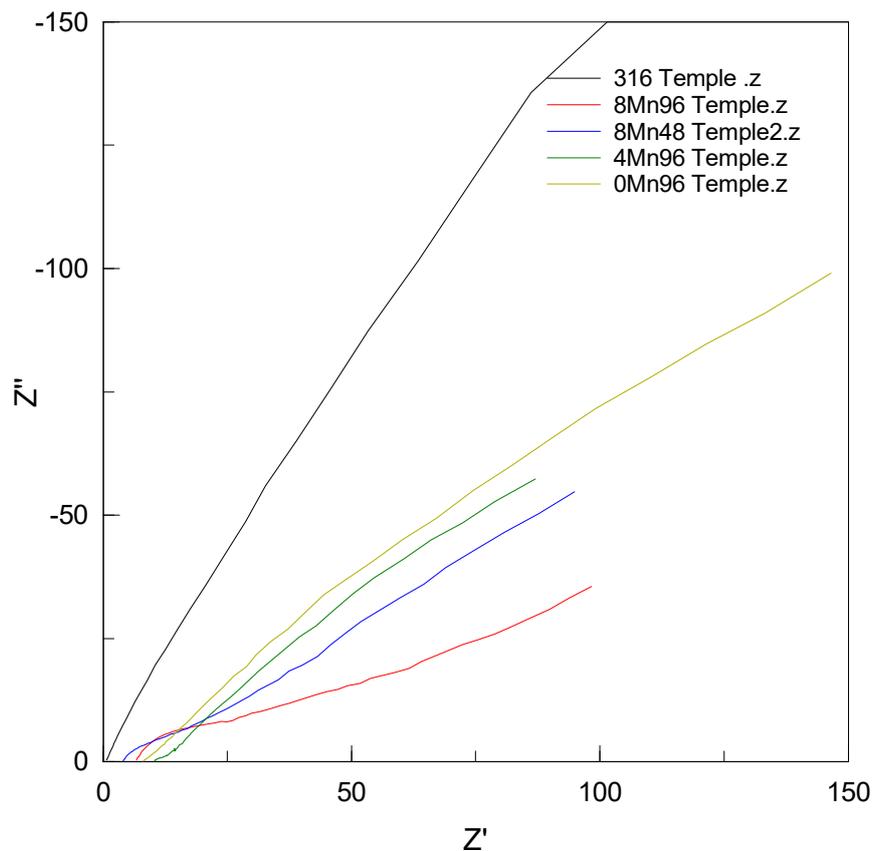


Ilustración 8.59: diagrama de Nyquist ampliado en la zona de bajas frecuencias de todas las muestras de acero en estado de temple.

En el diagrama de Bode las diferencias entre las muestras con y sin níquel también son claras.

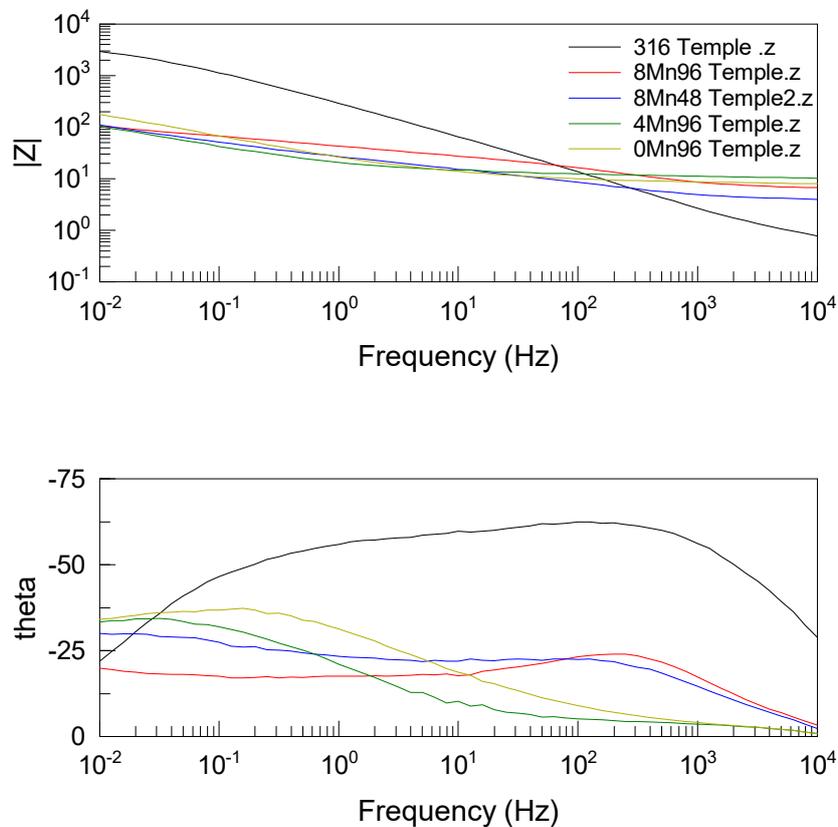


Ilustración 8.60: diagrama de Bode de todas las muestras de acero en estado de temple.

Los resultados indican que las impedancias son muy superiores en la muestra de referencia a partir de 100Hz de frecuencia. En el caso de las muestras obtenidas por aleación mecánica la eliminación del manganeso supone una relativa ventaja de acuerdo con su espectro de impedancias ya que posee mayor resistencia. El ángulo de desfase es claramente superior en el acero con níquel y respecto a las muestras sin níquel el mayor ángulo de desfase corresponde a la muestra libre de manganeso.

- *Materiales en estado de solubilizado.*

El comportamiento de la muestra de acero 316L es claramente diferente al de las muestras libres de níquel también en estado de solubilizado como podemos apreciar

en la ilustración 8.61 donde se muestran los diagramas de Nyquist para las muestras en estado de solubilizado.

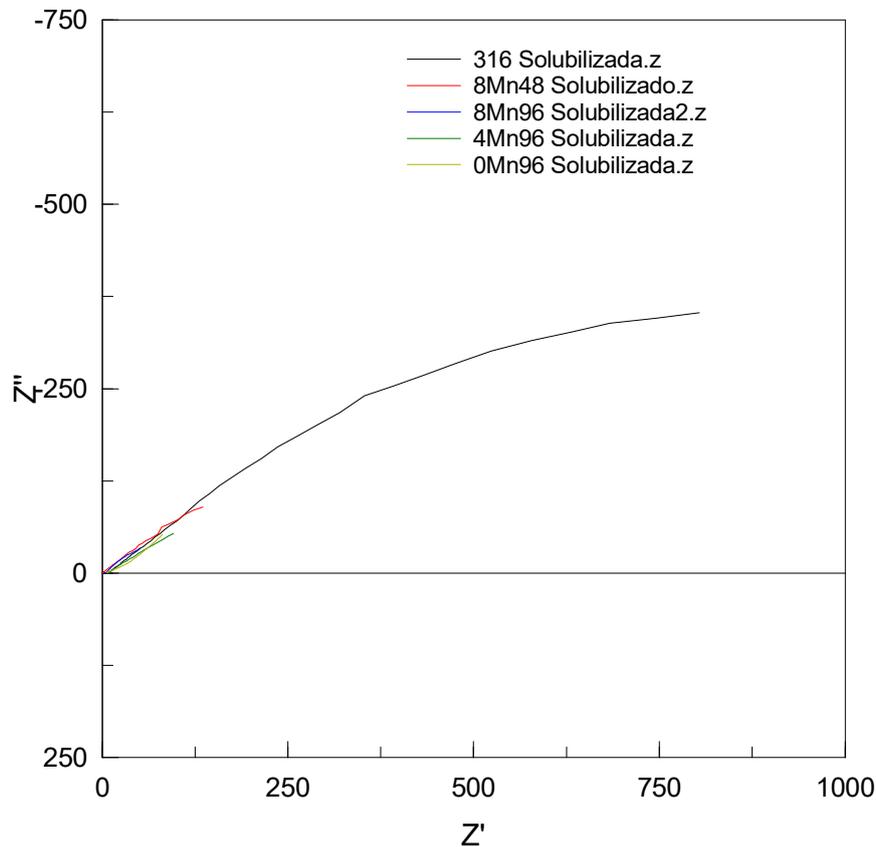


Ilustración 8.61: diagrama de Nyquist de todas las muestras de acero en estado de solubilizado.

Centrándonos en el comportamiento de las muestras libre de níquel podemos observar en la ilustración 8.61 que en todos los casos en la región de altas frecuencias la resistencia de transferencia electrónica es muy baja. Las muestras con bajo contenido en manganeso y sin manganeso son las que presentan mayor resistencia y en la región de altas frecuencia el módulo de impedancias es muy similar al acero de referencia. En este estado la muestra obtenida con polvos de 48 horas de molienda es la que presenta mayor ángulo de desfase durante todo el barrido de frecuencias.

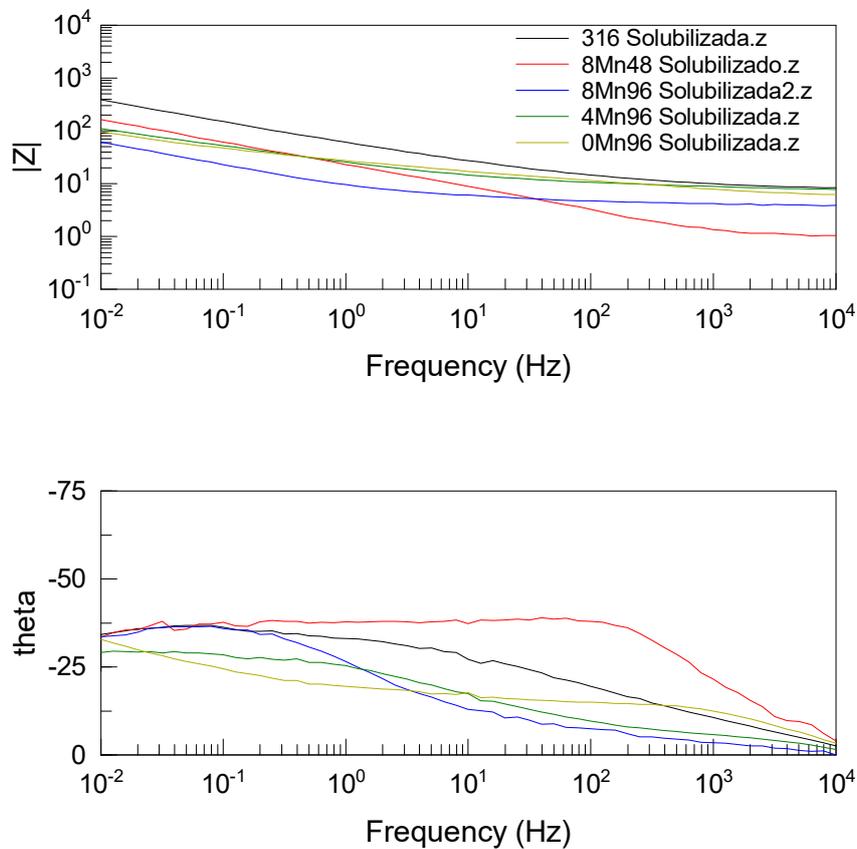


Ilustración 8.62: diagrama de Bode de todas las muestras de acero en estado de solubilizado.

Por tanto, podemos concluir que también para el acero solubilizado la eliminación de níquel resulta perjudicial, aunque el deterioro es menor que en estado de temple. En relación con las muestras obtenidas por molienda de 96 horas la eliminación del manganeso en lugar de ser un problema puede resultar ser ventajosa.

8.5.3.2. Análisis de resultados mediante circuitos equivalentes.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado al que se ajusten los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de

Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

1. Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esa hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
2. Mediante un modelo experimental en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Este será el método que se ha seguido en este trabajo.

A continuación, se muestran los circuitos con los ajustes y datos del ajuste obtenidos en cada muestra, así como la interpretación física de los mismos.

- *Acero de referencia AISI 316-L Temple y solubilizado.*

El comportamiento del material de referencia en estado de temple durante el ensayo se ajusta a un circuito del tipo mostrado en la ilustración 8.63:

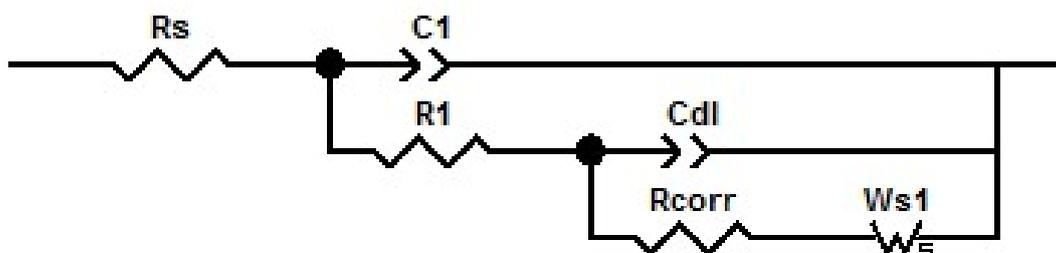


Ilustración 8.63: circuito de representación equivalente para el material AISI 316-L Templado.

En el que R_s es la resistencia de la solución y C_1 y R_1 son capacitancia y resistencia de la capa pasiva de protección o en su defecto de la zona deteriorada o porosa de la misma. El resto del circuito tiene un elemento de fase constante (C_{dl}) que indica que la capa pasiva se ha roto en algún punto de modo que, la disolución forma una doble capa y este elemento representa la capacitancia de la doble capa. En paralelo aparece una nueva resistencia (R_{corr}) que es equivalente a la resistencia a la polarización o resistencia a la transferencia electrónica. Finalmente, el elemento de impedancia de Warburg (W_{s1}) indica que se ha producido un proceso de disolución del metal y consecuencia de ello aparece la difusión de especies a través de la interfase, siendo ésta la que domina el proceso de corrosión localizada que experimenta el material. En la tabla siguiente se muestran los valores que se han obtenido, en este caso, para los diferentes parámetros descritos en el circuito, así como el error cometido en el ajuste, un error que es muy bajo, lo que nos indica que el circuito elegido es correcto.

	R_s	C_{1T}	C_{1P}	R_1	C_{dl-T}	C_{dl-P}	R_{corr}	W_{sR}	W_{sT}	W_{sP}
316 T	0.56	5.1E-4	0.76	113	5.5E-4	0.55	4955	979	48.6	0.46
Error X^2	8.98E-5									

Tabla 8.4: valores de los diferentes parámetros obtenidos del circuito para el material AISI 316-L Templado.

En el caso del material solubilizado, podemos realizar dos ajustes. En el primer ajuste se ha elegido el mismo circuito que en el material en estado de temple con objeto de hacer las oportunas comparaciones. Los parámetros obtenidos se muestran a continuación:

	R_s	C_{1T}	C_{1P}	R_1	C_{dl-T}	C_{dl-P}	R_{corr}	W_{sR}	W_{sT}	W_{sP}
316 S	0.12	5.6E-5	0.36	7.66	8.0E-3	0.543	3323	780	73.70	0.56
Error X^2	8.98E-4									

Tabla 8.5: valores de los diferentes parámetros obtenidos del circuito para el material AISI 316-L Solubilizado.

El ajuste es un orden de magnitud peor que el obtenido para el acero templado, aun así, podemos observar que tanto la resistencia R_1 como la resistencia de polarización son claramente inferiores en el acero solubilizado lo que explicaría los resultados obtenidos en los ensayos de OCP y polarización anódica. Se consigue mejorar el ajuste con un circuito ligeramente diferente al anterior como el de la figura en el que al margen de la resistencia de la solución se observa formación de la doble capa y la resistencia a la polarización, con impedancia de Warburg, en este caso hemos eliminado la R_1 que indicaría que la resistencia de la capa porosa no ofrece prácticamente ninguna protección con lo que puede ser eliminada.

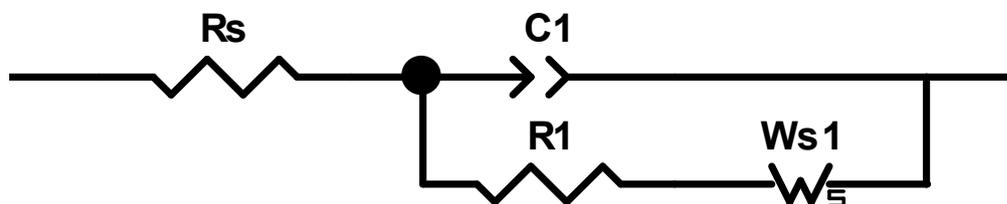


Ilustración 8.64 circuito equivalente.

Los valores de los parámetros de ensayo serían:

	R_s	C_{1T}	C_{1P}	R_1	W_{sR}	W_{sT}	W_{sP}
316 S	7.6	5.9E-3	0.46	52.25	1626	69.4	0.37
Error X^2	1.1E-4						

Tabla 8.6: valores del circuito equivalente con los que se ajusta el material 316 solubilizado.

Comparando con los resultados obtenidos en el material templado resulta destacable la prácticamente nula resistencia de la capa pasiva que hace que sólo aparezca la resistencia de polarización y los valores más elevados de la impedancia de Warburg en el material solubilizado, son indicativos de que la difusión es mucho más importante en este caso.

- *Acero con 0% de Ni, 8% de Mn, 48 horas, temple y solubilizado.*

En el caso del material sin níquel y con 8% de Mn obtenido por aleación mecánica durante 48 horas el circuito con el que se consigue mejor ajuste es el de la ilustración 8.65, como en el caso anterior es el típico circuito de Randles con impedancia de Warburg, los datos del circuito se muestran en la tabla. El ajuste es similar para el material templado y para el solubilizado.

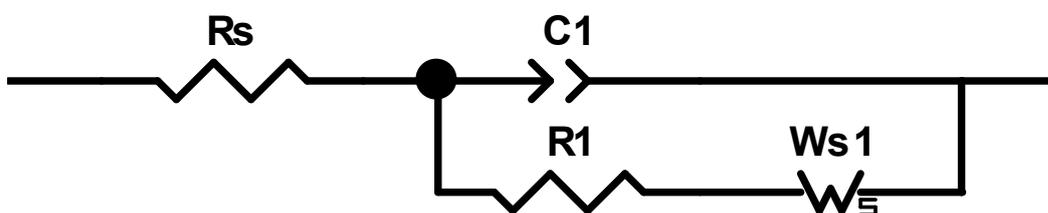


Ilustración 8.65: circuito equivalente.

	R_s	C_1T	C_1P	R_1	W_sR	W_sT	W_sP	Error X^2
8% 48h T	3.85	1.6E-3	0.67	8.38	276.2	260.8	0.36	1.6E-4
8% 48h S	0.99	2.1E-3	0.76	3.24	294.9	72.28	0.40	3.8E-4

Tabla 8.7: valores del circuito equivalente.

Los parámetros indican que con respecto al material de referencia los valores de resistencia son mucho menores lo que claramente indica que el material es menos resistente debido a la eliminación del níquel. No hay grandes diferencias entre los dos estados de tratamiento si bien en el acero solubilizado la resistencia de polarización es algo más baja que para el acero templado, luego peor comportamiento frente a la corrosión.

- *Acero con 0% de Ni, 8% de Mn, 96 horas, temple y solubilizado.*

El espectro de impedancias del acero obtenido a partir de polvos libres de níquel con 8% de manganeso, pero con 96 horas de molienda se ajusta con alto grado de

fiabilidad al mismo circuito equivalente que para 48 horas de molienda. Aparece una resistencia de la solución en serie con una única constante de tiempo que corresponde a la zona de la doble capa donde el material se disuelve, por tanto, hay una transferencia electrónica y existe un proceso de difusión.

Los parámetros de ensayo se muestran en la tabla adjunta:

	Rs	C1T	C1P	R1	WsR	WsT	WsP	Error X ²
8% 96h T	6.68	1.4E-3	0.86	8.45	548	46.4	0.51	1.3E-4
8% 96h S	3.78	5.1E-3	0.42	7.76	505.4	10.05	0.54	1.8E-4

Tabla 8.8: datos de los parámetros del circuito equivalente.

Los valores de resistencia son ligeramente superiores a los obtenidos en el acero de la misma composición con 48 horas de molienda, en cualquier caso, dado que las resistencias son muy bajas, será la difusión el proceso que determine la velocidad de corrosión en este caso. Los valores de resistencia del elemento de Warburg son también superiores a los observados con menores tiempos de molienda lo que en principio podría ser considerado un efecto positivo. Las diferencias entre los dos estados de tratamiento son mucho menores que las observadas en el acero de referencia 316L.

- *Acero con 0% de Ni, 4% de Mn, 96 horas, temple y solubilizado.*

El espectro de impedancias de las muestras obtenidas por aleación mecánica libres de níquel y de manganeso también se ajusta bastante bien al circuito equivalente utilizado en casos anteriores. Por ello también en este caso se ha considerado la existencia de una resistencia del electrolito, y de una disolución localizada del material con una capacitancia asociada a la doble capa y una resistencia de polarización en las zonas en las que el material se disuelve. También se ha considerado un elemento de Warburg que simula la difusión en dicha interfase.

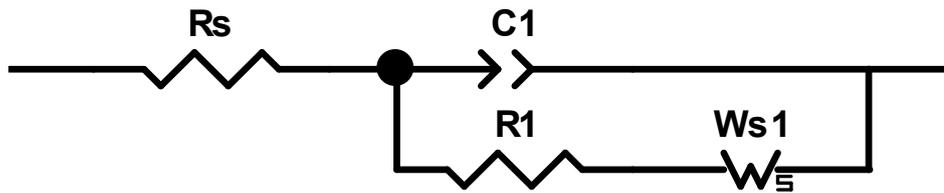


Ilustración 8.66: circuito equivalente.

Los parámetros de ensayo para los dos estados de tratamiento se muestran en la tabla adjunta:

	R_s	C_{1T}	C_{1P}	R_1	W_{sR}	W_{sT}	W_{sP}	Error X^2
4% 96h T	9.74	2.1E-2	0.36	7.341	2028	230.3	0.63	2.2E-4
4% 96h S	7.11	2.4E-3	0.34	21.14	1845	124.6	0.72	1.2E-4

Tabla 8.9: parámetros de los circuitos equivalentes correspondientes.

Los resultados indican que el comportamiento es muy similar al caso anterior incluso se observa un incremento importante de la resistencia a la polarización del material solubilizado con respecto al acero con 8% de manganeso. También los valores de resistencia del elemento de Warburg son superiores para esta composición. Por tanto, se puede concluir que la reducción del contenido en manganeso no supone un deterioro en el material sino al contrario. Por último, analizamos el comportamiento del acero libre de níquel y de manganeso.

- *Acero con 0% de Ni, 0% de Mn, 96 horas, temple y solubilizado.*

Se ha utilizado el mismo circuito equivalente que en el resto de muestras obtenidas por aleación mecánica. Los datos del ajuste para la muestra templada y para la muestra solubilizada se incluyen en la tabla 10.

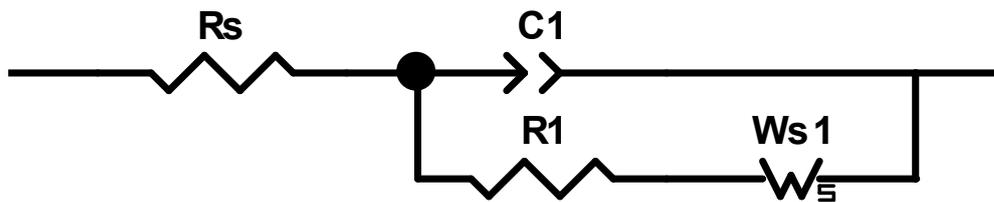


Ilustración 8.67: circuito equivalente con una constante de tiempo y una inductancia de Warburg.

	R_s	C_1T	C_1P	R_1	W_{sR}	W_{sT}	W_{sP}	Error X^2
0% 96h T	5.44	3.2E-3	0.46	9.439	2630	1394	0.52	3.2E-4
0% 96h S	5.55	0.9E-3	0.60	10.60	2517	1246	0.42	3.8E-4

Tabla 8.10: parámetros de los circuitos equivalentes correspondientes.

Se observa que la resistencia de la solución es la misma o similar en ambos los casos y parecida a la registrada en las muestras anteriores. Admitiendo que como en casos anteriores el revestimiento o la capa pasiva se ha roto, se observa que en el caso de la muestra sin recubrir la resistencia de polarización es más alta, lo que indica que el material sin manganeso es más resistente a la corrosión. El componente resistivo de la impedancia de Warburg es también más elevado que en las muestras con manganeso, a la vez que aumenta su admitancia, lo que indica que su contribución al proceso de disolución es menos importante.

Por todo lo anterior, se puede ver que la eliminación de níquel si supone un deterioro importante en la resistencia a la corrosión del acero sin embargo la eliminación del manganeso tiene en general un efecto positivo en el comportamiento de las muestras obtenidas por aleación mecánica. Respecto a los dos estados de tratamiento se observa que el estado de temple es claramente recomendable para la muestra de referencia obtenida con polvos prealeados, sin embargo, para las muestras obtenidas por aleación mecánica apenas hay diferencias entre las dos condiciones.

8.6. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN.

En el caso que nos ocupa, materiales para prótesis, son muchas las circunstancias en las que nuestro material está expuesto simultáneamente a procesos combinados de corrosión, en un medio agresivo, y desgaste, lo que se conoce como tribocorrosión. Por ello en esta última fase del trabajo fin de grado se aborda esta temática.

En este apartado se lleva a cabo un estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión de aceros inoxidable austeníticos obtenidos por aleación mecánica y conformados por metalurgia de polvos con objeto de realizar los oportunos estudios comparativos. Todos los aceros inoxidable presentan en general un buen comportamiento frente a la corrosión si bien los aceros pulvimetalúrgicos debido a su inherente porosidad su resistencia a la corrosión es menor. Cuando estos materiales son sometidos al efecto del deslizamiento bajo carga mecánica es posible que se produzca la rotura total o parcial de la capa pasiva lo que implicaría una aceleración del proceso de corrosión. [67] Por otra parte el efecto del deslizamiento origina un desgaste mecánico que a su vez puede ser acelerado por los procesos de disolución que experimenta el acero. Por todo ello podemos decir que cuando los procesos mecánicos y electroquímicos ocurren simultáneamente la pérdida de material total puede ser la suma de cuatro términos:

$$V_{\text{TOTAL}} = W + C + S_w + S_c$$

Donde W es el volumen desgastado como consecuencia de factores mecánicos, C es el volumen eliminado por efectos de corrosión electroquímica en ausencia de deslizamiento y finalmente S_w y S_c son los efectos sinérgicos en ambos procesos, esto es, el factor de aceleración del desgaste mecánico por la corrosión y el factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico. El uso combinado de técnicas electroquímicas durante los ensayos de corrosión-desgaste permite estudiar cómo afecta el desgaste a la respuesta electroquímica del sistema. También es importante estudiar cómo afectan las condiciones electroquímicas (ensayos bajo control potencioestático) a las propiedades tribológicas del sistema.

Por todo lo anterior en el presente apartado se exponen los resultados de las diferentes técnicas electroquímicas, medida del potencial a circuito abierto, curvas de polarización potenciodinámicas y ensayos potencioestáticos, ensayos de tribocorrosión que nos permitan analizar los procesos de corrosión-desgaste que sufren los diferentes tipos de aceros en sus diferentes estados de conformado y en dos medios de ensayo diferentes.

Se conoce que la agresividad de un medio depende de la naturaleza, concentración de agentes oxidantes, PH, temperatura, presencia de partículas de fase sólida en la zona de contacto, etc y lógicamente afecta al comportamiento tribocorrosivo. De todos esos factores uno de los más decisivos es el PH, se sabe que la velocidad de desgaste depende sustancialmente de este factor. En general, la velocidad de desgaste es máxima en medios ácidos. El medio seleccionado será un medio neutro de composición similar por su contenido en sales a un medio fisiológico. [66]

8.6.1. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP).

8.6.1.1. Curvas de potencial a circuito abierto.

A continuación se exponen los resultados del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto en medio fisiológico (PBS). Durante 7400s se ha registrado el potencial de corrosión a la vez que el tribómetro suministra los datos del coeficiente de fricción para los diferentes materiales de estudio en sus dos condiciones de tratamiento. Esto es, sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento rápido en agua, estado de temple, y sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento lento en el horno y a continuación tratamiento de postsinterizado, estado de solubilizado. Posteriormente se ha calculado la pérdida en peso y el volumen desgastado que han registrado las muestras durante el ensayo.

Analizamos en primer término el registro de potencial durante las tres fases del ensayo, sin carga-con carga-sin carga.

Acero de referencia 316

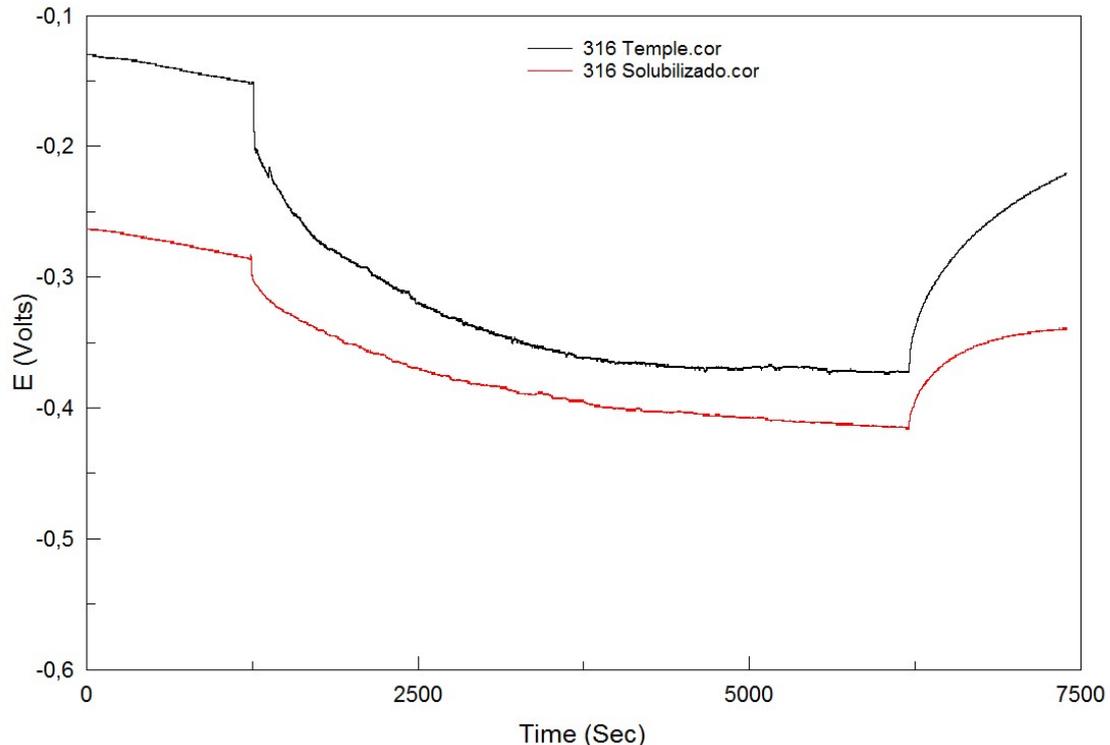


Ilustración 8.68: Registro del potencial a circuito abierto para el acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica se muestra la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de concluir el deslizamiento frente a la bola de alúmina del acero 316L sometido en un caso a un tratamiento de temple y en el otro a un tratamiento de solubilizado para observar la diferencia de comportamiento existente.

Los dos aceros muestran el típico comportamiento tribocorrosivo en lo que respecta al registro del potencial a circuito abierto. Antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico del material en su estado pasivo, debido al carácter protector que le confiere la capa pasiva formada sobre su superficie y por tanto más positivo.

En ambos casos el potencial a circuito abierto experimenta un desplazamiento abrupto en sentido catódico al iniciar el deslizamiento a los 1200s como consecuencia de la rotura total o parcial de la capa pasiva por el efecto mecánico, es casi instantáneo con la aplicación de carga. Este desplazamiento se debe a que el potencial a circuito

abierto de un material en su estado activo es más negativo que el que exhibe en estado pasivo.

Aunque en realidad este valor de potencial registrado durante el deslizamiento debe ser el resultante del acoplamiento galvánico de dos estados superficiales diferentes presentes en el acero. Por un lado, el metal activo que pierde la capa pasiva por efecto del deslizamiento y por otro el material pasivo que no sufre desgaste al estar fuera del surco de deslizamiento. Podemos observar que el deslizamiento es algo más abrupto en el caso del acero en tratamiento de temple, si bien también en condiciones de carga el estado de temple da lugar a un potencial más noble.

Al terminar el deslizamiento a los 6200s, los valores de potencial recuperan en cierta medida los valores registrados antes de aplicar la carga lo que indica que se vuelve a formar la capa pasiva. En el proceso de recuperación se observa que en el acero templado se obtiene un potencial ligeramente más noble que en el acero solubilizado en la etapa final del ensayo.

Puede observarse como el acero en tratamiento de temple tiene un potencial superior al acero en tratamiento de solubilizado a lo largo de todo el ensayo, en buena correlación con los ensayos de corrosión, por lo que puede concluirse que el acero 316L templado tiene un mejor comportamiento por ser más noble que el acero en tratamiento de solubilizado.

Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda

A continuación se muestra el comportamiento del acero libre de níquel con un 8% de manganeso obtenido tras 96 horas de molienda.

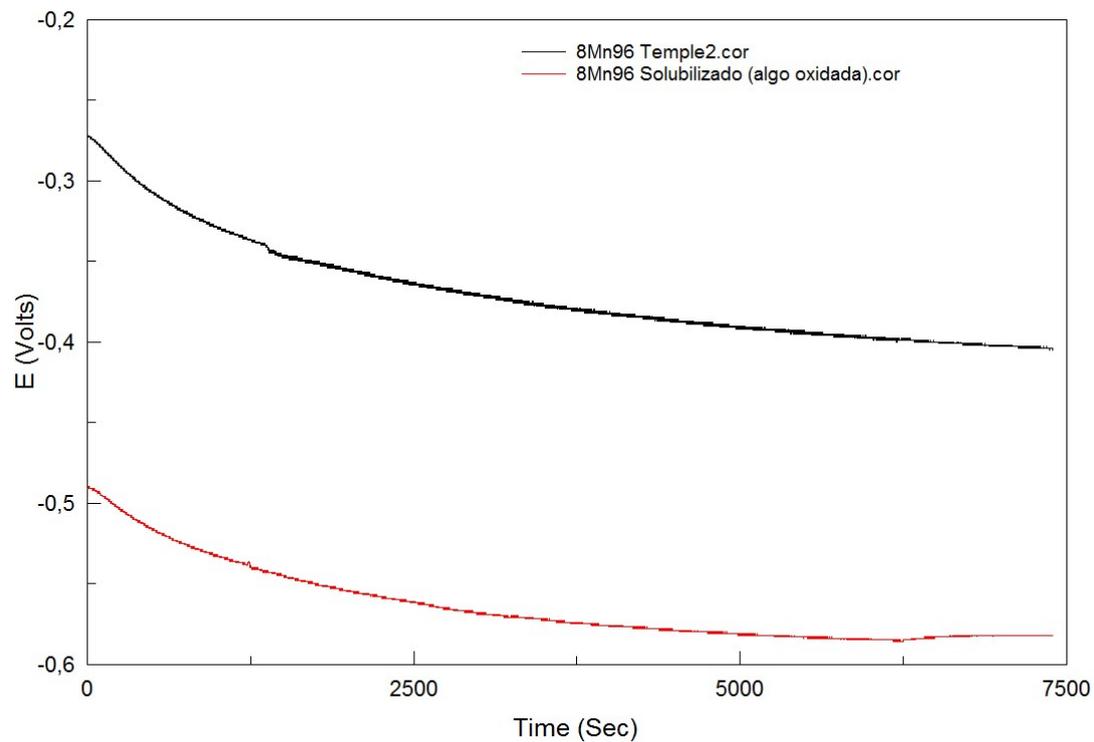


Ilustración 8.69: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica se muestra la evolución de los aceros inoxidables con 0% de Níquel, 8% de Manganeso y 96 horas de molienda con tratamiento de temple y con tratamiento de solubilizado.

Se puede observar como el efecto de la carga se refleja muy levemente en la evolución del potencial a circuito abierto, esto es debido a que los materiales son muy activos y por tanto el efecto sinérgico del desgaste es menos acusado.

La falta de níquel hace que en los dos casos el material no forme una capa pasiva estable y por tanto no se observa una clara pérdida de propiedades en la película pasiva durante el deslizamiento como ocurría en el caso anterior. En este caso el comportamiento es el típico de aceros sin capa pasiva estable en el medio y por tanto durante la fricción, incluso bajo la aplicación de cargas elevadas, el potencial solo cambia algunos milivoltios y no se reflejan los cambios que ocurren en la zona de contacto ya que la eficiencia del acoplamiento galvánico entre el material nuevo de la zona de fricción y las superficies sin desgaste es insignificante.

Puede observarse al igual que en el caso anterior como el acero en tratamiento de temple tiene un potencial superior al acero en tratamiento de solubilizado a lo largo de todo el ensayo por lo que puede concluirse que el acero templado tiene un mejor comportamiento por ser más noble que el acero en tratamiento de solubilizado, como ya hemos observado en los ensayos de corrosión.

A medida que aumenta el tiempo el potencial de ambos va disminuyendo siendo la caída de potencial igual de rápida en el acero templado que en el solubilizado. Como es de esperar, ambos se van volviendo menos nobles por el efecto de la corrosión, ya que la falta de níquel en la capa pasiva hace que esta no sea muy estable.

Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.70 se muestra la evolución de los aceros inoxidable con 0% de Níquel, 4% de Manganeso y 96 horas de molienda con tratamiento de temple y con tratamiento de solubilizado.

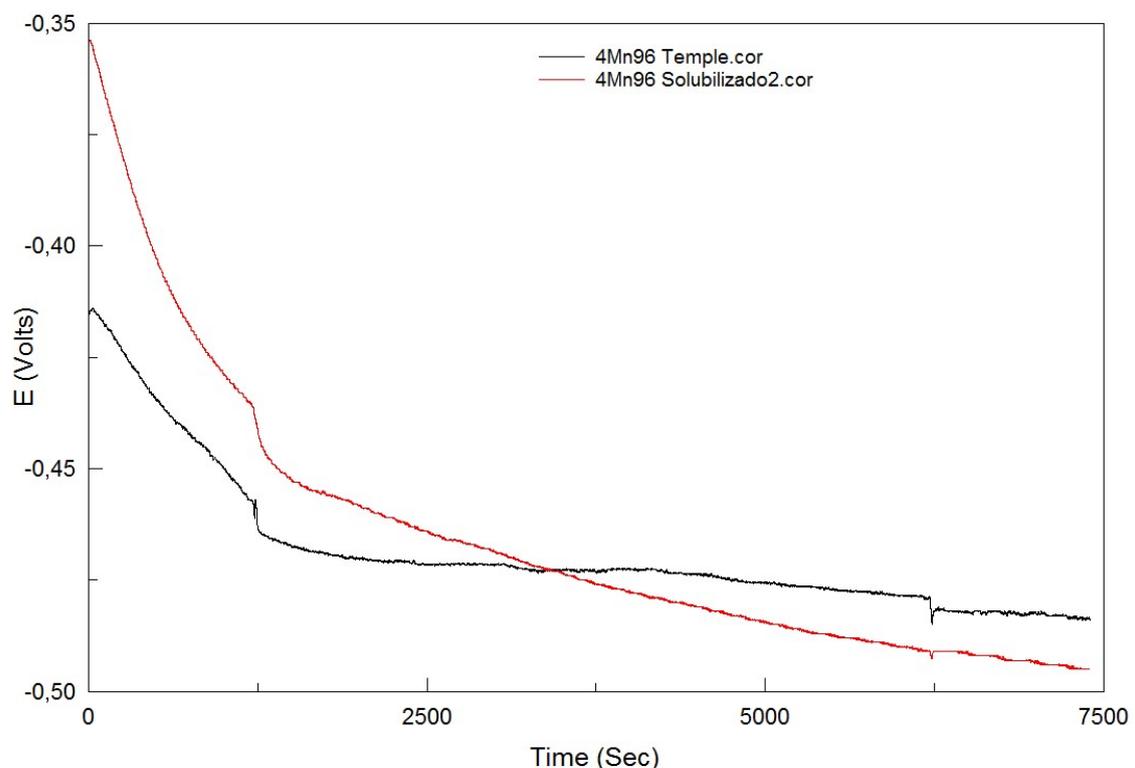


Ilustración 8.70: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En este caso para ambos tratamientos tenemos un comportamiento intermedio entre los dos anteriores, en condiciones de descarga se observa una caída continua que indica que el material se disuelve cuando se inicia el deslizamiento se observa un desplazamiento abrupto hacia potenciales menores, aunque éste es menos acusado que en el acero de referencia y en condiciones de descarga al terminar el deslizamiento se observa una variación mínima del potencial. Esto lo que nos está indicando es que primeramente y previo al deslizamiento el material está tiene una capa pasiva inestable que hace que se disuelva lentamente, cuando comienza el deslizamiento se provoca la rotura parcial de la capa pasiva lo cual se traduce en una bajada de potencial, las diferencias entre el comportamiento del potencial en condiciones de carga y descarga son mínimas lo que indica que el efecto sinérgico del desgaste es menos acusado que en otros materiales por su peor comportamiento anódico.

Con respecto a la diferencia entre los dos estados de tratamiento, los valores de potencial registrados son muy similares en ambos materiales, si bien, puede observarse como el material en estado de solubilizado presenta en la primera parte del ensayo un potencial superior al del acero en estado de temple lo cual resulta llamativo a pesar de que finalmente es el material en estado de temple el que prevalece más noble. Puesto que en los ensayos realizados de corrosión a circuito abierto el material en estado de solubilizado se ha mantenido durante todo el tiempo por debajo del material en estado de temple, este comportamiento ha podido ser debido a que el estado superficial de la probeta en estado de temple al inicio del ensayo era peor que en el estado de solubilizado, comportándose de manera menos noble primeramente, pero a medida que ha transcurrido el ensayo el efecto de la corrosión ha ido acelerándose en el acero solubilizado provocando una caída de potencial hasta unos valores menores que en el acero templado, siendo finalmente el acero en estado de temple el que mejor comportamiento tiene, como también se ha observado en los ensayos de corrosión a circuito abierto.

Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.71 se muestra la evolución de los aceros inoxidables con 0% de Níquel, 0% de Manganeso y 96 horas de molienda con tratamiento de temple y con tratamiento de solubilizado.

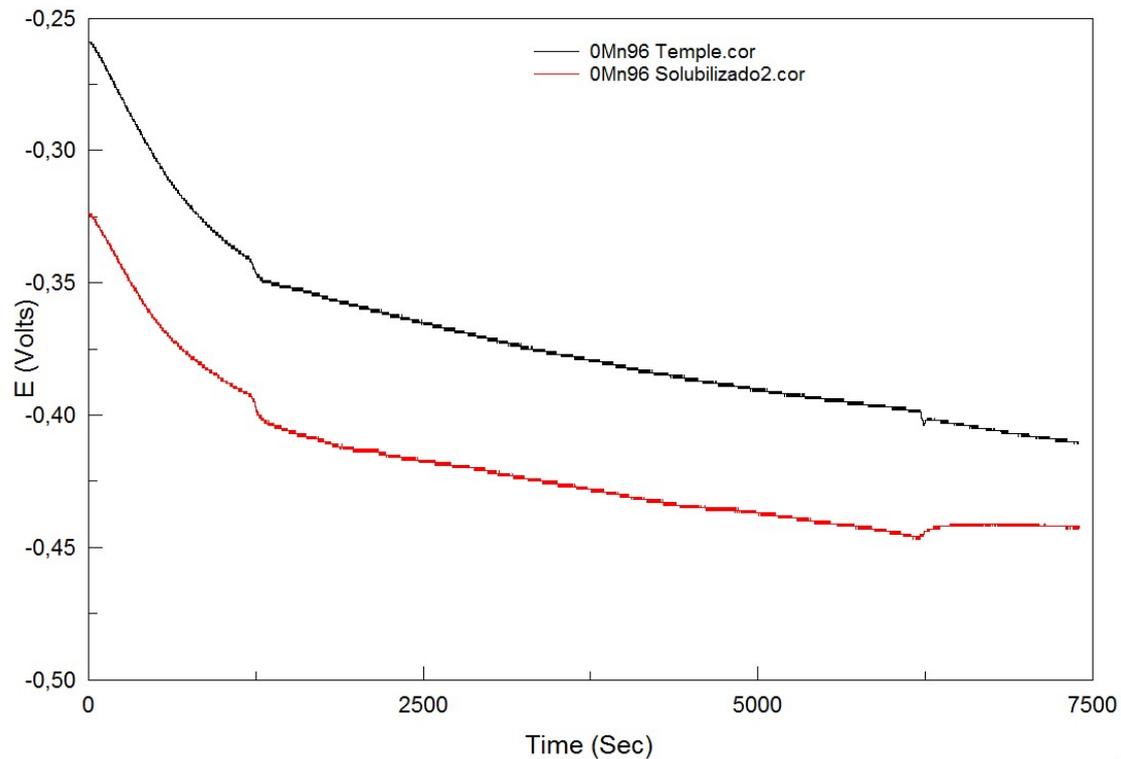


Ilustración 8.71: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En este caso el comportamiento del acero en ambos estados es similar al observado en el caso anterior. Durante el primer tramo del ensayo sin carga, el potencial disminuye lo que indica que la falta de níquel hace que la capa pasiva no sea estable como en los dos casos anteriores. Cuando se inicia el deslizamiento se observa un desplazamiento abrupto hacia potenciales menores, sin embargo, al terminar el deslizamiento se observa una variación mínima del potencial, hay una ligera recuperación, pero después el potencial sigue disminuyendo. Esto lo que nos está indicando es que primeramente y previo al deslizamiento el material está pasivado, pero con una capa pasiva no estable y cuando comienza el deslizamiento se provoca la rotura parcial de la capa pasiva lo cual se traduce en una bajada de potencial, durante la fricción la disolución continua y finalmente tras eliminar la carga continua la disolución para el material templado mientras que en el solubilizado hay una muy ligera recuperación. Como en casos anteriores el efecto negativo del desgaste es menos evidente que en el acero de referencia ya que la tasa de corrosión es mayor.

Por otro lado, el acero en estado de solubilizado presenta un comportamiento algo más parecido al del acero de referencia. El potencial a circuito abierto experimenta un desplazamiento abrupto en sentido catódico al iniciar el deslizamiento como consecuencia de la rotura total o parcial de la capa pasiva por el efecto mecánico y al terminar el deslizamiento los valores de potencial recuperan en cierta medida los valores registrados antes de aplicar la carga debido a que se vuelve a formar la capa pasiva, aunque los valores son menores que antes de aplicar la carga.

Puede observarse cómo el acero en tratamiento de temple tiene un potencial superior al acero en tratamiento de solubilizado a lo largo de todo el ensayo además de poder regenerar su capa pasiva aun con el efecto de la fricción, por lo que puede concluirse que el acero templado tiene un mejor comportamiento por ser más noble que el acero en tratamiento de solubilizado como se ha observado en el resto de aleaciones.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

En la ilustración 8.72 podemos observar cómo el acero de referencia 316 es el más noble de todos presentando un potencial de corrosión superior durante todo el ensayo. Esto es de esperar debido a la presencia de aleantes como níquel y molibdeno que mejoran las características de la capa pasiva. Pero cabe destacar un aspecto, y es que durante el tiempo que actúa la fricción su potencial sufre la mayor caída de todos llegando incluso a valores próximos a los de las muestras de acero con 0% y 4% de manganeso. Esto indica que el desgaste tiene un efecto negativo mucho más evidente que para las muestras obtenidas por aleación mecánica, esto indicaría una mayor susceptibilidad del acero AISI 316L al fenómeno de tribocorrosión.

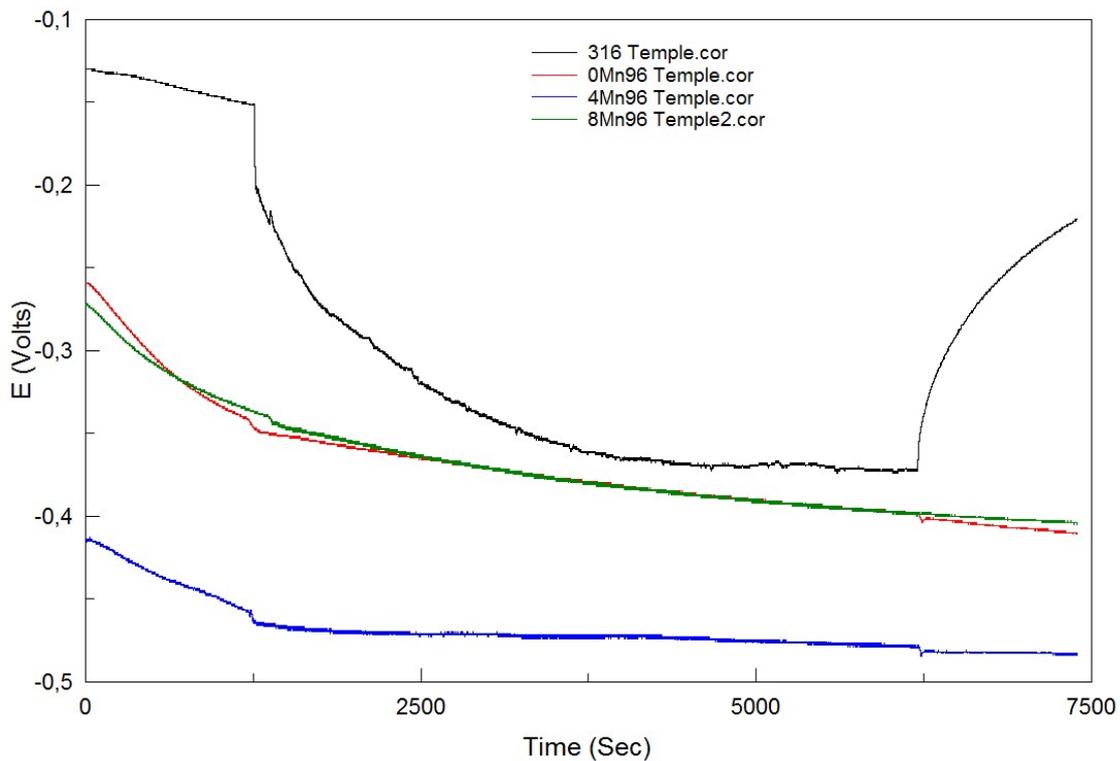


Ilustración 8.72: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de temple.

Del resto de muestras, todas ellas obtenidas por aleación mecánica, destacamos que las que presentan un potencial de corrosión más noble y muy similar en ambas durante todo el ensayo, son el acero con un 0% de Níquel, 0% de Manganeso y 96 horas de molienda y el acero con un 0% de Níquel, 8% de Manganeso y 96 horas de molienda. Como se acaba de comentar durante el tiempo de actuación de la fricción sus potenciales no son mucho menos nobles que la del acero AISI 316L lo cual resulta bastante interesante de cara a utilizarlas como biomateriales pues una prótesis alojada en el cuerpo, estaría sometida a unas acciones más próximas del fenómeno de tribocorrosión que al de corrosión.

La muestra de acero con un 0% de Níquel, 4% de Manganeso y 96 horas de molienda tiene un potencial claramente más bajo a lo largo de todo el ensayo, lo que en principio indica un peor comportamiento frente a los procesos combinados de corrosión y desgaste.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado

En la ilustración 8.73, se puede observar nuevamente como el acero de referencia 316 es el más noble de todos presentando un potencial de corrosión superior durante todo el ensayo. De nuevo durante el tiempo que actúa la fricción su potencial sufre la mayor caída de todos llegando incluso a valores próximos a los de la muestra de acero con 0% de Níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda. Esto indica que también en el material solubilizado el efecto del desgaste en el acero AISI 316L es más evidente.

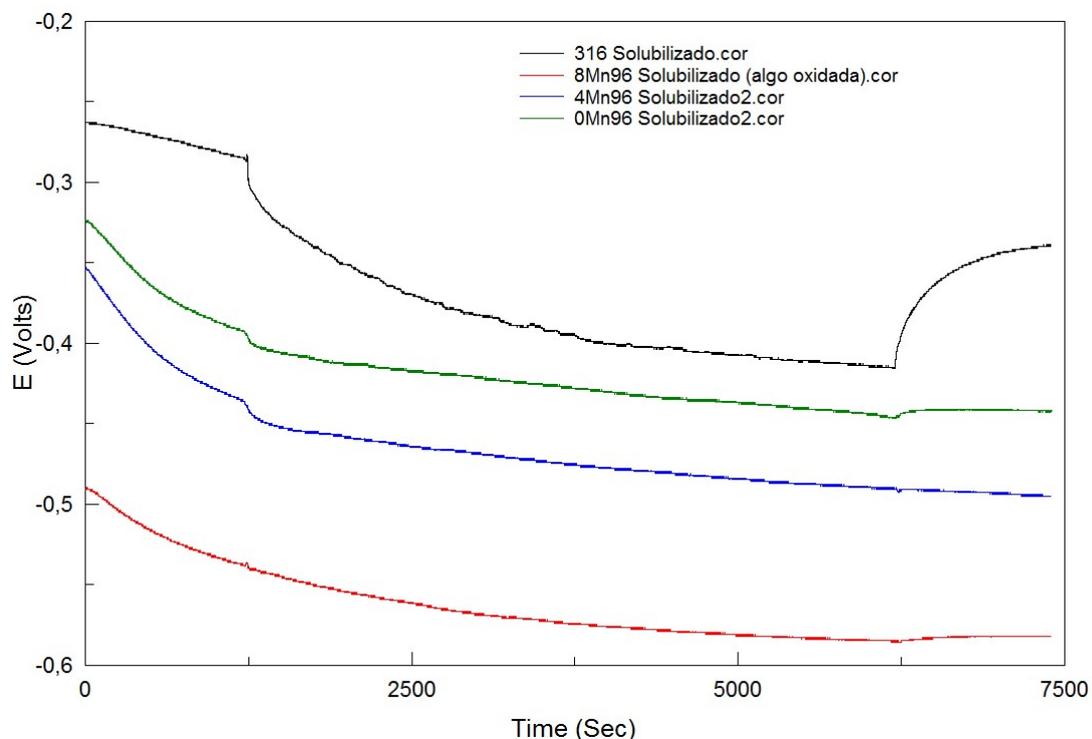


Ilustración 8.73: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de solubilizado.

En este caso es la muestra de 0% de Níquel, 0% de Manganeso y 96 horas de molienda la que presenta el comportamiento más noble de todas las obtenidas por aleación mecánica a lo largo de todo el ensayo. Después le sigue la muestra de 0% de Níquel, 4% de Manganeso y 96 horas de molienda y por último la de 0% de Níquel, 8% de Manganeso y 96 horas de molienda.



Conclusión

Por tanto y como conclusión puede decirse que los aceros tienen potenciales de corrosión más nobles en estado de temple que en estado de solubilizado también cuando combinamos procesos de corrosión y desgaste. Dentro de las muestras obtenidas por aleación mecánica que se han comparado con el acero de referencia 316, todas tienen potenciales menos nobles por la ausencia de níquel y molibdeno en la capa pasiva, aunque durante el tiempo que actúa la fricción esa diferencia se reduce considerablemente, lo que indica que el efecto sinérgico de corrosión y desgaste es muy importante. Con respecto al efecto del manganeso, el ensayo de circuito abierto nos ha demostrado que las composiciones con bajo contenido de manganeso parecen tener un comportamiento más noble que las que poseen contenidos en manganeso mayores, lo que resulta interesante de cara a la utilización de estos aceros como biomateriales donde la eliminación del manganeso no parece ser un problema.

A continuación, se analizan el resto de parámetros registrados durante el ensayo, esto es: coeficiente de fricción y tasa de desgaste.

8.6.1.2. Curvas del coeficiente de fricción.

Acero de referencia 316

La ilustración 8.74 nos muestra la evolución del coeficiente de fricción durante el ensayo a circuito abierto para el acero de referencia acero inoxidable austenítico AISI 316L en los dos tipos de tratamiento, temple y solubilizado.

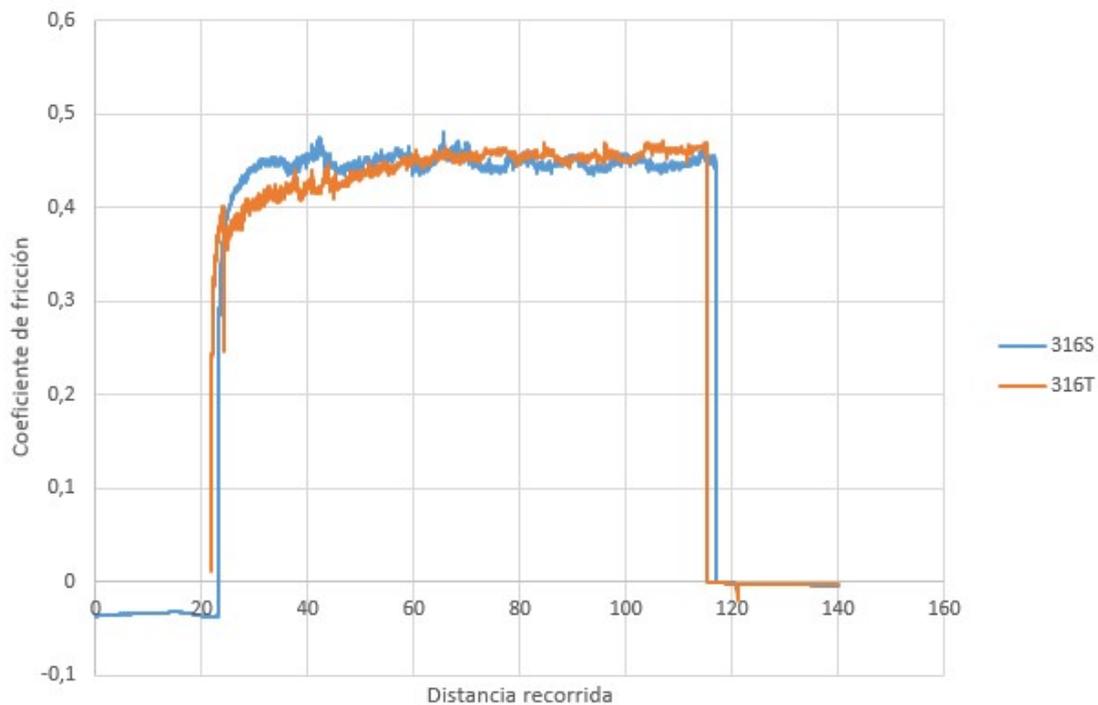


Ilustración 8.74: Registro del coeficiente de fricción para el acero AISI 316-L en estado de temple (naranja) y en estado de solubilizado (azul).

Al iniciar el ensayo el valor del coeficiente de fricción no tiene validez porque el brazo no está ejerciendo ninguna fuerza. Es a partir de los 22m aproximadamente cuando se baja el brazo y se empiezan a generar unos valores del coeficiente de fricción. Se observa que ambos poseen un coeficiente de fricción muy similar y prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo, con un valor medio de 0,45, tan sólo se observa un ligero aumento en la muestra de temple.

Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda

En la gráfica se puede observar cómo el acero de 8% de manganeso en estado de solubilizado tiene un coeficiente de fricción menor que el acero de referencia a lo largo de todo el ensayo, en torno a 0,37.

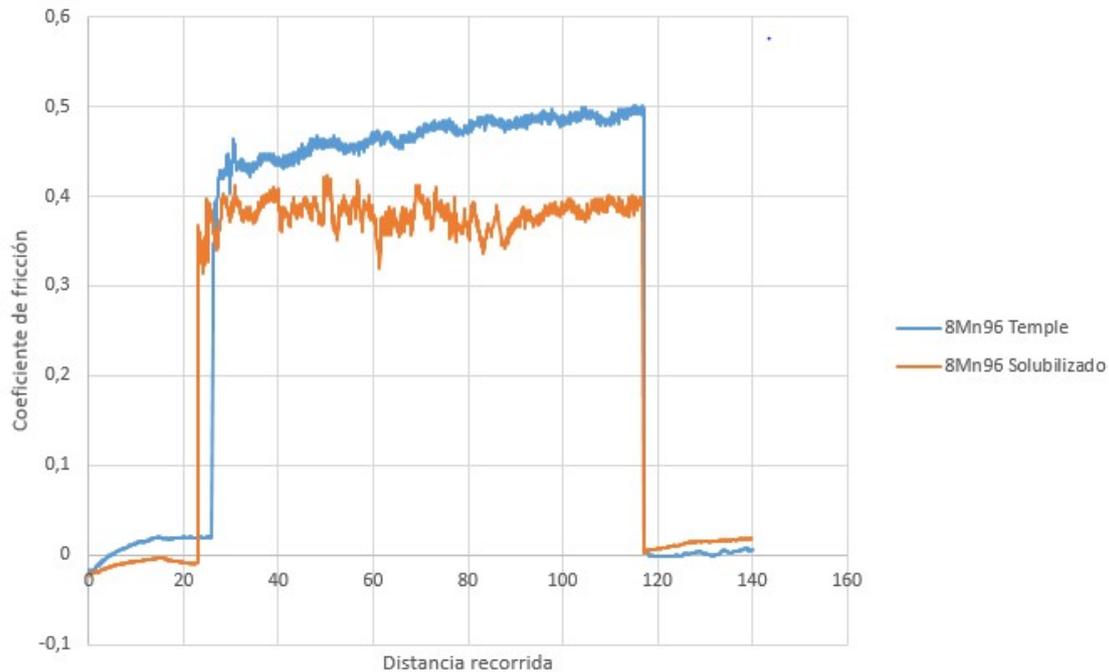


Ilustración 8.75: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

El coeficiente de fricción del acero de 8% de manganeso en estado de temple tiende a aumentar durante el ensayo como ya ocurría en el acero de referencia, en el caso del solubilizado los valores de coeficiente de fricción son menores. Esto indicaría que con respecto a la resistencia a fricción el tratamiento de solubilizado es ligeramente mejor que el de temple.

Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.76 se puede observar cómo el acero de 4% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción prácticamente igual a lo largo de todo el ensayo al del acero de 4% de manganeso en estado de solubilizado. En ambos tiende

a aumentar, hasta que se estabilizan en un valor en torno a 0,55 para el acero templado y 0,58 para el acero solubilizado.

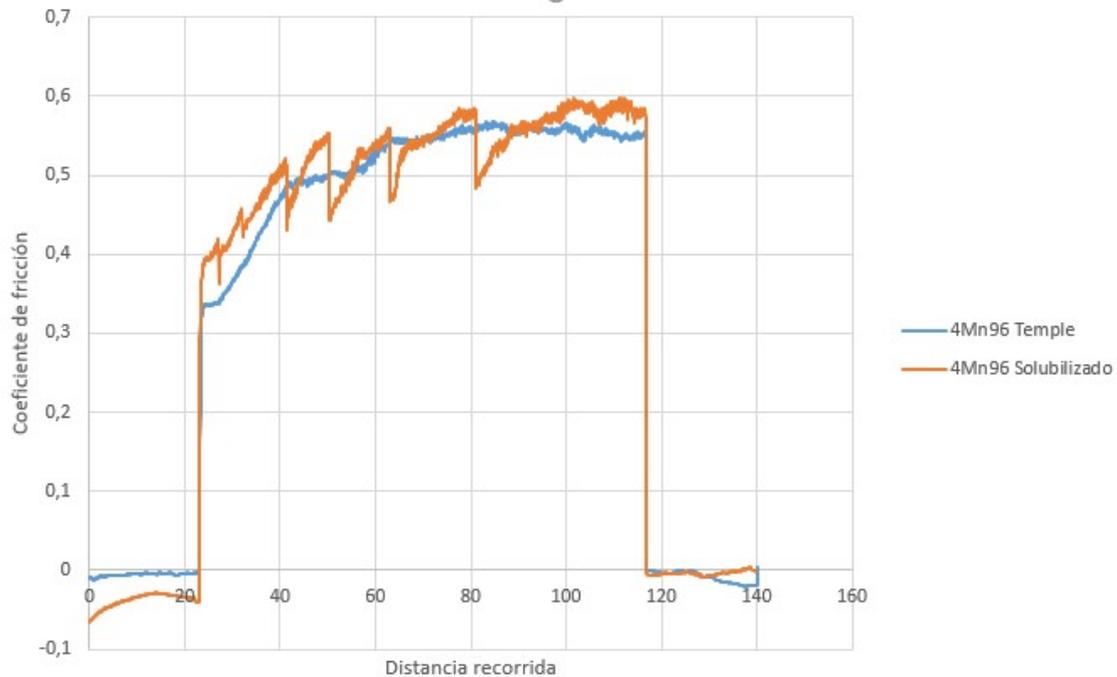


Ilustración 8.76: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Los valores del coeficiente de fricción son notablemente más altos que en el resto lo que en principio sugiere una menor resistencia a la fricción.

Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.77 se puede observar cómo el acero de 0% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción menor y más estable a lo largo de todo el ensayo. El coeficiente de fricción de ambos aceros tiende a aumentar a medida que avanza el ensayo hasta que se estabilizan en un valor para el acero de 0% de manganeso en estado de temple en torno a 0,33 y en torno a un valor de 0,55 para el acero de 0% de manganeso en estado de solubilizado.

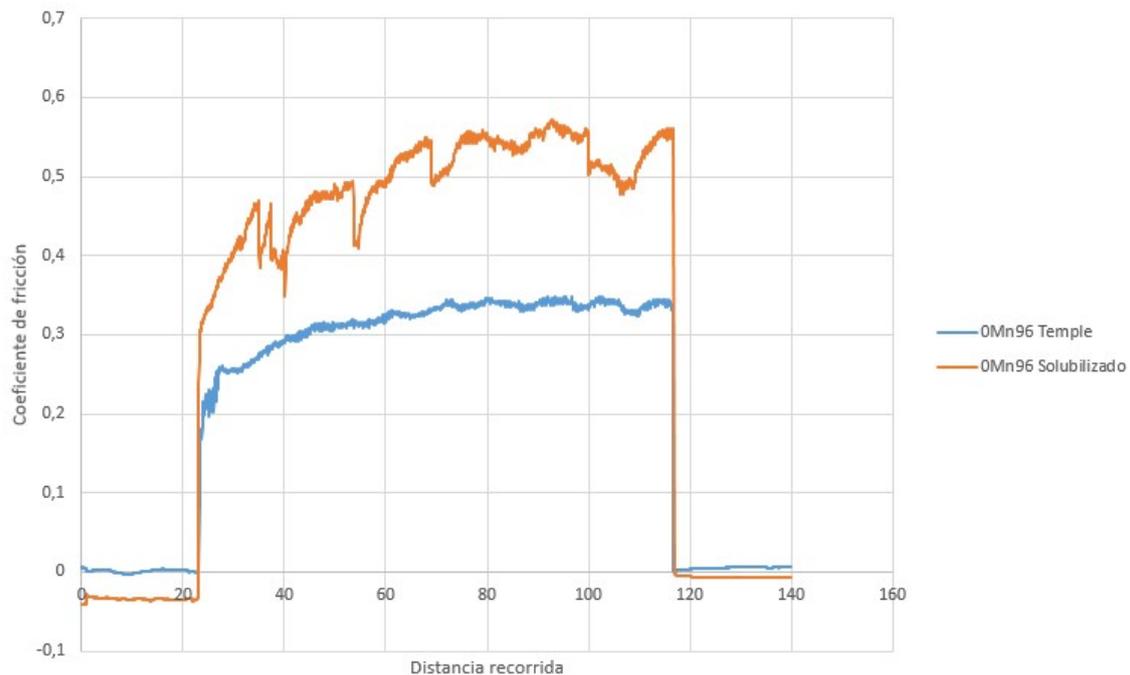


Ilustración 8.77: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Para esta composición las diferencias entre temple y solubilizado son más acusadas que en casos anteriores. Para esta aleación en estado de temple es para la que se obtiene el coeficiente de fricción más bajo lo que pone de manifiesto un mejor comportamiento frente a la fricción.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

A la vista de la comparativa de todas las curvas en estado de temple, ilustración 8.78, se puede observar que acero con 4% de manganeso es la que tiene un coeficiente de fricción más elevado, seguido de los aceros con 8% de manganeso y AISI 316 que tienen unos valores similares, y por último el acero con 0% de manganeso que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser el acero con libre de níquel y libre de manganeso el que mejor se comporta en lo que se refiere a fricción en el medio de ensayo.

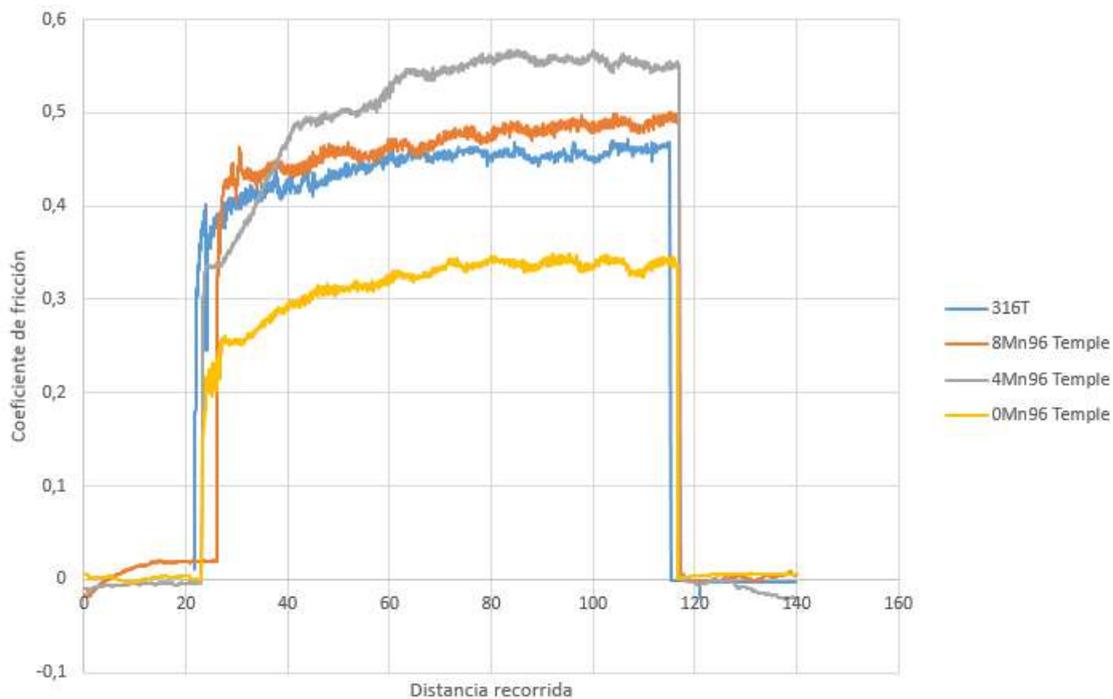


Ilustración 8.78: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de temple.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado

A la vista de la comparativa de todas las curvas en estado de solubilizado se puede observar que acero con 4% de manganeso es la que tiene un coeficiente de fricción más elevado, seguido del acero con 0% de manganeso, después el acero AISI 316 y por último el acero con 8% de manganeso que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser el acero con 4% de manganeso vuelve a ser el que presenta peor comportamiento frente a la fricción en condiciones de lubricación, entre el resto las diferencias son escasas y es la muestra con 8% de níquel la que claramente en este caso tiene menor coeficiente de fricción.

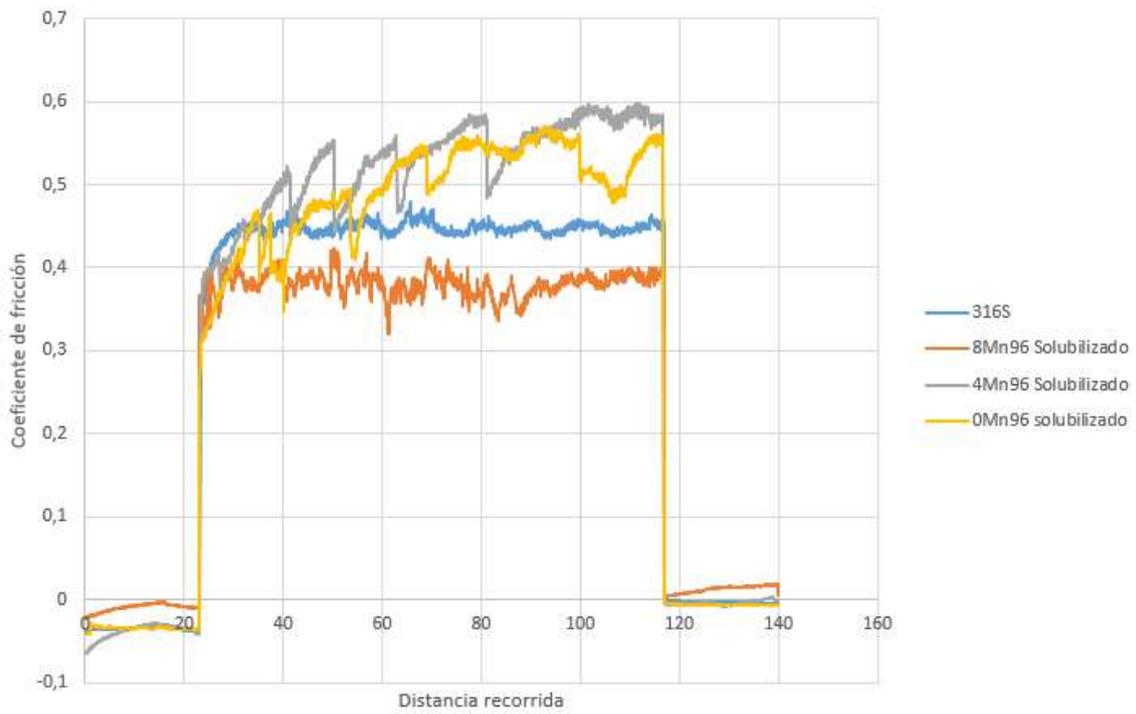


Ilustración 8.79: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de solubilizado.

8.6.1.3. Pérdida en peso.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado el peso (en gramos) que ha perdido cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto. Dicha pérdida de peso como ya ha sido detallado en el procedimiento experimental se ha obtenido mediante la diferencia de pesos de las probetas antes y después de dicho ensayo.

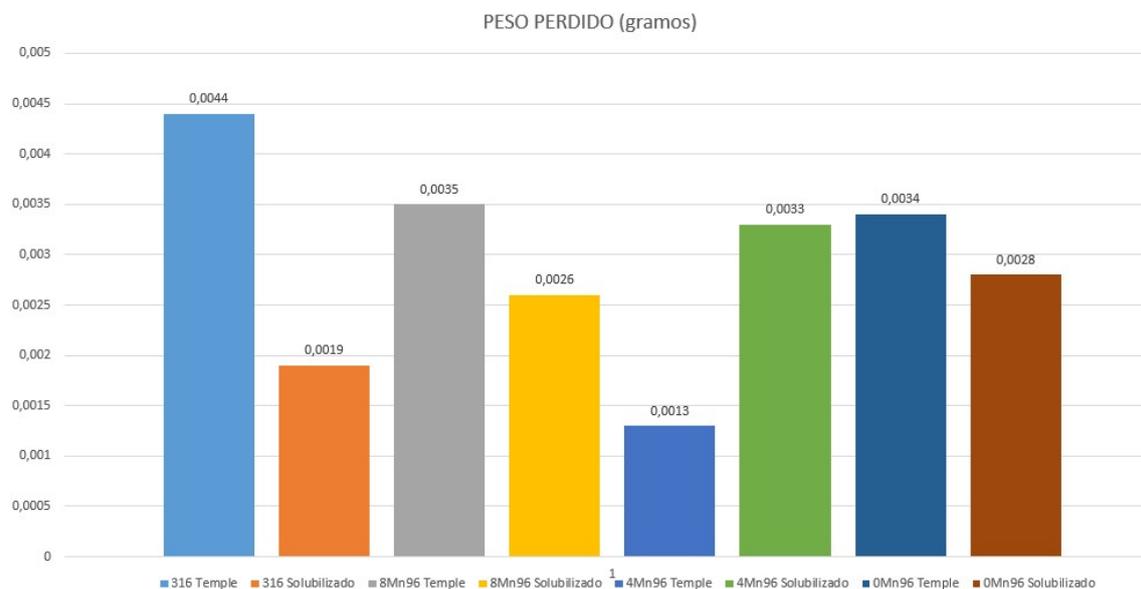


Ilustración 8.80: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto.

A la vista de la comparativa de los datos se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han perdido más peso que las mismas muestras en estado solubilizado excepto para el acero con 4% de manganeso que ha perdido más peso en estado de solubilizado que en estado de temple.

La muestra que más peso ha perdido es la del acero de referencia AISI 316L en su estado de temple, lo cual pone de manifiesto lo comprometido que se ve su comportamiento cuando estamos en presencia de un fenómeno de corrosión y desgaste simultáneamente a la vez que se pone de manifiesto el buen comportamiento frente al desgaste de las muestras obtenidas por aleación mecánica.

8.6.1.4. Volumen desgastado.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado el volumen (en mm^3) que ha sido desgastado para cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto. El volumen desgastado como ya fue detallado en el desarrollo experimental se ha obtenido a través de unas relaciones matemáticas donde se calcula el volumen de la huella generada por la bola del tribómetro en la probeta a partir de los valores del diámetro de dicha bola, la anchura media de la huella medida con el microscopio y el radio de la huella generada.

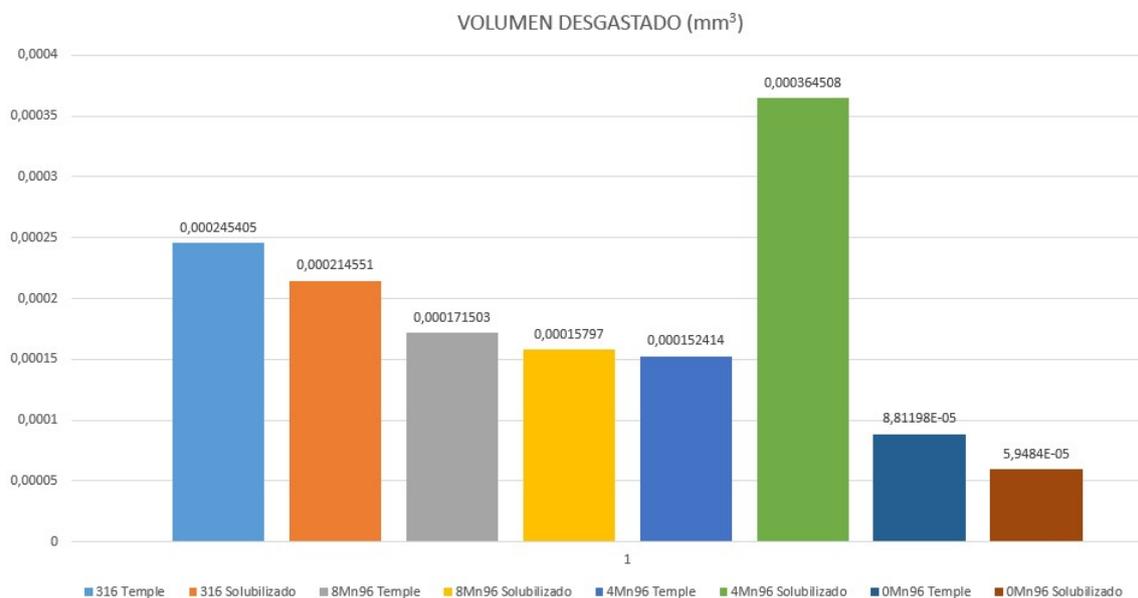


Ilustración 8.81: Volumen desgastado en mm^3 por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto.

Se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han experimentado un mayor volumen de desgaste que las mismas muestras en estado solubilizado excepto para el acero con 4% de manganeso en el que la variación de volumen ha sido máxima en estado de solubilizado, lo cual es coherente con los datos de la pérdida de peso anteriores, por tanto podemos concluir que esta es la muestra que muestra menor resistencia al desgaste.

También resulta destacable el alto valor de volumen de desgaste del acero AISI 316L en estado de temple lo cual, coincide con la gran pérdida de peso que se ha sido

registrada anteriormente, a pesar de ser el material que conserva un potencial electroquímico más noble en condiciones de carga y descarga. Finalmente los resultados ponen de manifiesto el buen comportamiento de los aceros obtenidos por aleación mecánica libres de níquel y de manganeso que son los que muestran huellas de desgaste claramente menores.

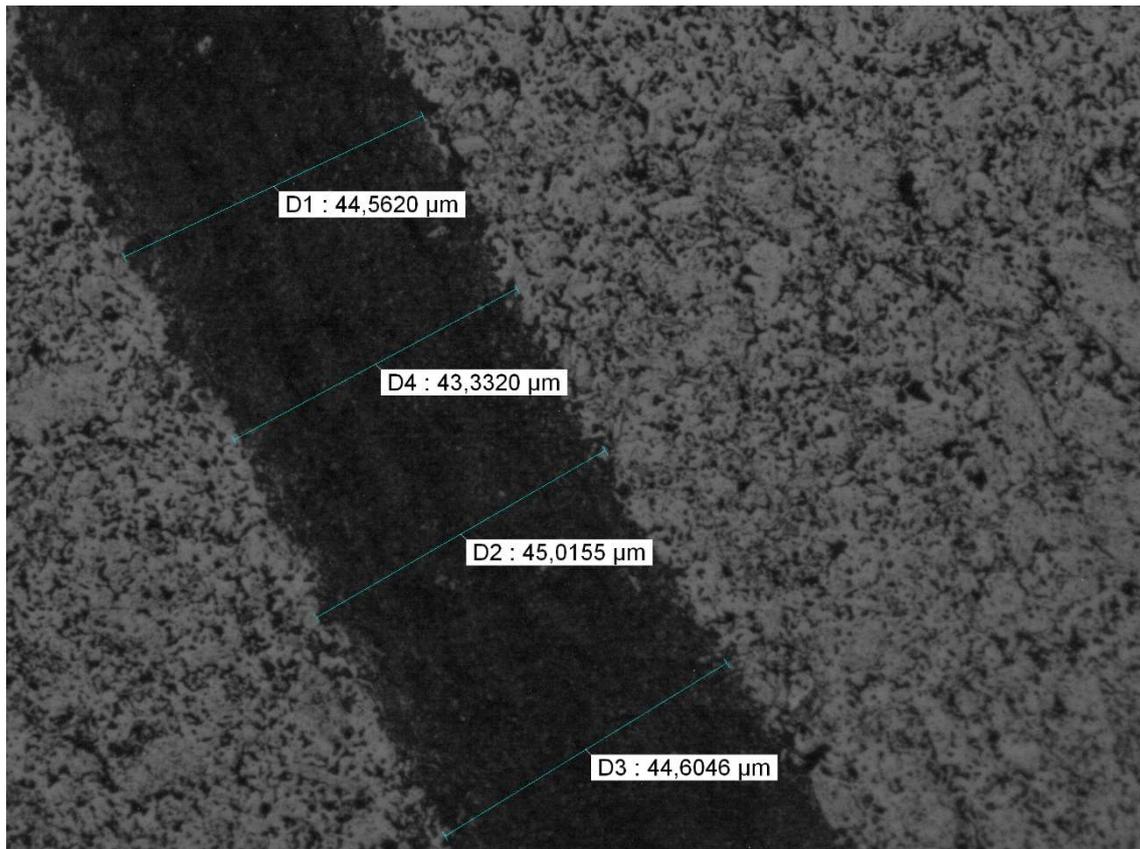


Ilustración 8.82: medidas tomadas sobre la huella dejada por el tribómetro para calcular el volumen que ha sido desgastado en la probeta de acero de 0% de manganeso, 96 horas de molienda en estado de temple.

8.6.2. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A POTENCIAL CONSTANTE DE 0V (PC).

A continuación se exponen los resultados del ensayo de tribocorrosión a potencial constante de 0V en medio fisiológico (PBS). La metodología de ensayo es similar a la realizada en circuito abierto, con la única diferencia de que durante todo el ensayo con y sin carga el material se encuentra a un potencial constante de 0V impuesto por el potencióstato y se registra la densidad de corriente. Durante 7400s se ha registrado la intensidad de corriente en función del tiempo a la vez que el tribómetro suministra los datos del coeficiente de fricción para los diferentes materiales de estudio

en sus dos condiciones de tratamiento. Esto es, sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento rápido en agua, estado de temple, y sinterización en atmósfera de nitrógeno seguida de enfriamiento lento en el horno y a continuación tratamiento de postsinterizado, estado de solubilizado.

La densidad de corriente anódica registrada durante el ensayo es de acuerdo con la Ley de Faraday una medida de la pérdida volumétrica equivalente debida a los procesos electroquímicos directamente relacionados con la susceptibilidad a la corrosión del material.

Posteriormente se ha calculado la pérdida en peso y el volumen desgastado que han registrado las muestras durante el ensayo como medida de la resistencia al desgaste.

8.6.2.1. Curvas de potencial a 0V.

Acero de referencia 316

En la ilustración 8.83 se muestra la evolución de la intensidad de corriente cuando se aplica un potencial constante de 0V antes, durante y después de concluir el deslizamiento frente a la bola de alúmina del acero AISI 316L sometido en un caso a un tratamiento de temple y en el otro a un tratamiento de solubilizado para observar la diferencia de comportamiento existente entre ambos estados de tratamiento.

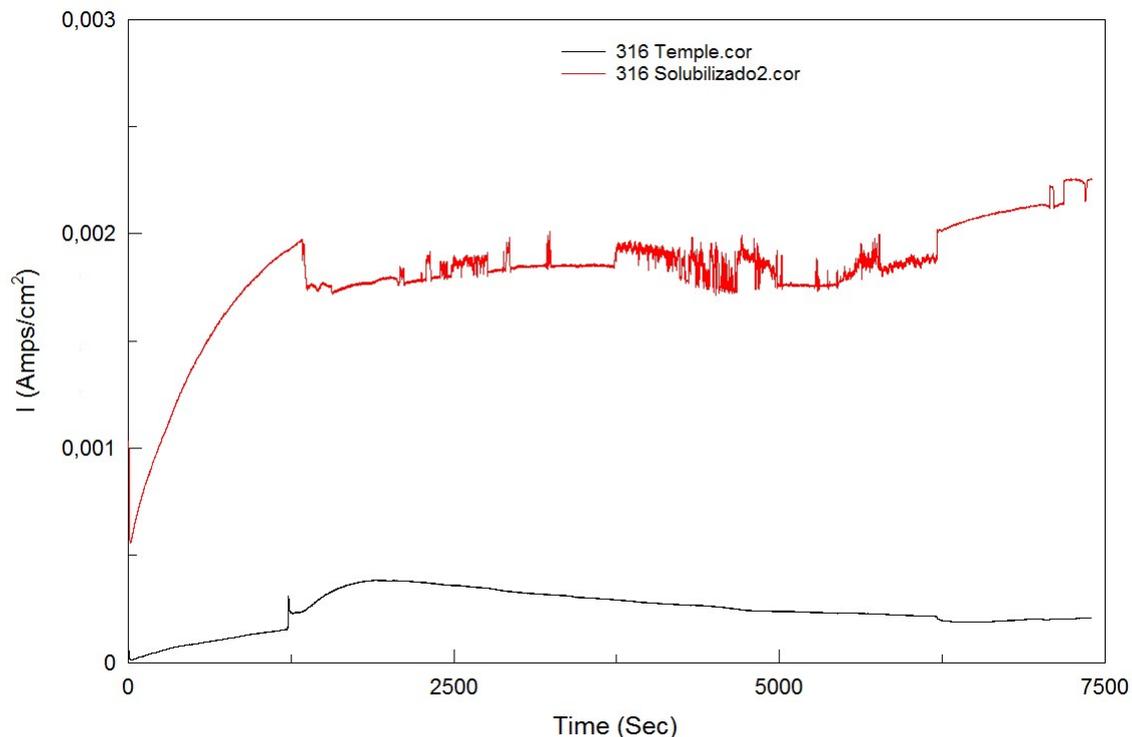


Ilustración 8.83: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para el acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

El acero en tratamiento de temple posee unos valores de intensidad de corriente considerablemente menores a lo largo de todo el ensayo que el acero en tratamiento de solubilizado lo que significa que la influencia sobre él de la corrosión es menor por lo que se puede afirmar que tiene un mejor comportamiento.

Para ambos aceros en condiciones de descarga se observa un crecimiento de la densidad de corriente con el tiempo lo que es indicativo de que a este potencial el acero se encuentra en estado activo. Se observa que el incremento de densidad de corriente en condiciones de descarga es mucho más intenso en estado de solubilizado lo que una vez más nos indica que el estado de temple es recomendable desde el punto de vista de la susceptibilidad a la corrosión en medios biológicos. Por lo que respecta al efecto de la carga en el acero en tratamiento de temple se observa al iniciar el deslizamiento un ligero incremento de la corriente como consecuencia de la rotura o eliminación parcial de la capa pasiva superficial por efecto de la carga mecánica que expone la superficie metálica a la disolución del medio. A medida que avanza el ensayo la densidad de corriente va disminuyendo y al retirar la carga se aprecia una ligera caída de la intensidad de corriente lo cual es debido a que la capa pasiva del acero tiende a regenerarse en cierta medida.

En cambio, en el acero en tratamiento de solubilizado se observa cómo durante el primer tramo del ensayo sin carga, la intensidad de corriente aumenta de manera rápida lo que indica que el material se está disolviendo debido a la ausencia de la formación de una capa pasiva que lo proteja. Al iniciarse el deslizamiento el material continúa disolviéndose, aunque se observa una ligera caída de la intensidad de corriente que es causada por las partículas desprendidas procedentes de la fricción entre superficies. Dichas partículas se acumulan sobre la zona de desgaste donde además de actuar en cierta manera como aislantes, tapan los poros del material reduciendo la zona efectiva de desgaste.

Al finalizar el deslizamiento estas partículas procedentes de la fricción se remueven de la zona de desgaste desprotegiéndola en parte, por lo que se observa un ligero aumento en la intensidad de corriente, continuándose disolviendo el material. Tras retirar la carga el material sigue experimentando un crecimiento de intensidad que indica que, en todo caso, con y sin desgaste, el material está activo.

Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.84 se recoge la evolución de la densidad de corriente para el acero obtenido por aleación mecánica libre de níquel y con un 8% de Mn. Se puede apreciar que el acero en tratamiento de temple posee unos valores de intensidad de corriente considerablemente menores a lo largo de todo el ensayo que el acero en tratamiento de solubilizado lo que significa que al igual que ocurría para el acero de referencia el acero templado tiene un mejor comportamiento frente a la corrosión en medios biológicos.

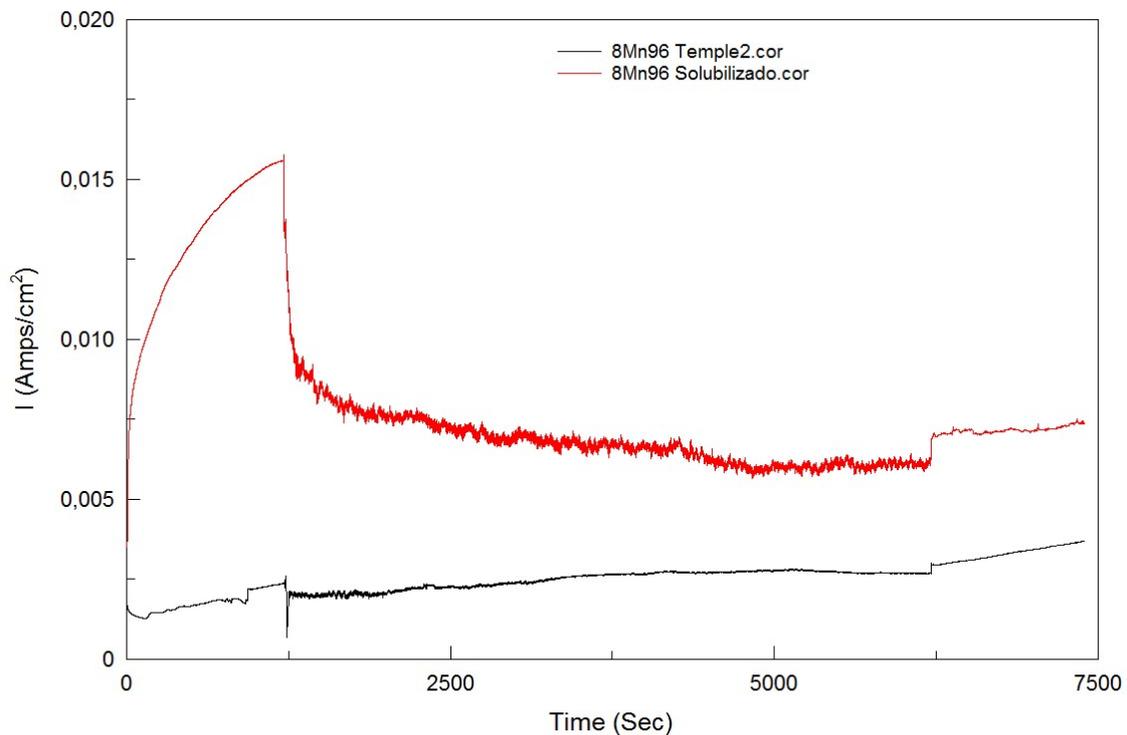


Ilustración 8.84: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

El comportamiento en condiciones de carga y descarga del acero para ambos estados de tratamiento es semejante al que se ha comentado para el acero AISI 316L. Ambos experimentan un incremento de densidad de corriente con el tiempo por lo que son incapaces de formar una capa pasiva que los proteja del medio corrosivo comportándose de una manera activa a lo largo de todo el ensayo, aunque es el material solubilizado el que experimenta un aumento mucho más notable. Durante el deslizamiento se observa una ligera caída de la intensidad de corriente (más acusada en el acero solubilizado) que podría ser debido a una disminución del grado de porosidad a consecuencia de las partículas desprendidas como producto de la fricción entre superficies que se acumulan en la zona de desgaste generando un cierto aislamiento de la superficie que desaparece al finalizar el deslizamiento, con lo que se observa un nuevo incremento de la densidad de corriente en el tramo final del ensayo.

Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

Las curvas de intensidades de corriente registradas para el acero obtenido por aleación mecánica libre de níquel y con un 4% de manganeso tienen un comportamiento

similar al de casos anteriores. Se puede apreciar como nuevamente el acero en tratamiento de temple posee unos valores de intensidad de corriente considerablemente menores a lo largo de todo el ensayo que el acero en tratamiento de solubilizado lo que significa que la susceptibilidad a la corrosión en el medio es menor.

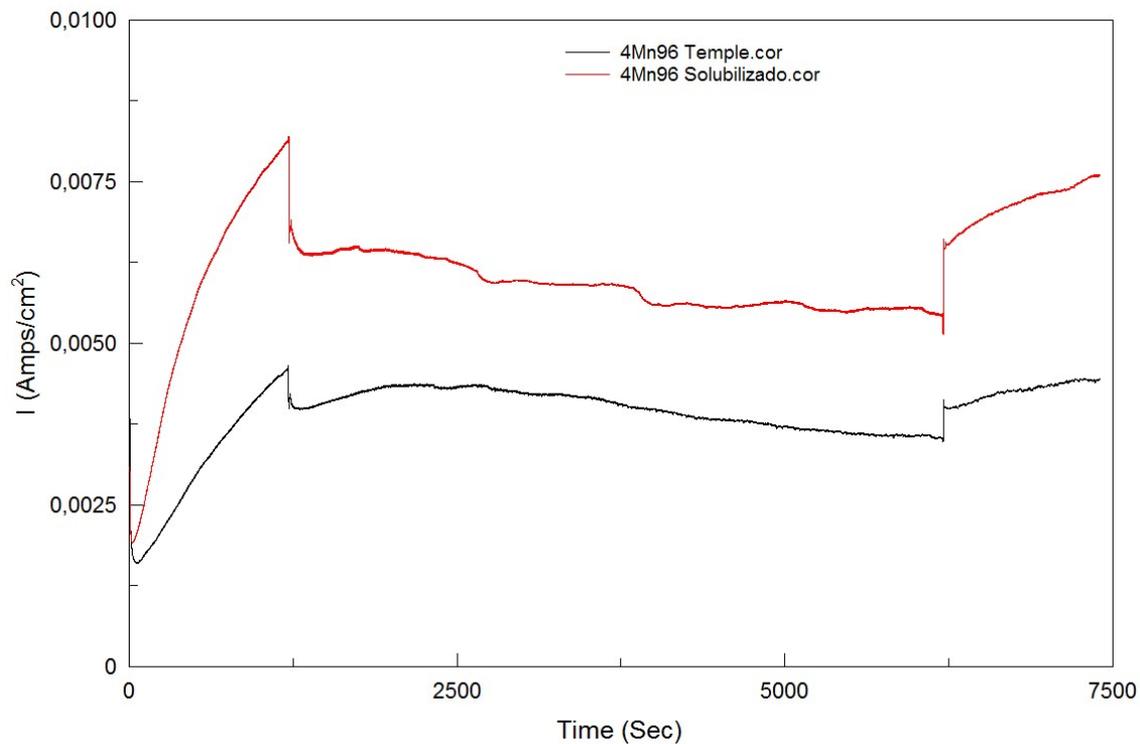


Ilustración 8.85: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

El comportamiento de ambos aceros es semejante al que se ha comentado en el caso anterior. Durante el primer tramo del ensayo sin carga se observa un aumento acusado de la intensidad de corriente lo que indica que los materiales se están disolviendo, al estar fuera de su zona anódica-pasiva son incapaces de formar una capa pasiva que los proteja del medio corrosivo comportándose de una manera activa a lo largo de todo el ensayo. Se observa de nuevo el efecto beneficioso de la aplicación del deslizamiento, que como en casos anteriores podemos asociar a la disminución de la porosidad gracias a las partículas de detritus que se insertan en la superficie de desgaste durante la etapa de deslizamiento.

Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

Finalmente, para el acero libre de níquel y manganeso se observa que al igual que en los casos anteriores es el acero en tratamiento de temple quien posee unos valores de intensidad de corriente considerablemente menores a lo largo de todo el ensayo que el acero en tratamiento de solubilizado por lo que se comporta de una manera más noble.

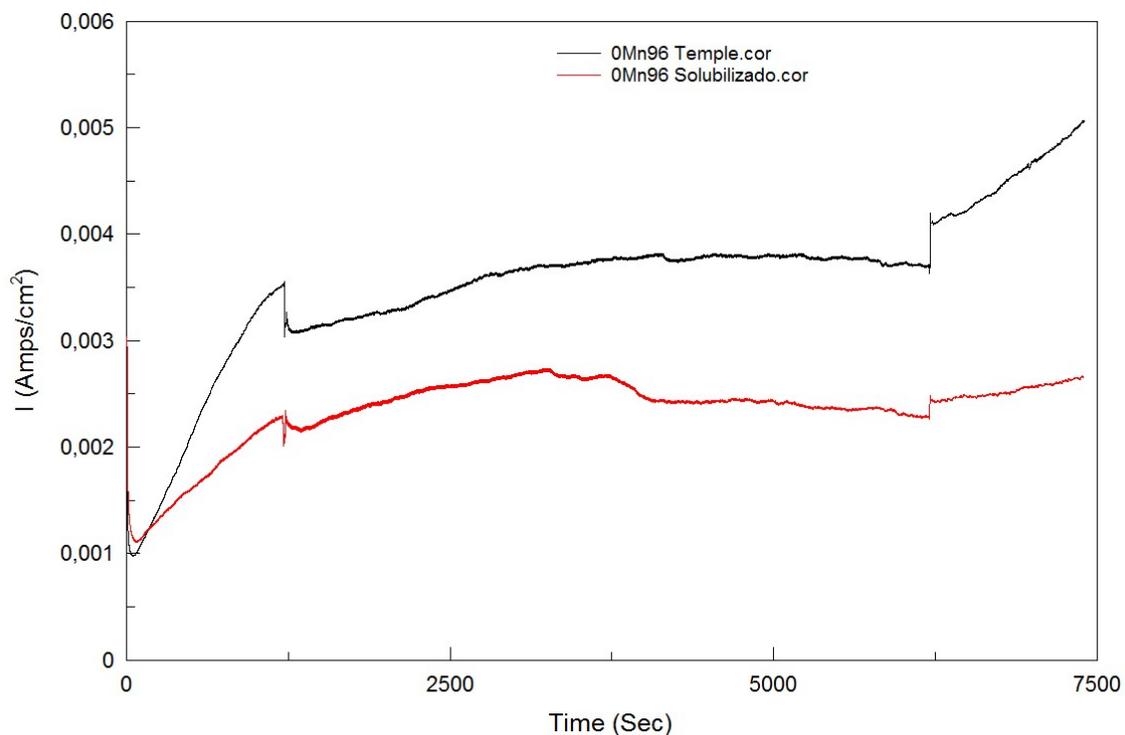


Ilustración 8.86: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

Nuevamente durante el primer tramo del ensayo sin carga se observa un aumento acusado de la intensidad de corriente lo que indica que los materiales se están disolviendo, al estar fuera de su zona anódica-pasiva son incapaces de formar una capa pasiva que los proteja del medio corrosivo comportándose de una manera activa a lo largo de todo el ensayo. También se aprecia de nuevo el efecto aislante de las partículas procedentes de la fricción entre las superficies durante la etapa de deslizamiento. Tras eliminar la carga la densidad de corriente sigue creciendo lo que indica que el material es más activo.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

En la figura se muestran las curvas de las intensidades de corriente de todas las muestras en estado de temple donde puede observarse cómo el acero de referencia AISI 316L tiene el comportamiento más noble de todos pues sus valores de intensidad de corriente son los menores de todos a lo largo de todo el ensayo. Esto es lógico ya que el acero AISI 316L es el único que se encuentra en su zona anódica-pasiva por lo que es capaz de formar una capa pasiva que lo protege del medio corrosivo, por lo que la densidad de corriente apenas aumenta durante el tramo inicial del ensayo para este material.

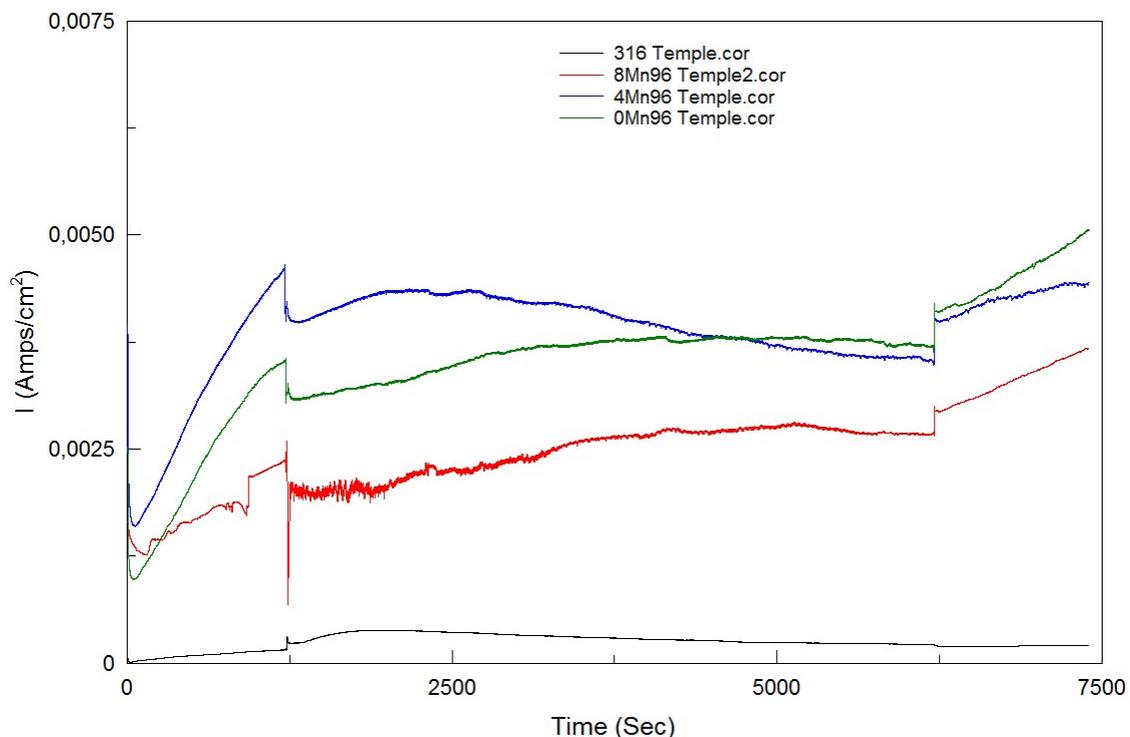


Ilustración 8.87: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para todas las muestras en estado de temple.

Del resto de muestras, todas las muestras obtenidas por aleación mecánica experimentan disolución continua pero la que a priori crece con menor velocidad es la de acero con un 0% de Níquel, 8% de Manganeso y 96 horas de molienda. Las muestras de acero con un 4% y un 0% de manganeso tienen un comportamiento muy similar, la muestra con 4% de manganeso inicialmente tiene mayor densidad de corriente que la del 0% de manganeso, pero durante la aplicación de la carga la densidad de corriente

disminuye lo que hace que finalmente las dos muestras presenten densidades de corriente muy parecidas.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado

En la ilustración 8.88, se puede observar nuevamente como el acero de referencia 316 es el más noble de todos presentando una intensidad de corriente inferior durante todo el ensayo. Todas las muestras obtenidas por aleación mecánica se encuentran fuera de su región pasiva por lo que se produce una disolución de manera continua de estos aceros a lo largo de todo el ensayo. También en todas ellas se observa una caída de densidad de corriente con la aplicación de la carga.

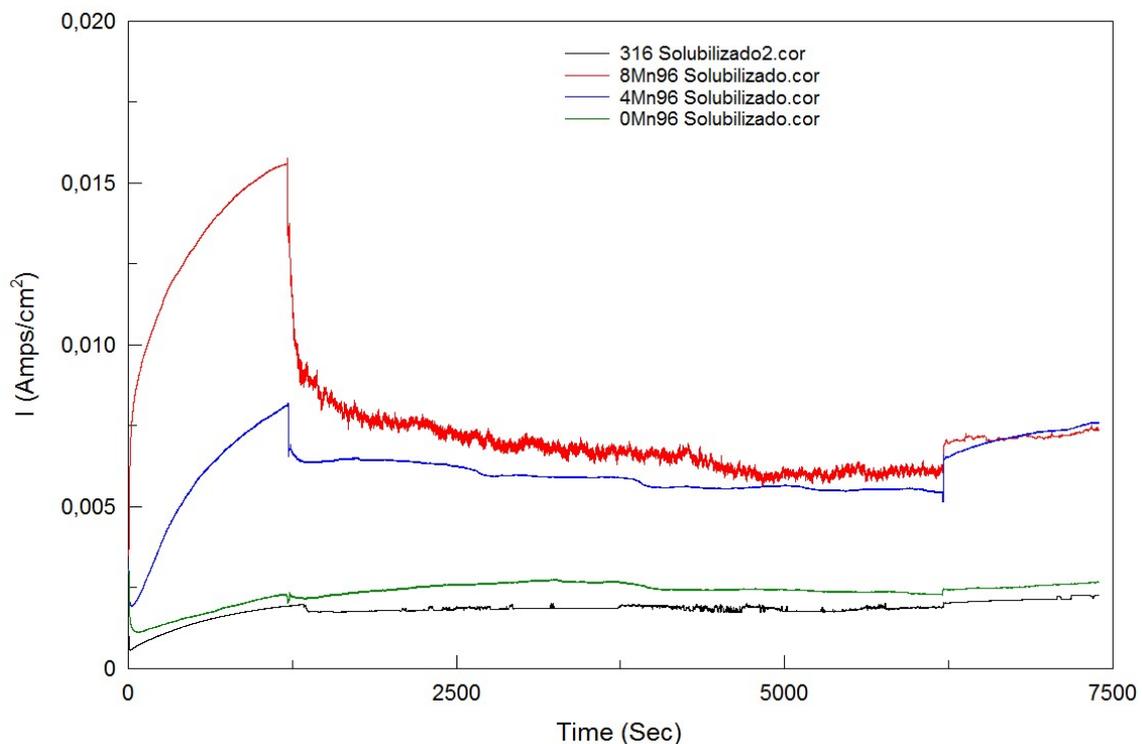


Ilustración 8.88: Registro de la intensidad a potencial constante de 0V para todas las muestras en estado de solubilizado.

En estado de solubilizado de todas las muestras obtenidas por aleación mecánica la que presenta menor densidad de corriente, es la de acero con un 0% de Níquel, 0% de Manganeso y 96 horas de molienda que tiene un comportamiento muy similar a la del acero de referencia 316. Después le sigue la muestra de acero con un 4% de manganeso y por último la de un 8% de manganeso.

Conclusiones

Como conclusión puede deducirse que los aceros tienen valores de intensidades de corriente más bajos y por tanto tienen menores velocidades de corrosión en estado de temple que en estado de solubilizado.

Dentro de las muestras ensayadas que se han comparado con el acero de referencia 316 todas experimentan velocidades de corrosión más elevadas. La única muestra que se encuentra debido al potencial constante aplicado dentro de su región pasiva y por lo tanto puede formar una capa pasiva estable es la del acero AISI316L en estado de temple.

Con respecto al efecto del manganeso, el ensayo de potencial constante ha demostrado que las composiciones en las que se reduce e incluso se elimina el manganeso tienen velocidades de corrosión que son incluso menores que la muestras con contenidos en manganeso más altos.

A continuación se analizan el resto de parámetros registrados durante el ensayo, primero el coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida, luego el peso perdido por la muestras y por último el volumen de material desgastado.

8.6.2.2. Curvas del coeficiente de fricción.

Acero de referencia 316

En primer lugar se analiza el comportamiento del acero inoxidable austenítico AISI 316L en los dos tipos de tratamiento, temple y solubilizado. Como se observa en la ilustración 8.89 al iniciar el ensayo el valor del coeficiente de fricción no tiene validez porque el brazo no está ejerciendo ninguna fuerza. Es a partir de los 22m aproximadamente cuando se baja el brazo y se empiezan a generar unos valores del coeficiente de fricción. Se observa que ambos poseen un coeficiente de fricción muy similar, aunque ligeramente superior en el acero solubilizado. Para el acero en estado de temple es prácticamente constante a lo largo de todo el ensayo, con un valor medio de 0,45. Mientras que para el acero en estado de solubilizado va creciendo a lo largo

del ensayo, empezando con valor en torno a 0,42 y alcanzando al finalizar un valor de 0,55. Estos valores son similares a los registrados en el ensayo a circuito abierto.

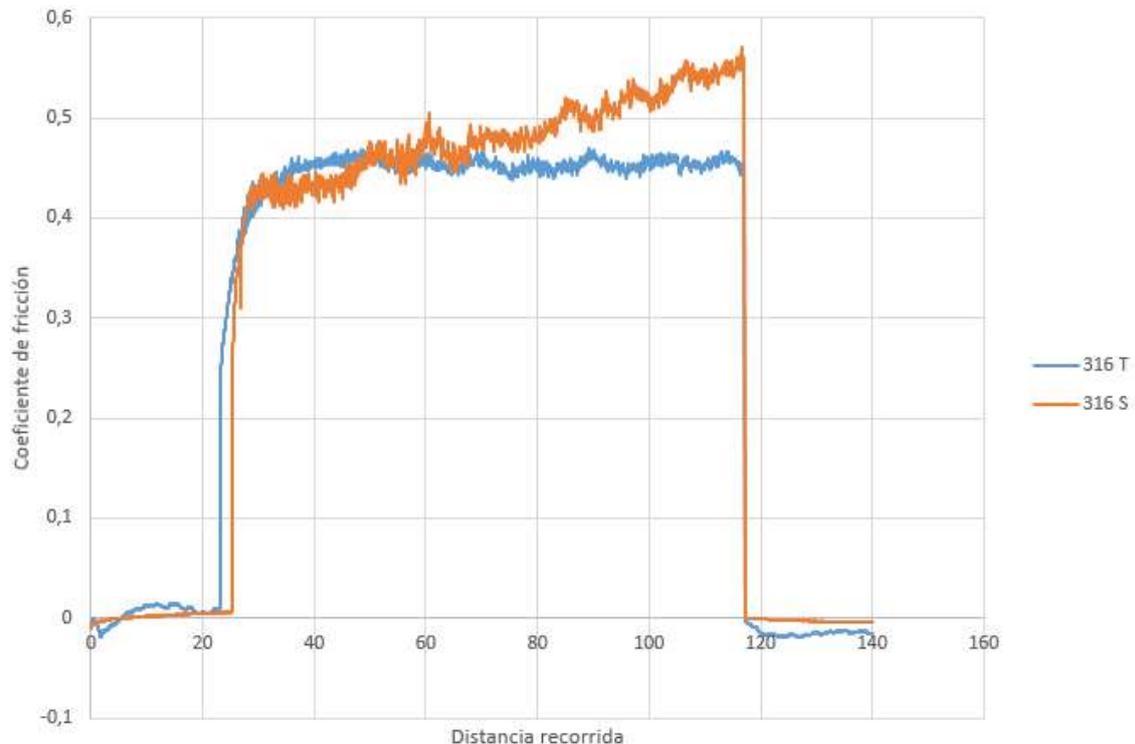


Ilustración 8.89: Registro del coeficiente de fricción para el acero AISI 316-L en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.90 se puede observar cómo el acero libre de níquel y con 8% de manganeso en estado de solubilizado tiene un coeficiente de fricción menor a lo largo de todo el ensayo, en torno a 0,37. Además el coeficiente de fricción del acero de 8% de manganeso en estado de temple tiende a aumentar ligeramente, con un valor medio en torno a 0,55, lo que significa que la fricción va aumentando a medida que avanza el ensayo. Se puede concluir que el acero con 8% de manganeso en tratamiento de temple tiene un mayor valor del coeficiente de fricción por lo que experimenta fuerzas de fricción considerablemente mayores. Es por ello que en principio tendría peor resistencia a la fricción que su equivalente en estado de solubilizado. Esto es exactamente lo que también se observa en la evolución del coeficiente de fricción de estas muestras a circuito abierto.

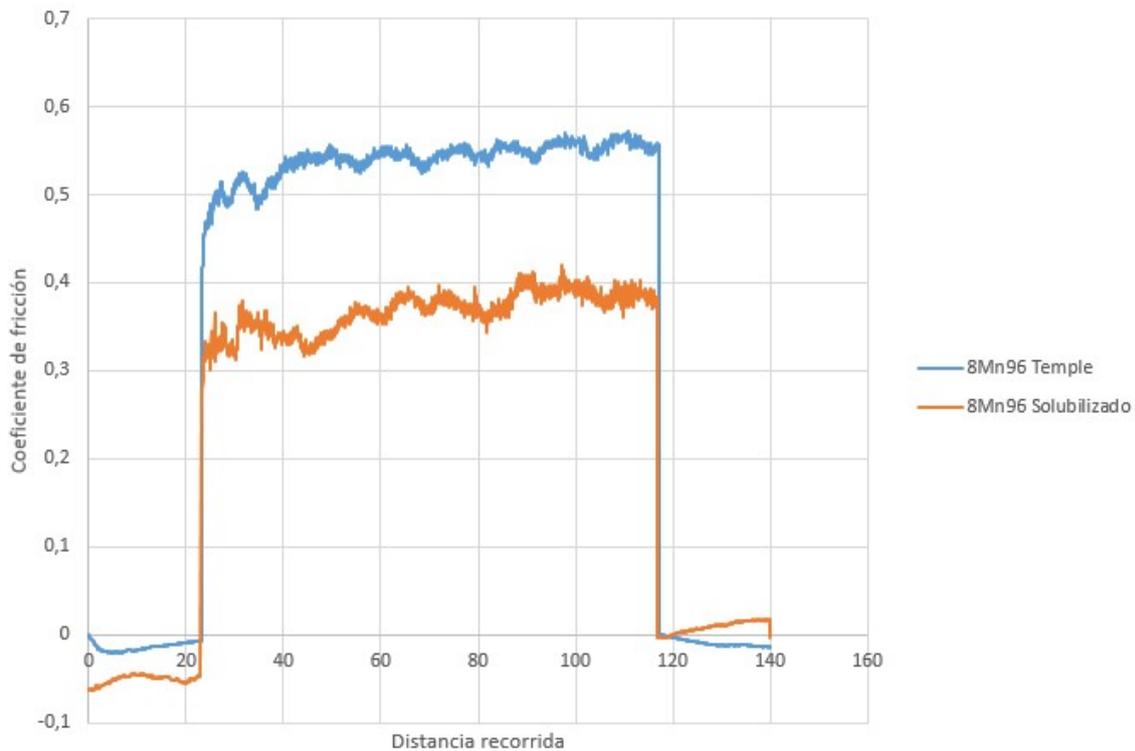


Ilustración 8.90: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molida en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Acero con 4% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

En la ilustración 8.91 se puede observar cómo el acero libre de níquel con un 4% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción menor a lo largo de todo el ensayo. El coeficiente de fricción de ambos aceros tiende a aumentar a medida que avanza el ensayo hasta que se estabilizan en un valor para el acero de 4% de manganeso en estado de temple en torno a 0,53 y en torno a un valor de 0,62 para el acero de 0% de manganeso en estado de solubilizado. Esto significa que la fuerza de rozamiento va aumentando en ambos aceros a medida que avanza el ensayo, alcanzando unos valores considerablemente mayores en el acero templado, por lo que a priori para esta composición el estado de temple tiene un mejor comportamiento frente a la fricción que el acero en estado de solubilizado.

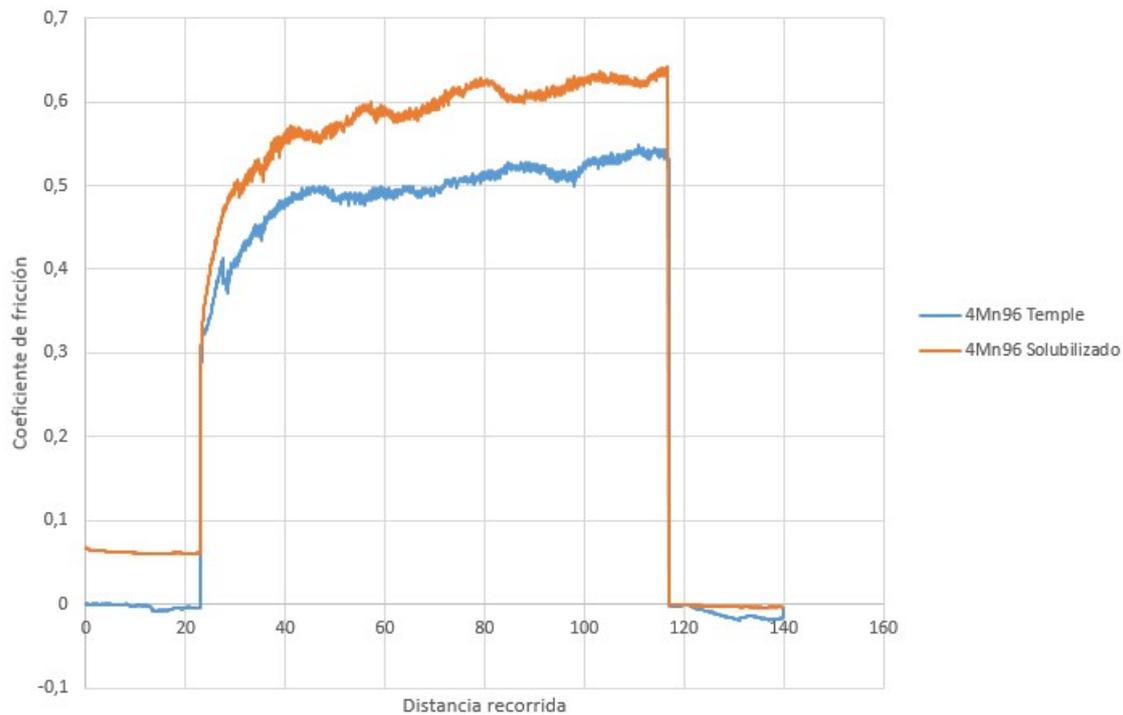


Ilustración 8.91: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

Finalmente en la ilustración 8.92 se puede observar cómo el acero de 0% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción prácticamente igual a lo largo de todo el ensayo al del acero de 0% de manganeso en estado de solubilizado. En ambos va aumentando ligeramente, lo que significa que la fricción va aumentando ligeramente a medida que avanza el ensayo, hasta que se estabilizan en un valor en torno a 0,52 para el acero templado y 0,48 para el acero solubilizado.

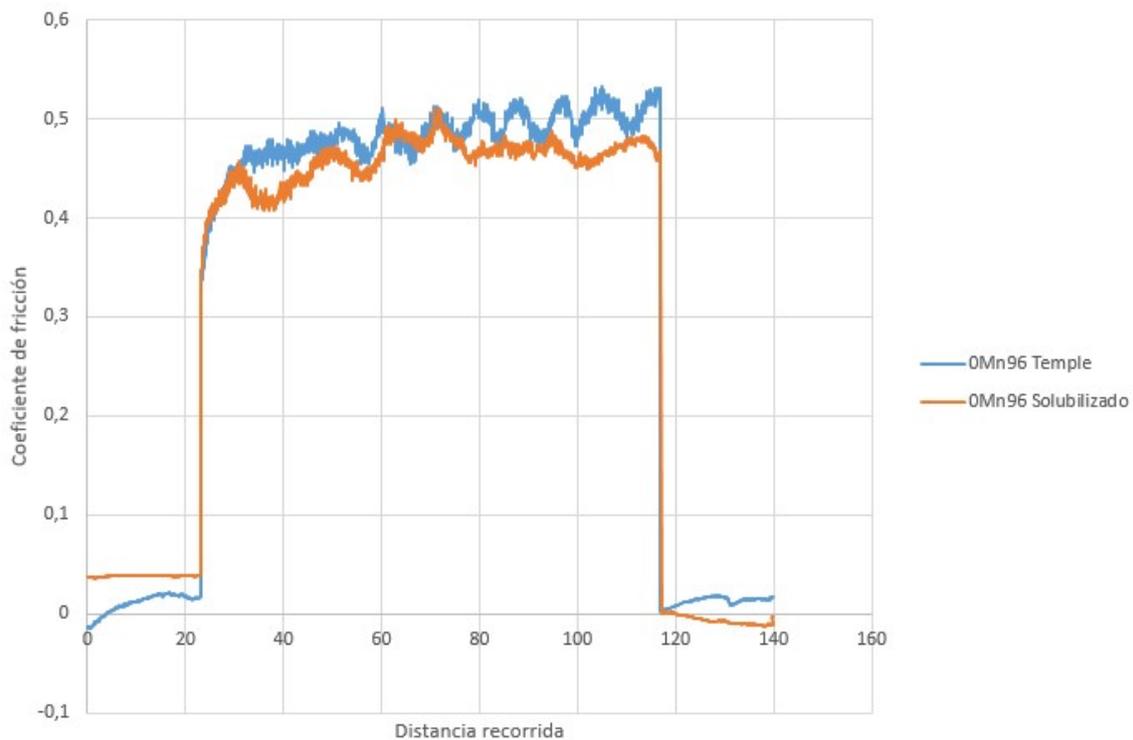


Ilustración 8.92: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

En la ilustración 8.93 podemos realizar un estudio comparativo de la evolución del coeficiente de fricción para todos los aceros en estado de temple. Se puede observar que el acero con 8% de manganeso es el que tiene un coeficiente de fricción más elevado, seguido de los aceros con 4% de manganeso y el acero con 0% de manganeso que tienen unos valores similares, por último se encuentra el acero AISI 316L que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser el acero AISI 316L el que mejor se comportaría frente a la fricción, debido a tener el coeficiente de fricción más bajo, es el que experimenta una fuerza de fricción menor.

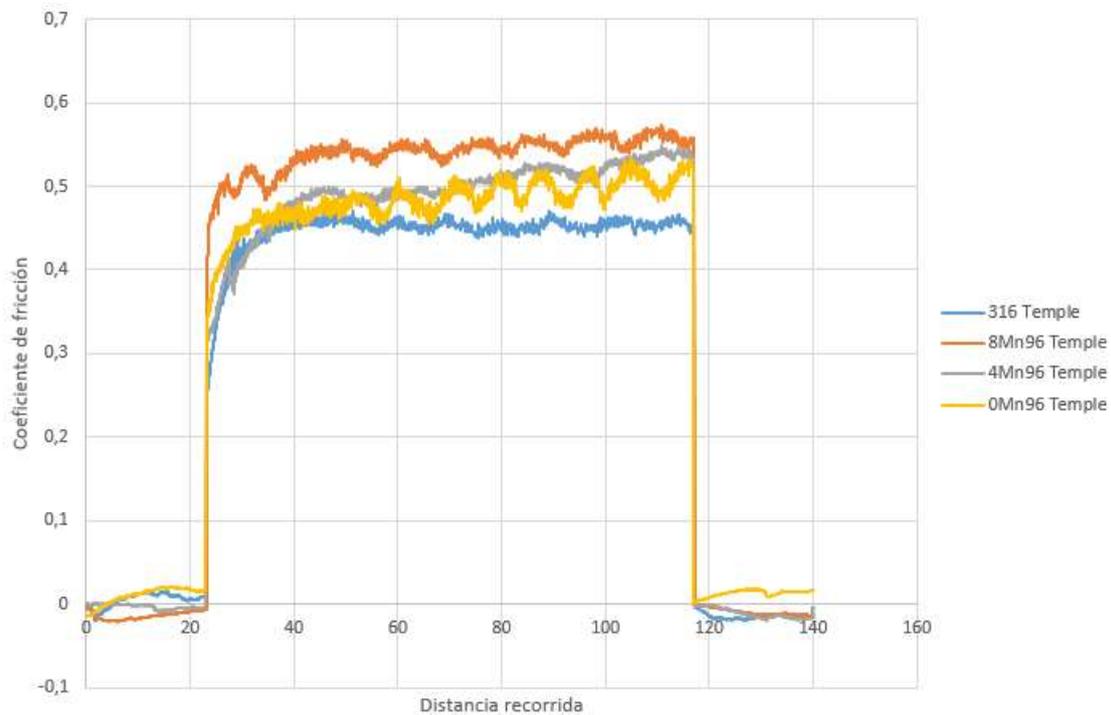


Ilustración 8.93: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de temple.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado solubilizado

En lo que respecta a las muestras en estado de solubilizado el comportamiento es ligeramente diferente. En la ilustración 8.94 donde se muestra la comparativa de todas las curvas en estado de solubilizado se puede observar que acero con 4% de manganeso es la que tiene un coeficiente de fricción más elevado, seguido del acero AISI 316L, después el acero con 0% de manganeso y por último el acero con 8% de manganeso que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser que el acero con 8% de manganeso es el que mejor comportamiento frente a la fricción tiene.

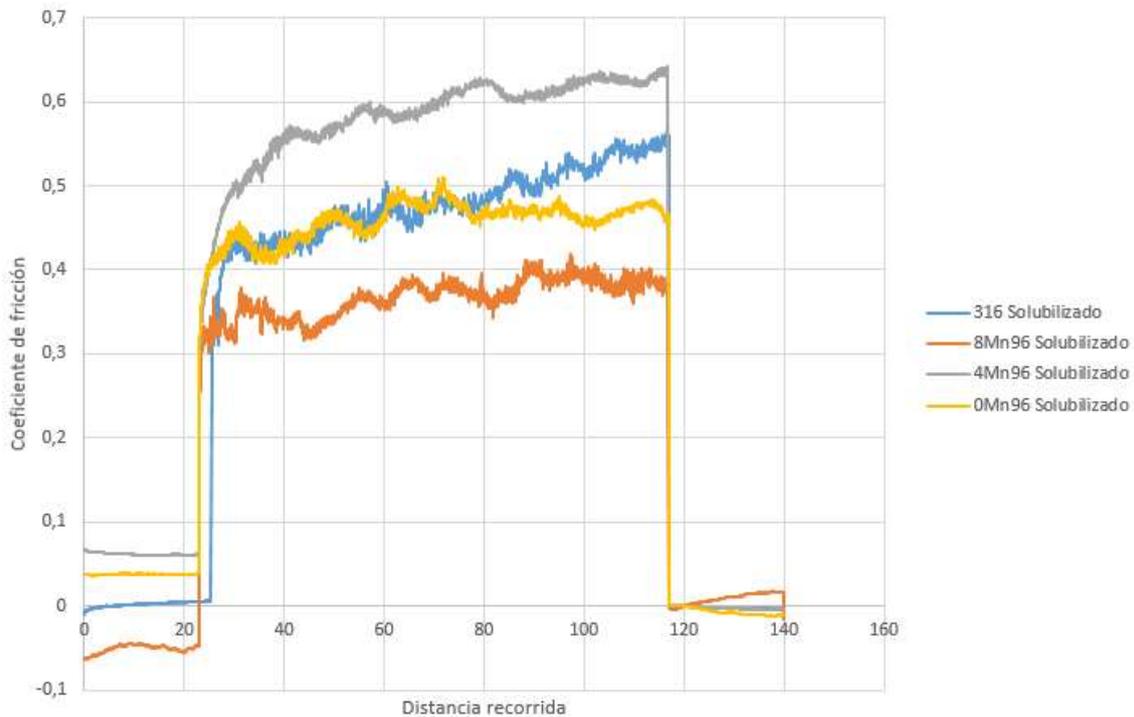


Ilustración 8.94: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de solubilizado.

A continuación, se exponen los resultados de la resistencia al desgaste evaluada mediante los registros de pérdida de peso y de pérdida de volumen a partir de las huellas de desgaste de forma conjunta para todas las composiciones y los dos estados de tratamiento.

8.6.2.3. Pérdida en peso.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado la pérdida de peso (en gramos) que ha experimentado cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a potencial constante. Dicha pérdida de peso como ya ha sido detallado en el procedimiento experimental se ha obtenido mediante la diferencia de pesos de las probetas antes y después de dicho ensayo.

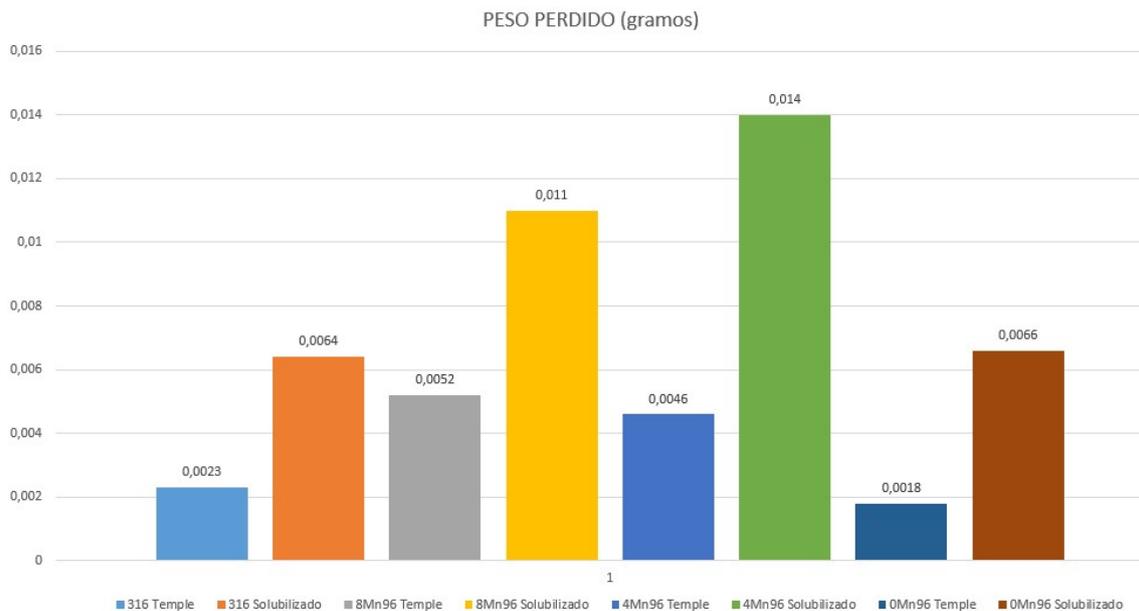


Ilustración 8.95: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a potencial constante de 0V.

A la vista de la comparativa de los datos se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han perdido menos peso que las mismas muestras en estado solubilizado.

Es apreciable que las mayores pérdidas de peso se dan por orden de mayor a menor para las muestras de acero con 4%, 8% de manganeso en estado de solubilizado, y resulta destacable el buen comportamiento del acero de referencia y de la composición con 0% de manganeso.

Comparando estos datos con los registrados en el ensayo a circuito abierto las diferencias más significativas aparecen en el acero de referencia AISI 316L en estado de temple para el que observamos una importante mejora en su resistencia al desgaste, lo que sin duda tiene que ver con el estado pasivo que genera la aplicación del potencial a este acero. También para la composición libre de níquel y manganeso en estado de temple la aplicación del potencial constante supone una mejora de la resistencia al desgaste. Para el resto de muestras las pérdidas registradas a potencial constante son claramente superiores a las registradas a circuito abierto, especialmente para el acero solubilizado con 8% y 4% de manganeso.

8.6.2.4. Volumen desgastado.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado el volumen (en mm^3) que ha sido desgastado para cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a potencial constante. El volumen desgastado como ya fue detallado en el desarrollo experimental se ha obtenido a través de unas relaciones matemáticas donde se calcula el volumen de la huella generada por la bola del tribómetro en la probeta a partir de los valores del diámetro de dicha bola, la anchura media de la huella medida con el microscopio y el radio de la huella generada.

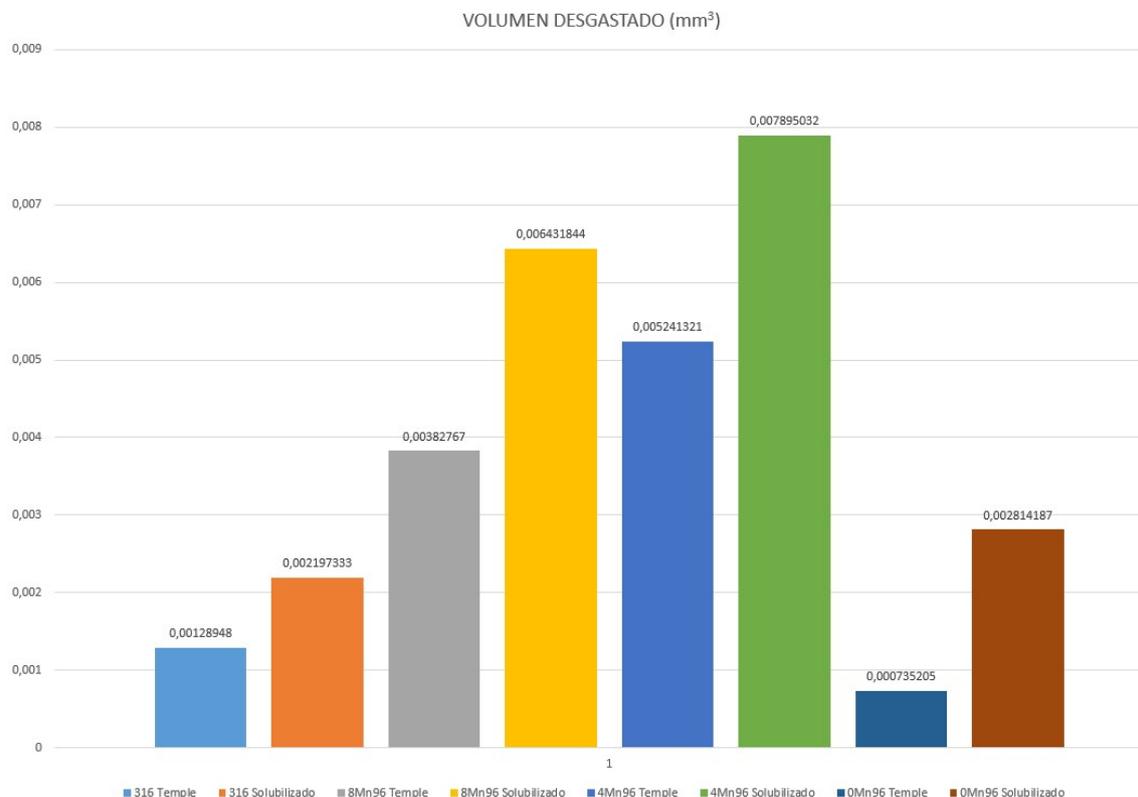


Ilustración 8.96: Volumen desgastado en mm^3 por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a potencial constante de 0V.

Se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han perdido menos peso que las mismas muestras en estado solubilizado, lo cual es coherente con los datos de la pérdida de peso anteriores.

Es apreciable que las mayores pérdidas de peso se dan por orden de mayor a menor para las muestras de acero con 4% y 8% de manganeso en estado de solubilizado al igual que ocurría con los datos de la pérdida de peso.

Comparando los resultados obtenidos con los registrados en el ensayo a circuito abierto se registran en general volumen desgaste más elevados para todas la muestras y son las muestras de acero de referencia y la composición libre de níquel y manganeso templadas las que presentan una mayor resistencia al desgaste.

8.6.3. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (PA).

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante los ensayos de tribocorrosión que se realizaron bajo condiciones potenciocinéticas, esto es durante el ensayo se llevan a cabo las curvas de polarización potenciodinámicas con la carga normal de 5N aplicada con objeto de evaluar el efecto que ejerce el deslizamiento bajo carga mecánica sobre las diferentes reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. Todo ello se lleva a cabo sobre las muestras objeto de estudio de las distintas composiciones de acero inoxidable pulvimetalúrgico en estado de temple y en estado de solubilizado.

En primer lugar, se analizarán las curvas potenciodinámicas en condiciones de carga para cada tipo de acero en sus dos estados, temple y solubilizado. En segundo lugar, se analizarán las diferencias entre los barridos en condiciones de carga para todos los aceros con un mismo tratamiento térmico a la vez, es decir primero todos los aceros en tratamiento de temple y luego todos los aceros en tratamiento de solubilizado. Finalmente se analizan los parámetros de fricción recogidos por el tribómetro, y las perdidas por desgaste que han experimentado las muestras, esto es: peso perdido por las muestras y el volumen desgastado durante el barrido de potencial con objeto de analizar la evolución de estos parámetros en función del potencial aplicado.

8.6.3.1. Curvas de polarización anódica con carga.

Acero de referencia AISI 316-L con carga

En la siguiente ilustración se muestran las curvas de polarización anódica con carga y sin carga del acero inoxidable austenítico sinterizado en nitrógeno y enfriado en agua, estado de temple y sinterizado en nitrógeno, enfriado en el horno y sometido a tratamiento de postsinterizado, estado de solubilizado.

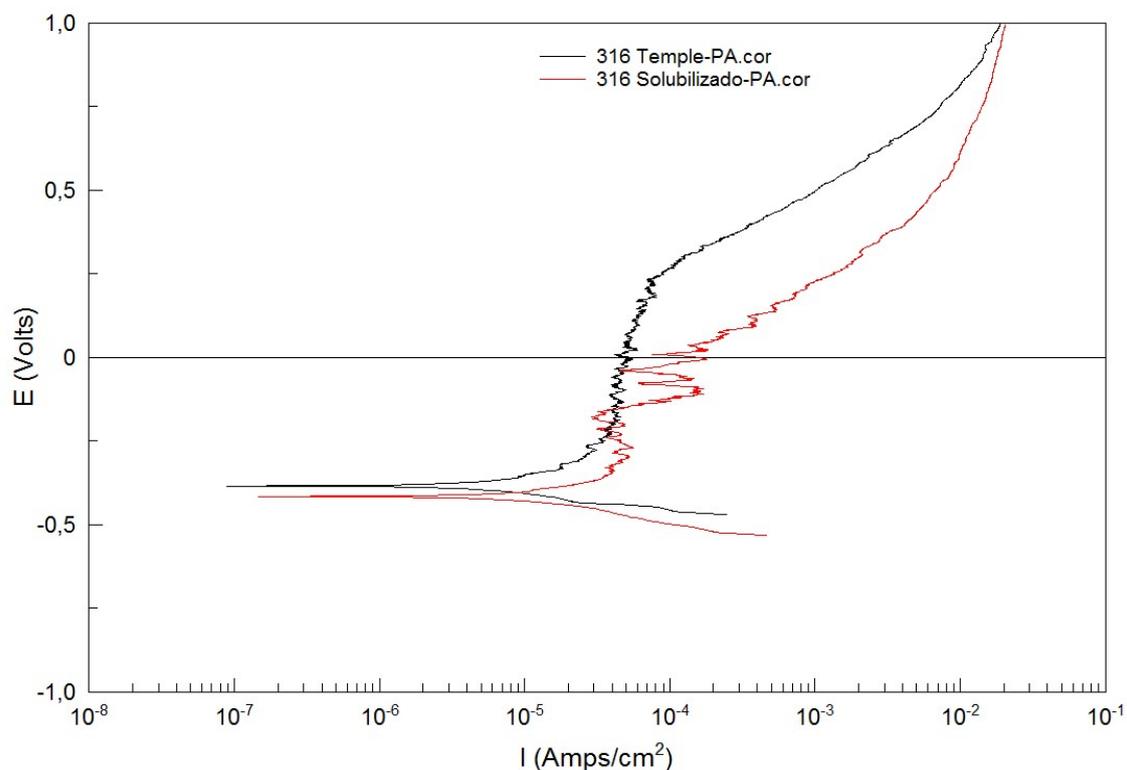


Ilustración 8.97: Registro de la curva de polarización anódica con carga para el acero AISI 316-L en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica puede observarse cómo el acero en tratamiento de temple tiene claramente un mejor comportamiento anódico que el acero en tratamiento de solubilizado, como también sucedía en los ensayos de polarización anódica sin carga. Se observa como el potencial de corrosión para el acero templado es más noble, además es capaz de formar una capa pasiva estable, con una densidad de corriente menor. También puede observarse que las oscilaciones en la zona estable son menos acusadas para el acero templado.

Todas las probetas presentan un potencial de picaduras a partir del cual vuelve a crecer la densidad de corriente, este potencial es más elevado para el acero templado.

A continuación, comparamos los dos estados de tratamiento temple y solubilizado con carga en los diferentes aceros obtenidos por aleación mecánica. Comenzamos en primer lugar con el acero libre de níquel con un 8% de Manganeso obtenido mediante 96 horas de molienda.

Acero con 0% de Ni 8% de Mn y 96 horas de molienda con carga

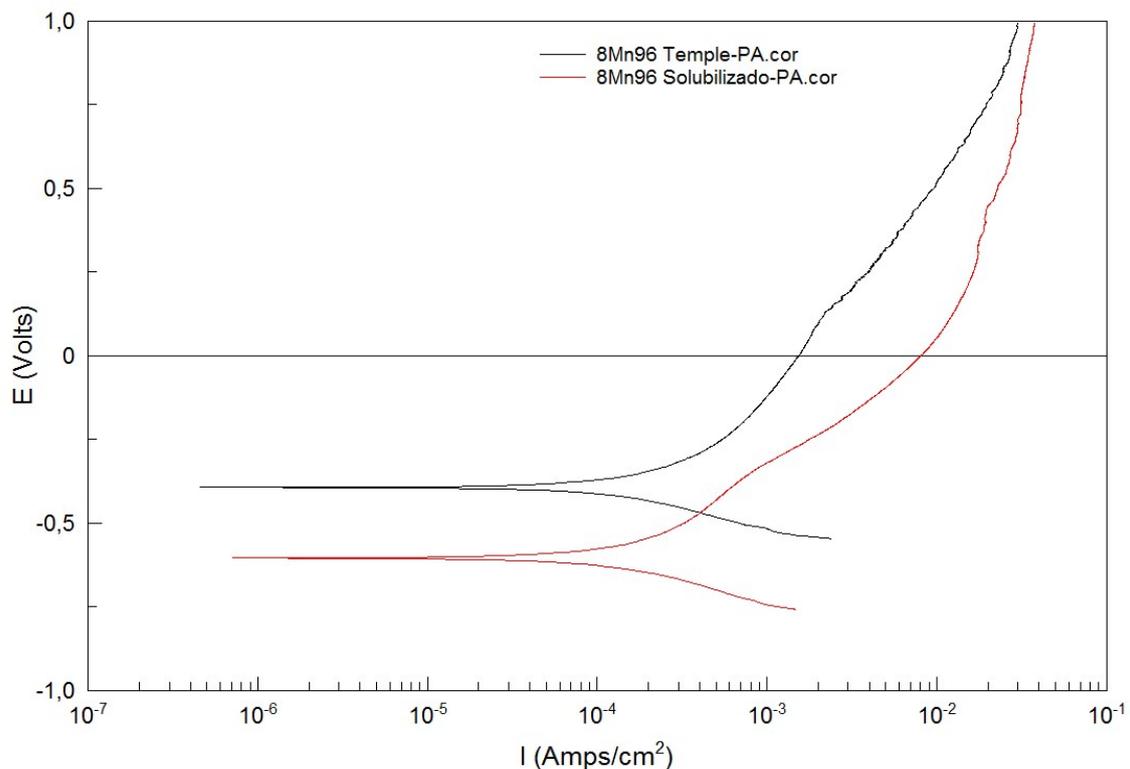


Ilustración 8.98: Registro de la curva de polarización anódica con carga para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En las curvas de polarización de la gráfica de la ilustración 8.98, en relación con los dos estados de tratamiento puede observarse que en este acero obtenido a partir de polvos aleados mecánicamente el estado de temple tiene un potencial de corrosión más noble que el solubilizado, hecho que también era observado en las curvas que se obtuvieron sin la aplicación de carga alguna de manera menos marcada. En lo que respecta a la capa pasiva es menos estable que en el acero de referencia puesto que

prácticamente se observa una disolución continua del material. El potencial al que la densidad de corriente crece drásticamente también es claramente inferior en las muestras solubilizadas.

En general las densidades de corriente son menores en el estado de temple que de solubilizado. Es por ello que al igual que en el acero de referencia en este acero también el estado de temple es recomendable desde el punto de vista termodinámico y cinético cuando combinamos los procesos de corrosión y desgaste.

Acero con 0% de Ni 4% de Mn y 96 horas de molienda con carga

En la ilustración 8.99 mostramos las curvas de polarización anódica con carga para la muestra obtenida por aleación mecánica a partir de polvos libres de níquel y con un 4% de manganeso.

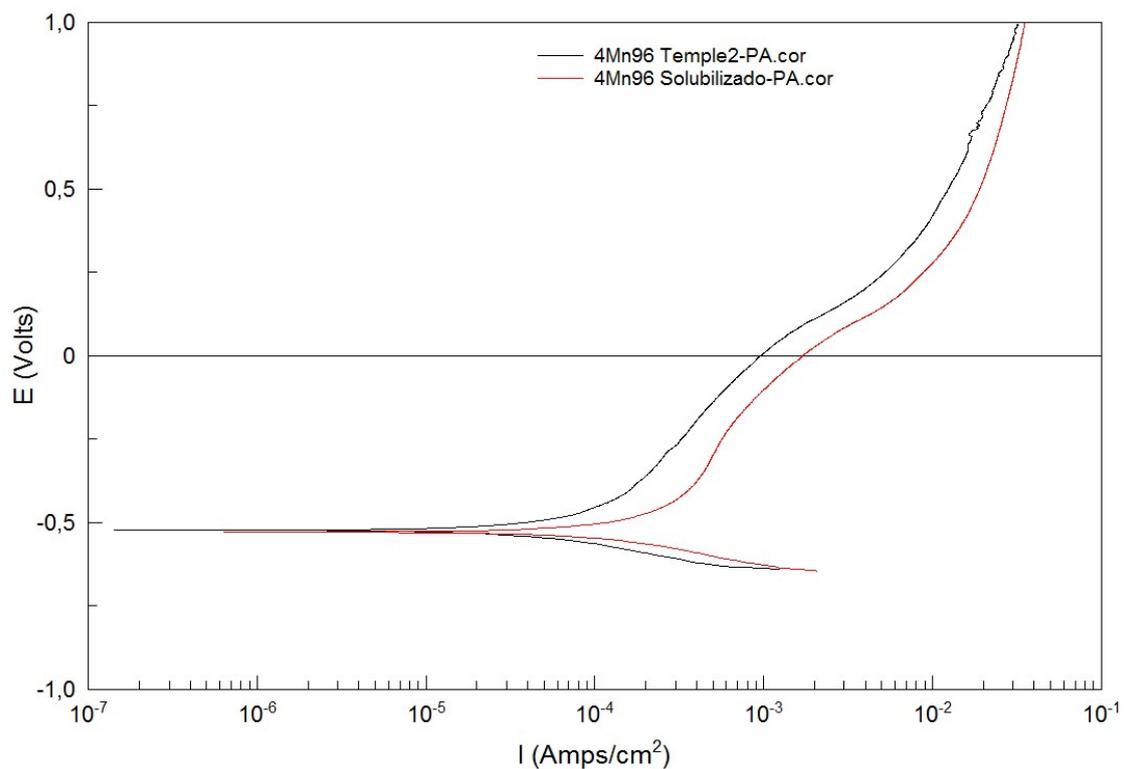


Ilustración 8.99: Registro de la curva de polarización anódica con carga para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica de la ilustración 8.99 se observa que las curvas de polarización anódica son muy similares al caso anterior lo que indica un comportamiento muy similar. Puede apreciarse cómo el acero en tratamiento de temple tiene un leve mejor comportamiento que el acero en tratamiento de solubilizado como también sucedía en las curvas obtenidas sin la aplicación de carga. Aunque el potencial de picaduras es similar en temple y en solubilizado, el potencial de corrosión es ligeramente más noble en temple, y la intensidad de corriente es ligeramente inferior en temple durante todo el barrido. También se observa una pasividad inestable en ambos estados al igual que sucedía en las curvas obtenidas sin deslizamiento.

Acero con 0% de Ni 0% de Mn y 96 horas de molienda con carga

La ilustración 8.100 muestra el comportamiento del acero libre de níquel y libre de manganeso con desgaste para ambos tratamientos térmicos.

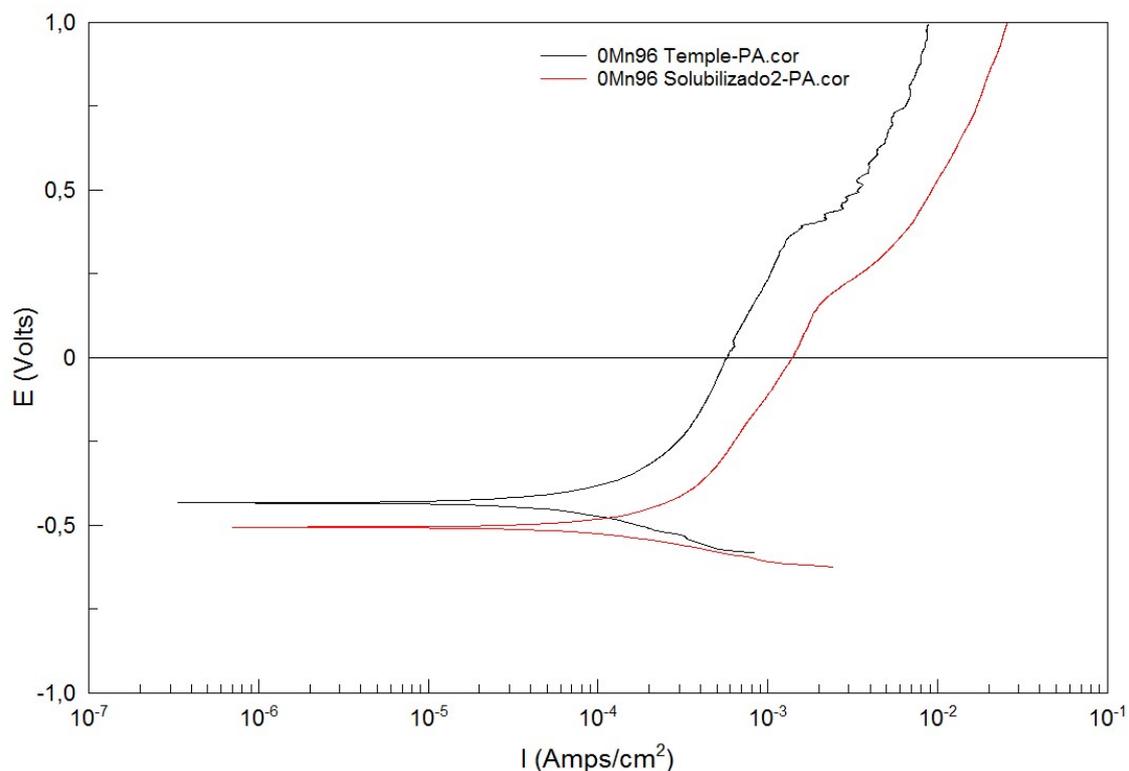


Ilustración 8.100: Registro de la curva de polarización anódica con carga para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (negro) y en estado de solubilizado (rojo).

En la gráfica puede observarse cómo al igual que en las composiciones anteriores las diferencias entre el estado de temple y solubilizado son menores que en el acero de referencia. De nuevo el acero con tratamiento de temple tiene un mejor comportamiento que el acero en tratamiento de solubilizado siendo el potencial de corrosión más noble, la capa pasiva más estable y la intensidad de corriente es menor. Dichas diferencias se observaban también, aunque de una manera menos marcada en las curvas de polarización anódica obtenidas sin deslizamiento.

A continuación, con objeto de analizar el efecto de la composición analizamos de forma individualizada en condiciones de carga las curvas de polarización anódica obtenidas para los dos estados de tratamiento. Comenzamos con las probetas en estado de temple.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple con carga

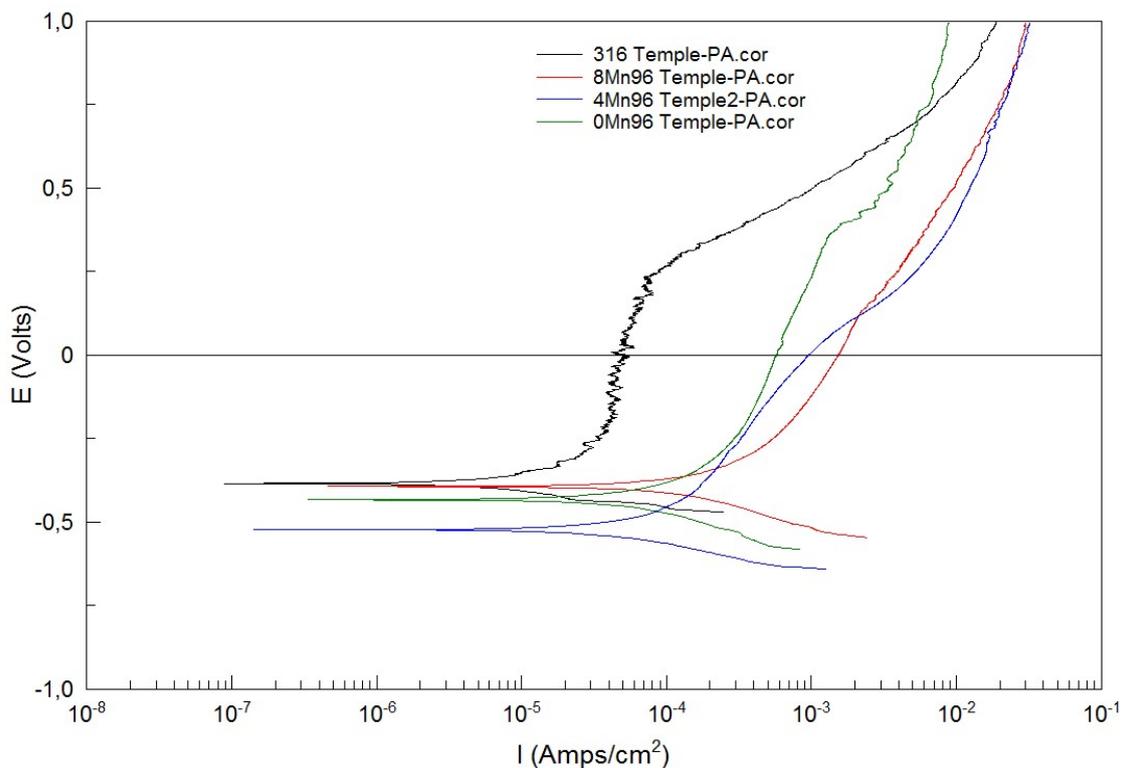


Ilustración 8.101: Registro de la curva de polarización anódica con carga para todas las muestras en estado de temple.

En la gráfica puede observarse claramente cómo el acero AISI 316L de referencia en tratamiento de temple es el que mejor comportamiento anódico tiene, al igual que ocurría en los ensayos sin carga, siendo su potencial de corrosión el más noble, su capa más estable y con la menor intensidad de corriente de todas las muestras templadas. Esto era lo esperable teniendo en cuenta el efecto beneficioso de níquel y molibdeno en la formación de la capa pasiva.

Respecto al comportamiento de las demás muestras obtenidas a partir de polvos aleados mecánicamente se observa que, en tratamiento de temple, cuando aplicamos carga, la probeta que mejor comportamiento tiene es la libre de manganeso y libre de níquel, a pesar de que su potencial de corrosión no es el más noble de las muestras obtenidas, es la que presenta una capa pasiva más estable y menores intensidades de corriente además de un potencial de picaduras más elevado incluso que la muestra de referencia. La muestra que tiene un potencial de corrosión más noble en condición de deslizamiento es la del 8% de manganeso.

Las muestras de mayor contenido en manganeso son las que tienen en general potenciales de corrosión más negativos y mayores densidades de corriente como también se observaba en los ensayos sin aplicación de carga.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de solubilizado con carga

Con respecto a las muestras en estado de solubilizado cuyas curvas se muestran en la siguiente ilustración, nos permite observar un comportamiento muy similar al observado en estado de temple si bien las diferencias entre el acero de referencia y las probetas obtenidas por aleación mecánica son mucho menos acusadas, hecho que también se observaba en los ensayos potenciocinéticos sin aplicación de carga.

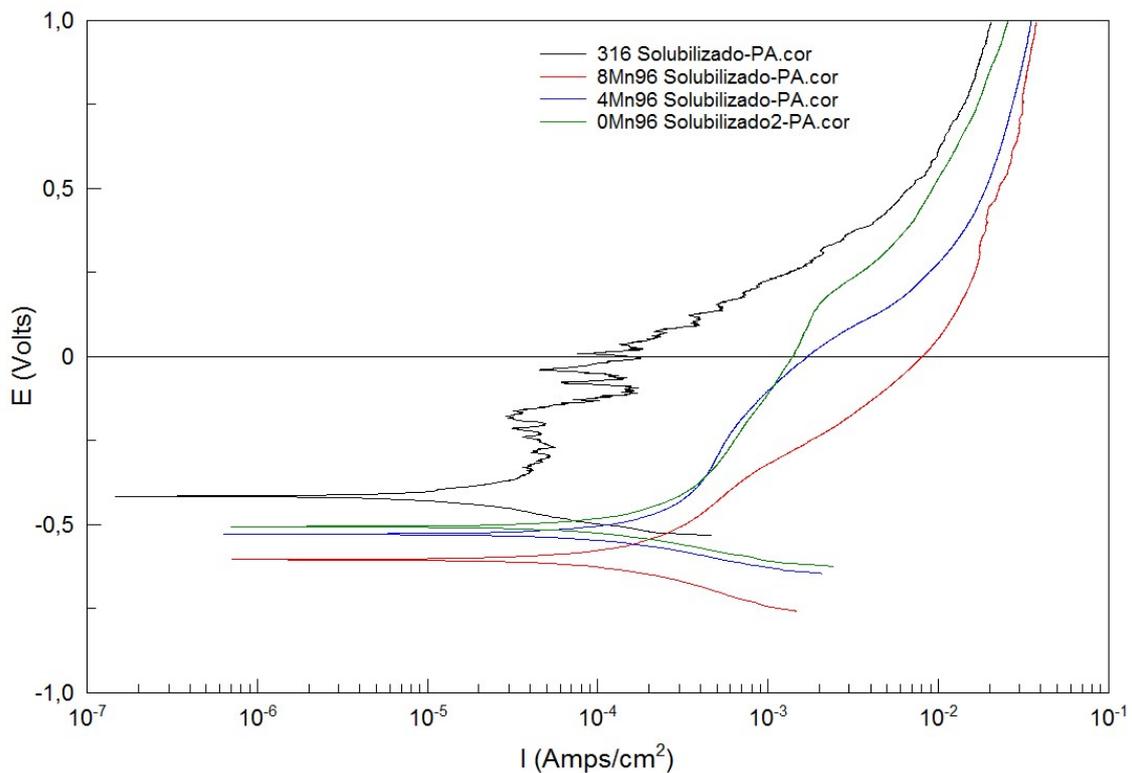


Ilustración 8.102: Registro de la curva de polarización anódica con carga para todas las muestras en estado de solubilizado.

En la gráfica puede observarse cómo el acero AISI 316L de referencia en tratamiento de solubilizado es el que mejor comportamiento tiene, siendo su potencial de corrosión el más noble, su capa pasiva de las más estables y la intensidad de corriente la menor de todas las muestras solubilizadas, aunque las diferencias entre este acero y las otras composiciones son mucho menos significativas que para los aceros templados. Observamos que el acero de referencia solubilizado tiene por efecto de la carga ciertas dificultades para conseguir estabilizar la capa pasiva.

Con respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica y solubilizadas que se han comparado con el acero AISI 316L de referencia, podemos decir que, la muestra que mejor comportamiento anódico presenta es una vez más la libre de níquel y manganeso (muy similar a la de un contenido en manganeso del 4%) como ya ocurría en las muestras templadas. Además, las muestras con mayor contenido en manganeso son las que presentan un potencial de corrosión más negativo y densidades de corriente claramente más elevadas durante todo el barrido anódico.

Conclusiones

Como conclusión puede decirse que los aceros tienen potenciales de corrosión más nobles, capas pasivas más estables y menores densidades de corriente en estado de temple que en estado de solubilizado también cuando combinamos procesos de corrosión y desgaste. En concreto el acero de referencia AISI 316L es el que mejor se comporta debido a la presencia beneficiosa de níquel y molibdeno en la capa pasiva.

Este comportamiento se observa de manera análoga pero más marcada en las curvas obtenidas en la celda del tribómetro bajo las condiciones especificadas en el apartado experimental donde era aplicada una carga de 5N durante todo el barrido, que en las obtenidas en el ensayo simple de corrosión donde no se aplicaba carga alguna.

Se observa un mayor ruido en las curvas obtenidas bajo carga que las que fueron obtenidas sin ella, lo que es debido a las dificultades que tienen los materiales en condiciones de carga para formar capas pasivas estable como consecuencia del efecto del deslizamiento entre la superficie de la bola y la muestra.

A continuación analizamos el efecto que tiene el barrido potenciodinámico sobre la resistencia a la fricción y la resistencia al desgaste.

8.6.3.2. Curvas del coeficiente de fricción.

Acero de referencia 316

En primer lugar se analiza el comportamiento del acero inoxidable austenítico AISI 316L en los dos tipos de tratamiento, temple y solubilizado. Como se observa en la figura, al iniciar el ensayo el valor del coeficiente de fricción no tiene validez porque el brazo no está ejerciendo ninguna fuerza. Es a partir de los 47m aproximadamente cuando se baja el brazo y se empiezan a generar unos valores del coeficiente de fricción. Se observa que ambos poseen un coeficiente de fricción muy similar, y aunque el acero en estado de temple empieza teniendo unos valores ligeramente por encima que el acero solubilizado, en el tramo final del ensayo esto cambia y es el acero solubilizado el que da unos valores por encima del acero templado. Tanto para el acero en estado de

temple como el acero en estado de solubilizado el coeficiente de fricción posee un valor medio en torno a 0,45.

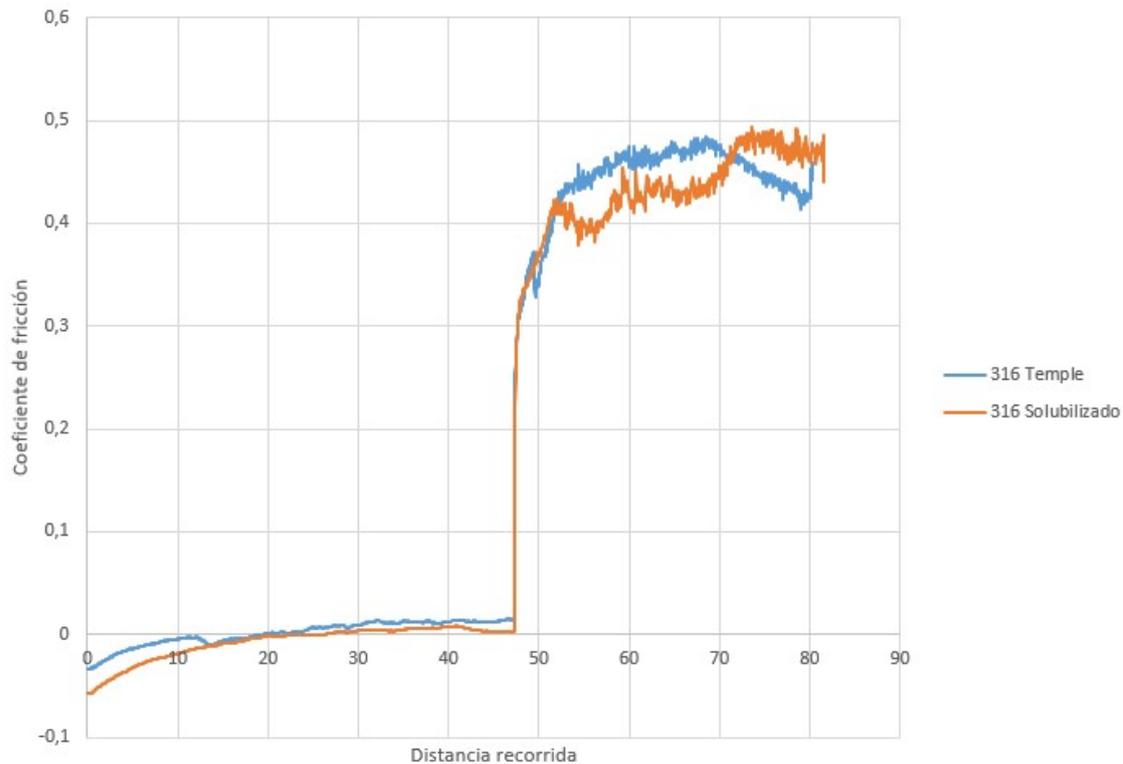


Ilustración 8.103: Registro del coeficiente de fricción para el acero AISI 316-L en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Se observa que los cambios en el coeficiente de fricción coinciden con variaciones en las pendientes de las curvas de polarización. Este hecho pone de manifiesto que el cambio en las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo, inducen cambios en la composición química de las superficies, provocando modificaciones en las condiciones del contacto tribológico. Los cambios más importantes se dan en la zona del potencial de corrosión y en la zona de picaduras.

Acero con 0% de Ni, 8% de Mn y 96 horas de molienda

La ilustración 8.104 muestra la evolución del coeficiente de fricción para el acero libre de níquel con 8% de manganeso.

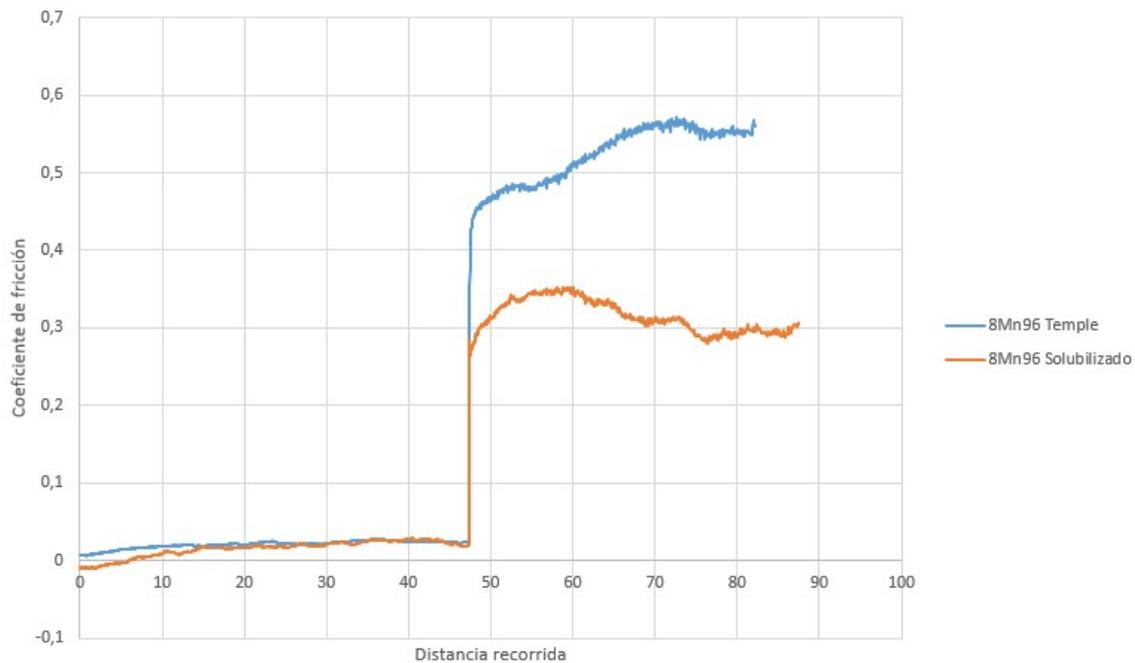


Ilustración 8.104: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

En la gráfica puede observarse cómo el acero de 8% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción mayor a lo largo de todo el ensayo. El coeficiente de fricción del acero en estado de temple tiende a aumentar ligeramente durante todo el ensayo, mientras que en el solubilizado se mantiene más constante. Se observa una suave caída en la zona del potencial de corrosión, un crecimiento del mismo en la zona de pasividad y una nueva caída tras la rotura de la capa pasiva. Para el acero de 4% de manganeso en estado de temple en coeficiente de fricción tiene un valor medio en torno a 0,53 y para el acero de 8% de manganeso en estado de solubilizado en torno a un valor de 0,3.

Acero con 0% de Ni 4% de Mn y 96 horas de molienda

La evolución del coeficiente de fricción durante el barrido de polarización anódica de la muestra libre de níquel y con un 4% de manganeso se muestra en la ilustración 8.105.

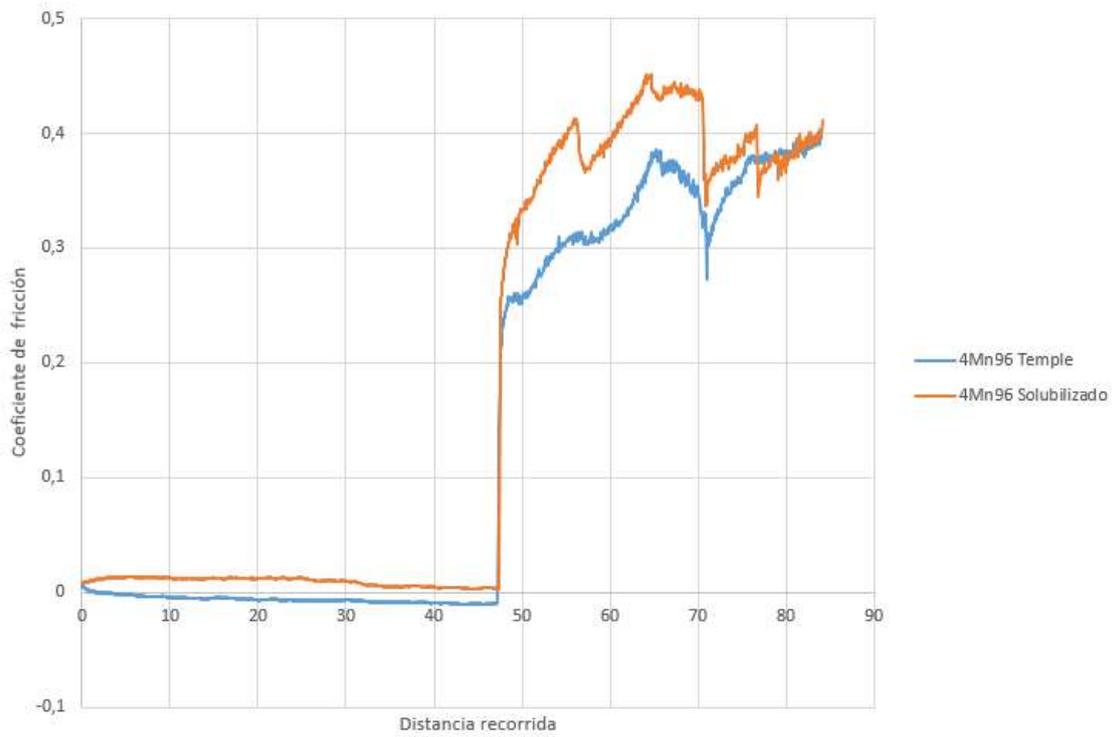


Ilustración 8.105: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Dadas las curvas, se puede observar cómo el acero de 4% de manganeso en estado de solubilizado tiene un coeficiente de fricción mayor a lo largo de todo el ensayo. Para el acero de 4% de manganeso en estado de temple el coeficiente de fricción tiene un valor medio en torno a 0,33 y para el acero de 4% de manganeso en estado de solubilizado en torno a un valor de 0,38. Esto significa que la fricción alcanza unos valores mayores en el acero solubilizado aunque en el tramo final del ensayo la distancia entre ambos se reduce, se puede afirmar que el acero en estado de temple tiene un mejor comportamiento que el acero en estado de solubilizado. Una vez más se observa variaciones del coeficiente de fricción con los cambios electroquímicos que experimenta el material como consecuencia del potencial aplicado.

Acero con 0% de Mn 0% de Ni y 96 horas de molienda

Finalmente analizamos el comportamiento del acero libre de níquel y libre de manganeso en lo que respecta a la variación del coeficiente de fricción con el potencial electroquímico, ilustración 8.106.

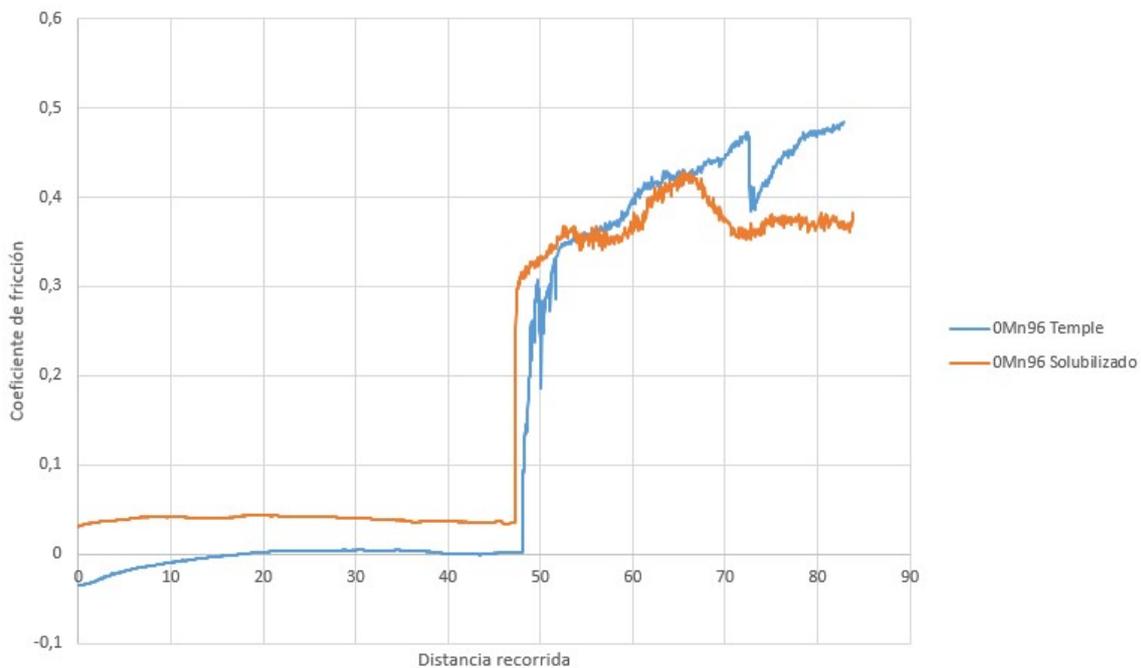


Ilustración 8.106: Registro del coeficiente de fricción para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple (azul) y en estado de solubilizado (naranja).

Como en el resto de muestras también se observan cambios en la inmediaciones del potencial de corrosión así como una fuerte caída durante el proceso de disolución del material. Respecto a las diferencias entre los dos estados de tratamiento se puede observar cómo el acero de 0% de manganeso en estado de temple tiene un coeficiente de fricción mayor a lo largo de todo el ensayo aunque durante la primera parte del ensayo tienen valores muy similares. El acero con 0% de manganeso en estado de temple el valor medio del coeficiente de fricción se encuentra en torno a 0,42 y para el acero con 0% de manganeso en estado de solubilizado en torno a un valor de 0,37 aunque las diferencias con menores que en casos anteriores.

A continuación analizamos de forma conjunta la evolución de los coeficientes de fricción para ver el efecto de la composición química de la aleación para los dos estados de tratamiento.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

La ilustración 8.107 nos muestra la evolución del coeficiente de fricción durante el barrido anódico para todas la composiciones analizadas en estado de temple.

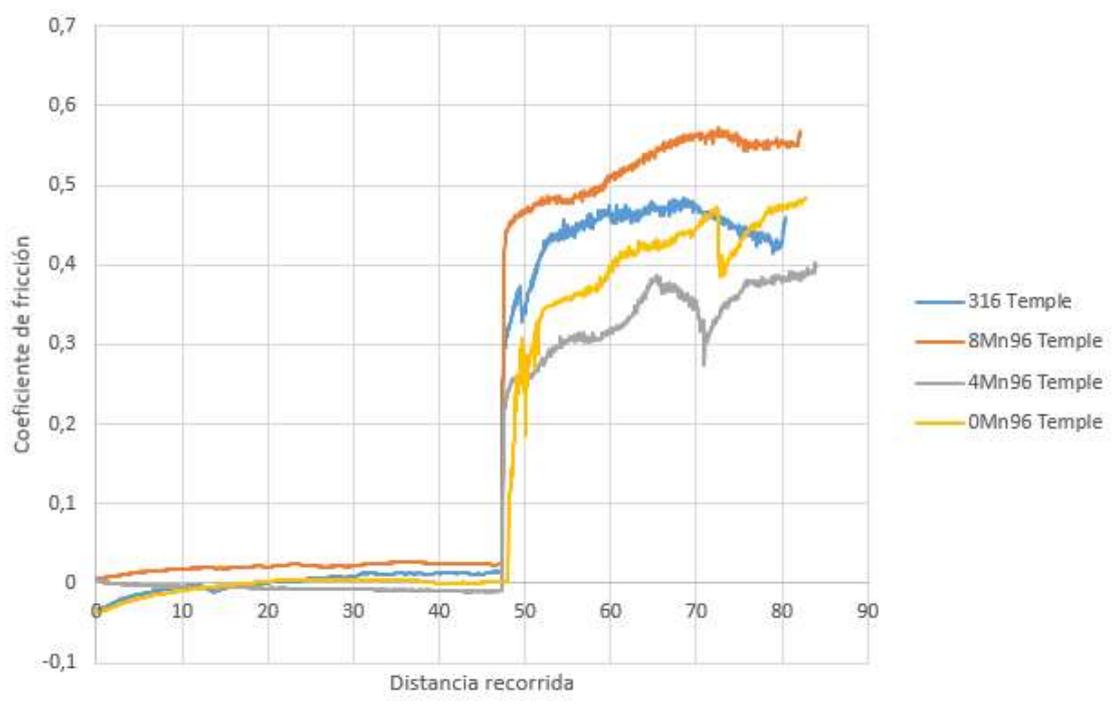


Ilustración 8.107: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de temple.

A la vista de la comparativa de las curvas del coeficiente de fricción para todos los aceros en estado de temple se puede observar que el acero con 8% de manganeso es el que tiene un coeficiente de fricción más elevado, luego se encuentra el acero AISI 316L seguido del acero con 0% de manganeso los cuales invierten su valor en el tramo final del ensayo donde el acero con 0% de manganeso alcanza un valor ligeramente mayor que el AISI316L. Por último, el que menor coeficiente de fricción tiene es el acero con 4% de manganeso con unos valores similares al del 0% de manganeso. Por lo tanto parece ser que los aceros con medio y nulo contenido de manganeso son los que mejor comportamiento tienen, al tener el coeficiente de fricción más bajo, son los que experimentan unos menores valores de fricción.

Todos los materiales estudiados, experimentan una variación del valor del coeficiente de fricción en las inmediaciones del potencial de corrosión, donde la velocidad de la reacción anódica es igual a la de la catódica, siendo estos cambios más

acusados en la muestra libre de manganeso. En la rama anódica, en la cual el potencial aplicado permite que la huella de desgaste se oxide continuamente formando una película pasiva sobre su superficie, el valor del coeficiente de fricción crece, manteniéndose prácticamente constante durante todo el tramo anódico pasivo el acero AISI 316. Por el contrario, en el caso de las muestras obtenidas por aleación mecánica es menos estable. El valor del coeficiente de fricción desciende una vez que el barrido de potencial sobrepasa la región en la que se observan los transitorios de corriente asociados a la formación de picaduras con un importante incremento de la densidad de corriente.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de solubilizado

En la ilustración 8.108 se muestra la comparativa de todas las curvas en estado de solubilizado y como se puede observar el acero AISI 316L es la que tiene un coeficiente de fricción más elevado, seguido del acero con un contenido del 4% de manganeso, después el acero con 0% de manganeso y por último el acero con 8% de manganeso que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser que el acero con 8% de manganeso es el que mejor comportamiento tiene.

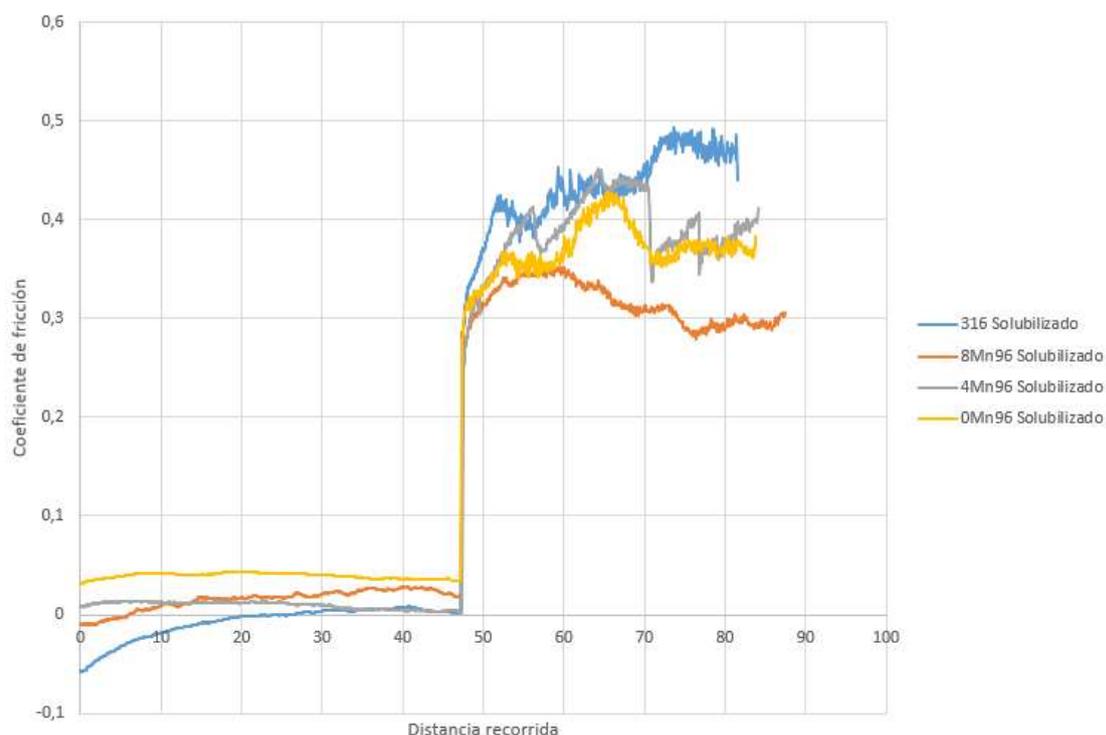


Ilustración 8.108: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de solubilizado.



Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación de la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica durante los ensayos de tribocorrosión proporciona una valiosa información acerca de los cambios provocados por la acción del deslizamiento bajo carga mecánica en la cinética de las diferentes reacciones electroquímicas. A su vez, las reacciones electroquímicas inducen cambios en la composición química de la superficie que conllevan modificaciones en la condiciones del contacto tribológico como reflejan las variaciones del coeficiente de fricción. Sin embargo, el uso de esta técnica presenta algunas limitaciones. La más importante está relacionada con las condiciones que se alcanzan durante el experimento mecánico ajenas al barrido de potencial, como pueden ser la fase de rodadura, transformación del contracuerpo etc..., que pueden interferir con las condiciones superficiales que se alcanzan durante el barrido de potencial. Esto hecho conlleva que algunas de las variaciones del COF pueden estar asociadas a procesos puramente mecánicos.

8.6.3.3. Curvas de polarización anódica junto al coeficiente de fricción.

A continuación se muestran en conjunto las curvas de polarización anódica con carga y las curvas del coeficiente de fricción para algunas de las muestras con el objetivo de comparar la información de ambas curvas. Dichas curvas se corresponden con las muestras que están en estado de temple.

AISI 316L Temple

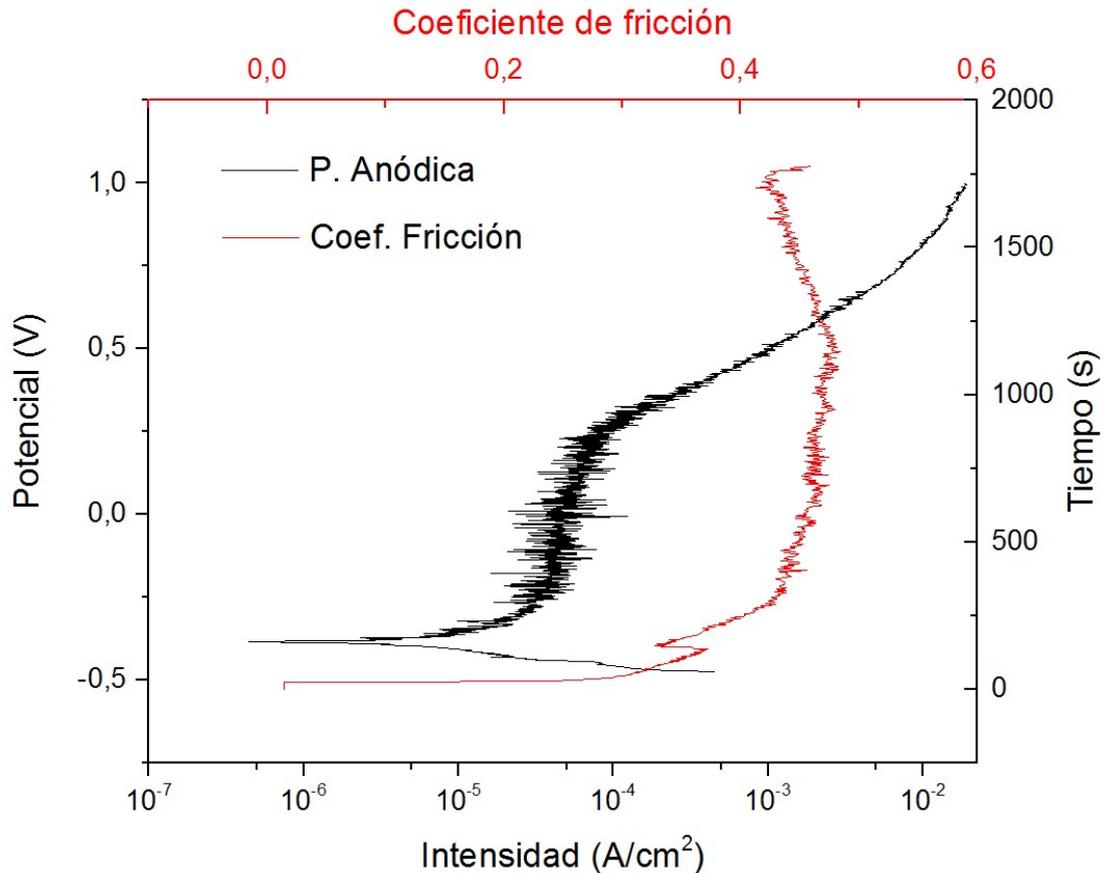


Ilustración 8.109: Curva de polarización anódica con carga junto con la curva del coeficiente de fricción a cada tiempo para el acero AISI 316-L en estado de temple.

En la ilustración 8.109 se puede observar cómo el coeficiente de fricción desde la aplicación de la carga comienza a aumentar progresivamente hasta alcanzar un valor en torno a 0,37, al llegar al potencial de corrosión se observa una variación de éste en las inmediaciones del potencial de corrosión para después volver a aumentar progresivamente hasta un valor en torno a 0,4 en el cual se mantiene al entrar en la zona de pasividad, esto tiene sentido ya que como se dijo este acero es el que mejor se comporta debido a la presencia beneficiosa de níquel y molibdeno que le hace tener una capa pasiva estable, por lo que en esa zona se mantiene relativamente estable el estado superficial del metal lo que provoca que no haya variaciones significativas del coeficiente de fricción. Tras la rotura de la capa pasiva se observa de nuevo un cambio en la curva

del coeficiente de fricción debido a la presencia de picaduras, la disolución del material origina un nuevo descenso del coeficiente de fricción.

8Mn96 Temple

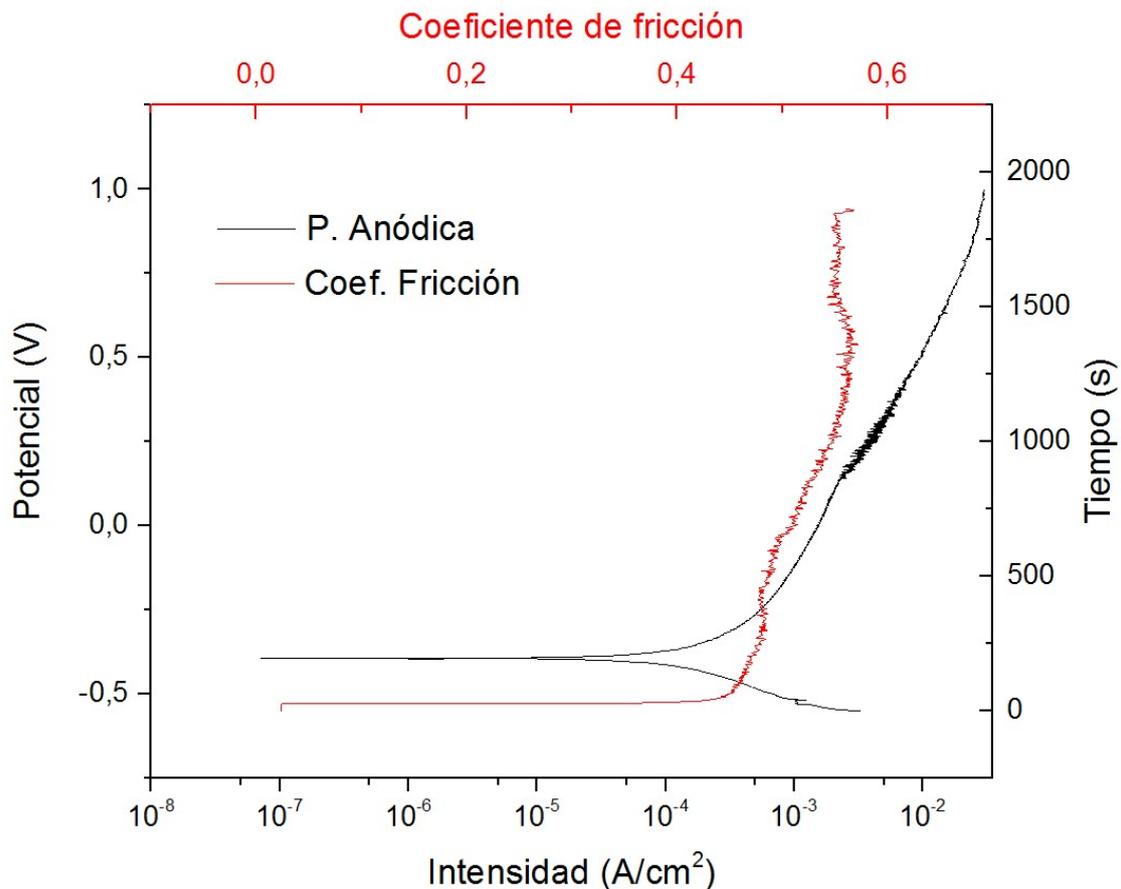


Ilustración 8.110: Curva de polarización anódica con carga junto con la curva del coeficiente de fricción a cada tiempo para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple.

En la ilustración 8.110 se puede observar cómo el coeficiente de fricción desde la aplicación de la carga comienza a aumentar progresivamente hasta alcanzar un valor en torno a 0,45 que parece estabilizarse en torno a la zona del potencial de corrosión para después seguir aumentando de manera suave pero progresiva sin apreciarse grandes variaciones, lo cual se debe a que el material presenta una capa pasiva muy inestable experimentando prácticamente una disolución continua a lo largo de todo el ensayo.

4Mn96 Temple

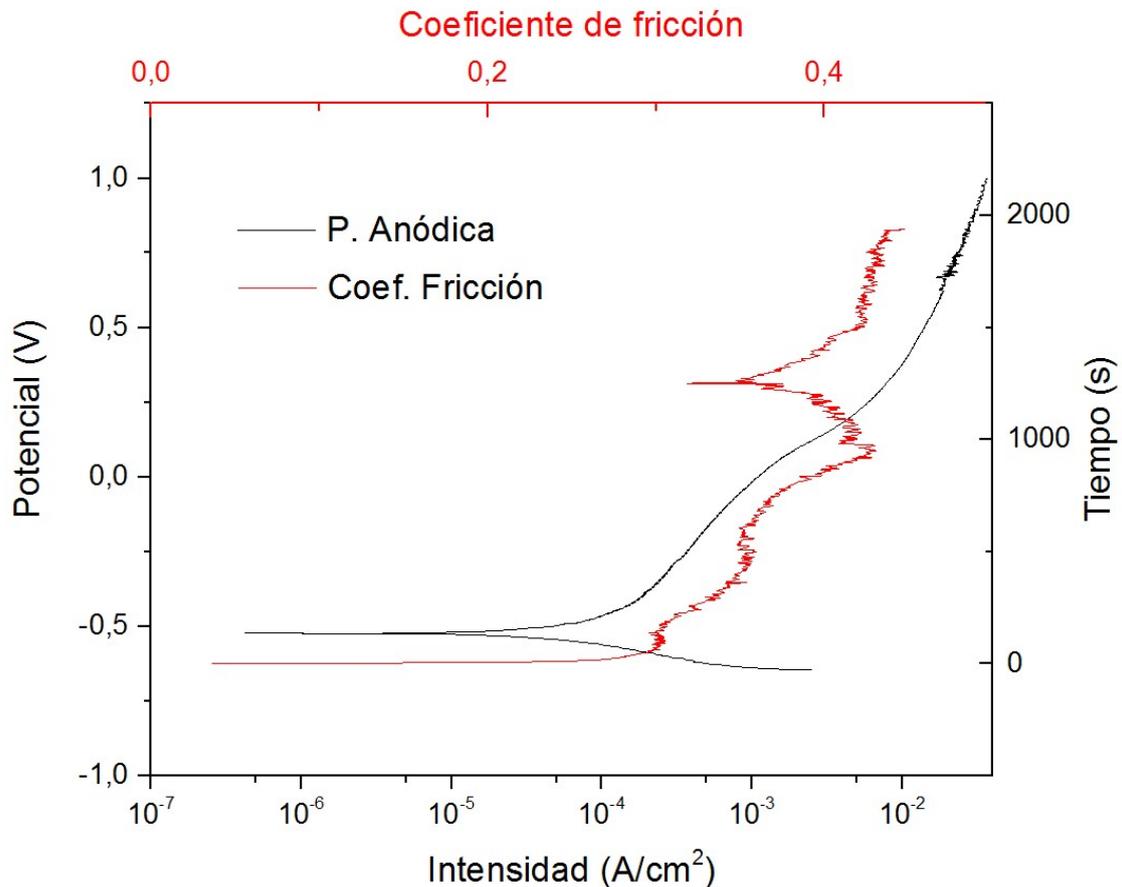


Ilustración 8.111: Curva de polarización anódica con carga junto con la curva del coeficiente de fricción a cada tiempo para el acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple.

En la ilustración 8.111 se puede observar un aumento del coeficiente de fricción desde la aplicación de la carga hasta un valor en torno a 0,3 donde se estanca durante la zona del potencial de corrosión, apareciendo la característica caída de potencial ya observada en otros casos. Después continúa aumentando sobre la zona de pasividad de forma irregular llegando a mantenerse en algún tramo, lo cual indica la presencia de una capa pasiva poco estable para estas composiciones. Tras la zona de pasividad se observa una variación importante del coeficiente de fricción unido a una gran irregularidad, lo que indica la existencia de una superficie metálica muy deteriorada por el efecto combinado de la corrosión por picaduras y el desgaste.

0Mn96 Temple

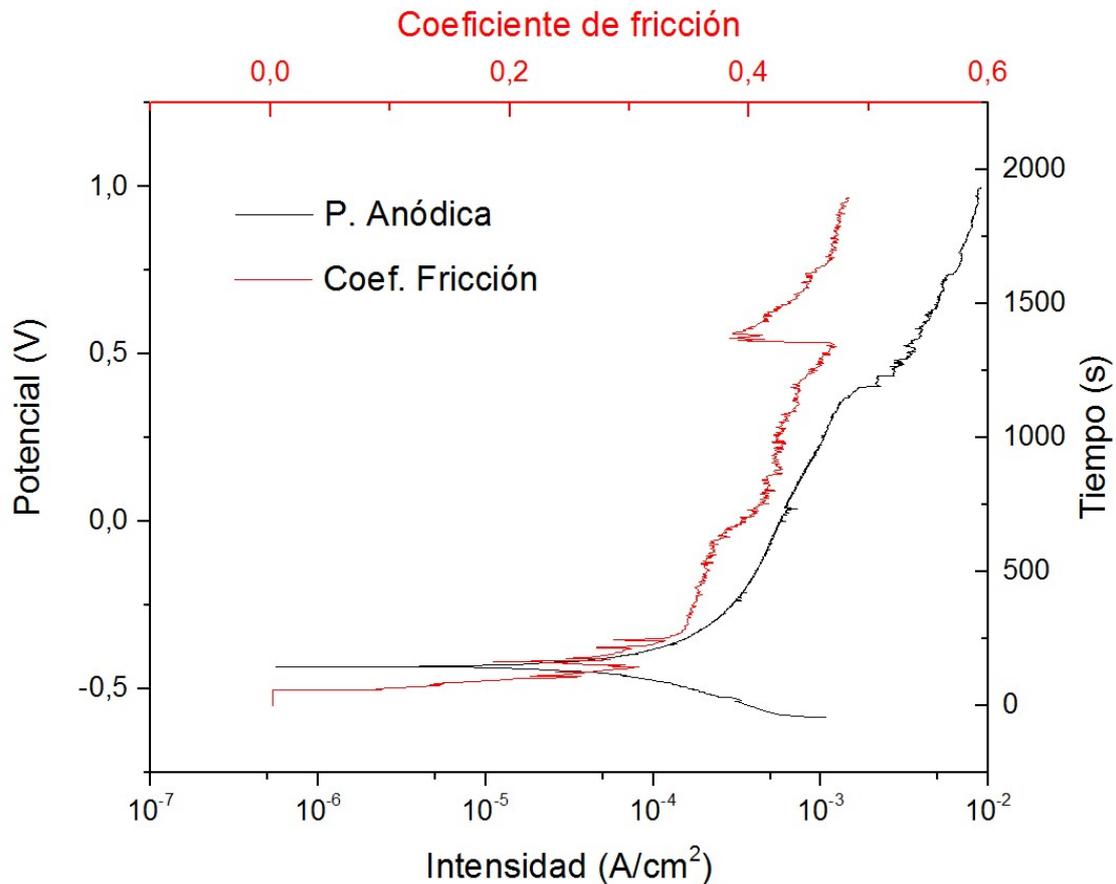


Ilustración 8.112: Curva de polarización anódica con carga junto con la curva del coeficiente de fricción a cada tiempo para el acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple.

En la ilustración 8.112 se observa que al aplicar la carga el coeficiente de fricción aumenta hasta que se llega a la zona del potencial de corrosión donde se observan grandes variaciones asociadas a los cambios electroquímicos que experimenta el acero. Tras este tramo, al entrar en la zona de pasividad el coeficiente de fricción continúa aumentando de manera constante, lo cual es debido a que el material dispone de una capa pasiva que no es completamente estable. Cuando la capa pasiva se rompe se observa una nueva variación del coeficiente de fricción, hay una brusca caída tras la cual aumenta de forma más significativa debido a un mayor deterioro de la superficie metálica.

CONCLUSIÓN

En la mayoría de los casos se observa que los cambios de coeficiente de fricción coinciden con variaciones en el comportamiento anódico del acero a través de las curvas de polarización. Este hecho pone de manifiesto que el cambio en las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo, inducen cambios en la composición química de las superficies, provocando modificaciones en las condiciones de contacto tribológico.

Los materiales estudiados experimentan una variación del valor del coeficiente de fricción en las inmediaciones del potencial de corrosión donde la velocidad de la reacción anódica es igual a la de la catódica. En la rama anódica de los ensayos en la cual el potencial aplicado permite que la huella de desgaste se corroa continuamente formando una película pasiva sobre su superficie, el valor del coeficiente de fricción se mantiene más o menos constante durante todo el tramo anódico pasivo hasta que se rompe la capa pasiva.

Para todos los materiales cualquiera que sea su composición se observa una mayor inestabilidad del coeficiente de fricción a lo largo de la rama anódica que quizá pueda indicar dificultades para formar capas pasivas estables.

8.6.3.4. Pérdida en peso.

A continuación se muestra un gráfico de barras, ilustración 8.113, donde está representado el peso (en gramos) que ha perdido cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

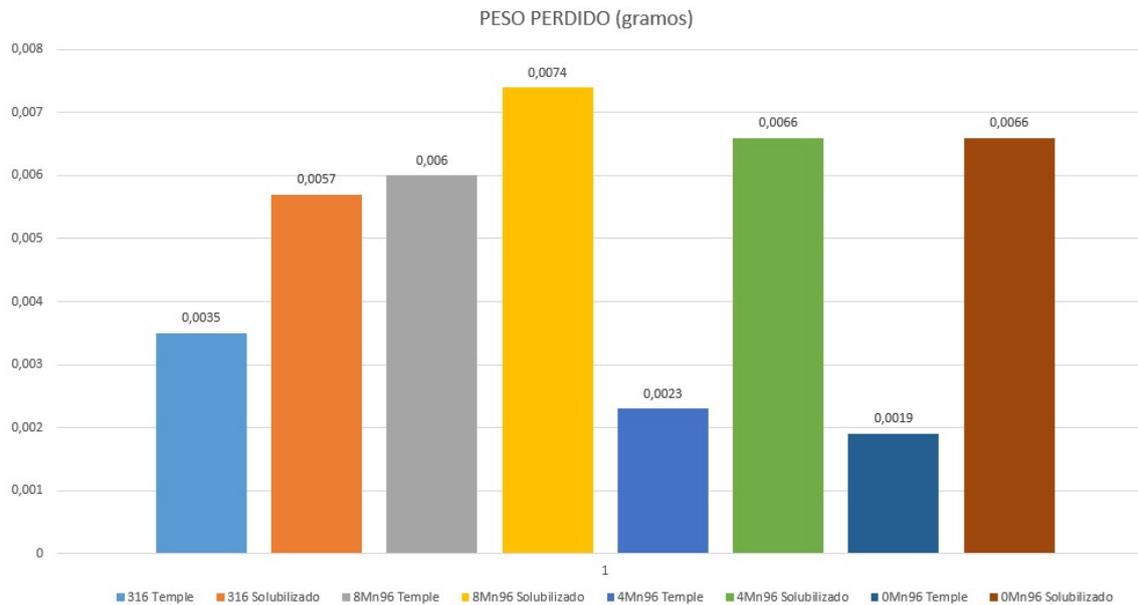


Ilustración 8.113: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

A la vista de la comparativa de los datos se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han perdido menos peso que las mismas muestras en estado solubilizado, al igual que ocurría en los ensayos a circuito abierto.

Es apreciable que la mayor pérdida de peso se da para el acero con 8% de manganeso en tratamiento de solubilizado las muestras que menores pérdidas de peso presentan son las de 4% y 0% de manganeso en estado de temple.

Es destacable que las muestras libres de níquel con bajo e intermedio contenido en manganeso han experimentado una pérdidas de peso inferiores a las del acero de referencia en estado de temple.

8.6.3.5. Volumen desgastado.

Finalmente en la ilustración 8.114 se muestra un gráfico de barras donde está representado el volumen que se ha desgastado (en gramos) en cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

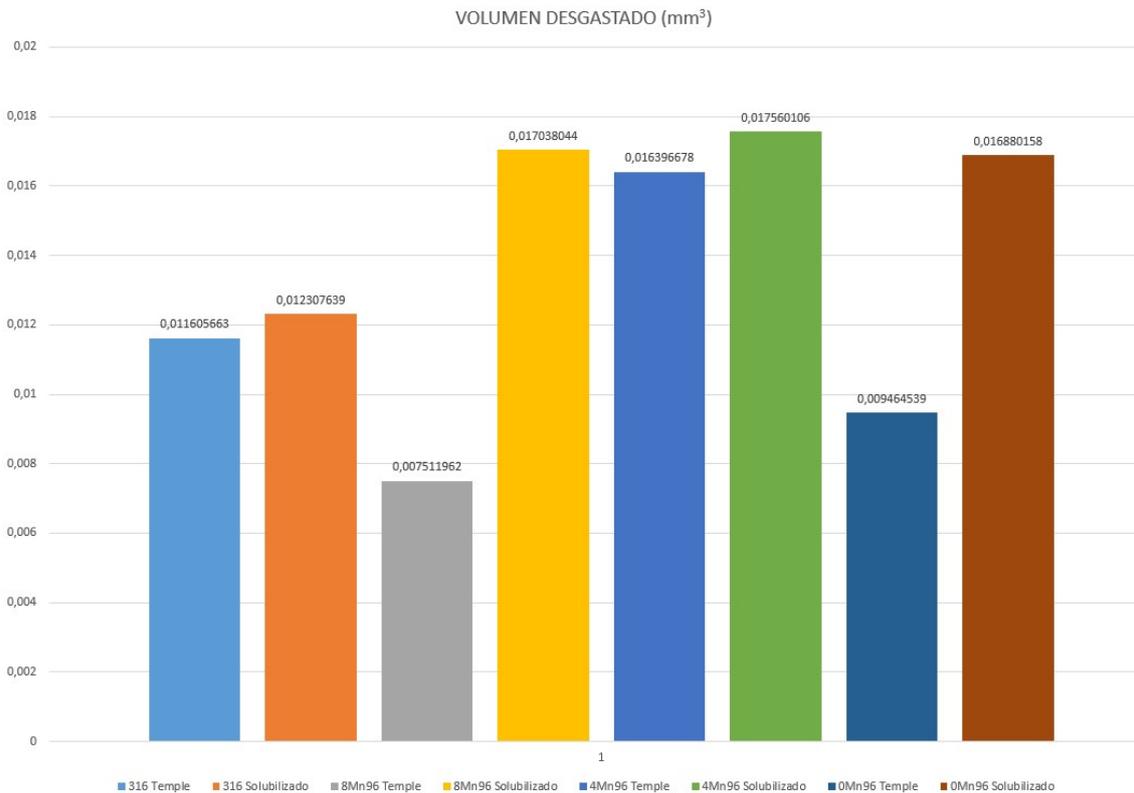


Ilustración 8.114: Volumen desgastado en mm³ por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

Se puede observar que de manera general las muestras de acero en estado de temple han tenido un menor volumen desgastado que las mismas muestras en estado solubilizado, lo cual es coherente con los datos de la pérdida de peso anteriores.

Es apreciable que el mayor volumen desgastado se da para el acero con 4% de manganeso en tratamiento de solubilizado. Las muestras que menor volumen desgastado presentan son las de 8% y 0% de manganeso en estado de temple.

Resulta destacable el buen comportamiento de la muestra libre de níquel y libre de manganeso en estado de temple que es la que presenta la mayor resistencia al desgaste.

8.7. RESULTADOS DEL ENSAYO DE INMERSIÓN DURANTE 12 DÍAS.

En el siguiente apartado se analiza el comportamiento de las muestras obtenidas por aleación mecánica en relación con el acero de referencia tras doce días de inmersión en el medio de ensayo con objeto de comprobar el efecto del tiempo en la respuesta de los distintos materiales frente a la corrosión. Estos ensayos se han realizado exclusivamente sobre las probetas en estado de temple que son las que han dado mejor comportamiento en los ensayos anteriores.

Para conocer el efecto del tiempo se realizan tres tipos de ensayos, un primer ensayo gravimétrico, un segundo ensayo de corrosión a circuito abierto y a continuación un estudio de impedancias y finalmente un ensayo de tribocorrosión a circuito abierto.

8.7.1. ENSAYO DE PÉRDIDA EN PESO.

A continuación se muestran los resultados del ensayo gravimétrico en un gráfico de barras donde está representado el peso (en gramos) que ha perdido cada probeta durante la realización del ensayo de inmersión durante 12 días en PBS a 37°C. Dicha pérdida de peso como ya ha sido detallado en el procedimiento experimental se ha obtenido mediante la diferencia de pesos de las probetas antes y después de la inmersión en el medio de ensayo.

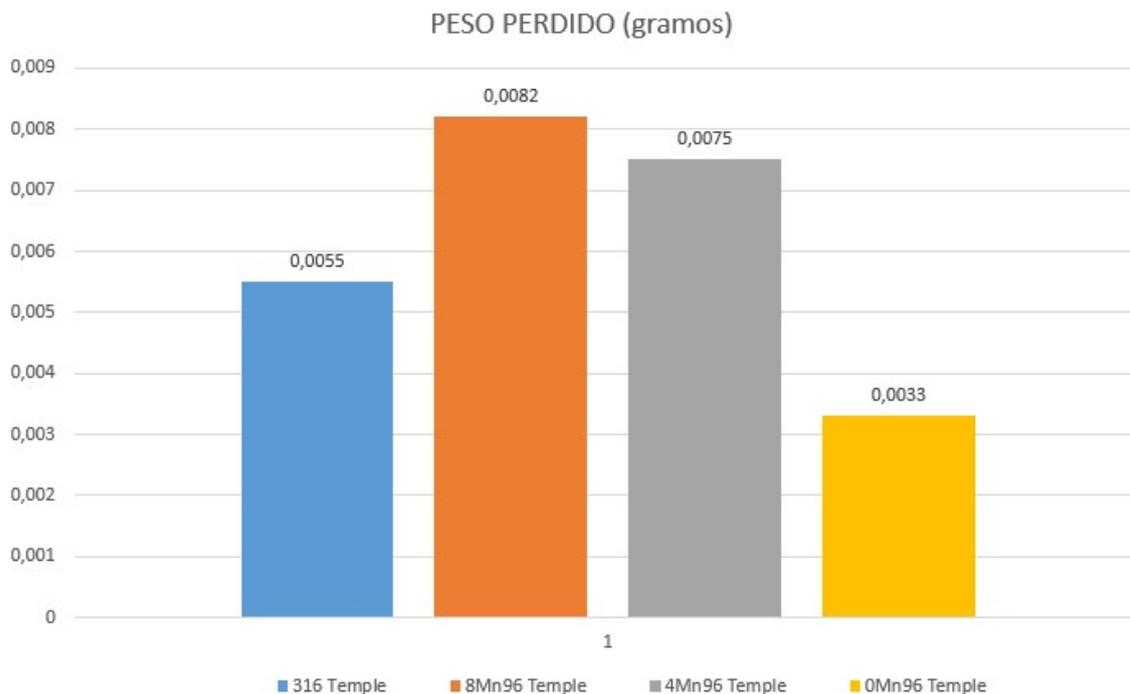


Ilustración 8.115: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de inmersión durante 12 días.

A la vista de los resultados, se puede observar que las probetas con 8% y 4% de manganeso han tenido una pérdida de peso similar y claramente superiores al resto.

Cabe destacar que la probetas que menos peso ha perdido ha sido la que tiene 0% de níquel y 0% de manganeso seguida de la del acero de referencia AISI 316-L. Por lo que se puede concluir que la ausencia de manganeso ha sido beneficiosa frente al comportamiento de las probetas en este ensayo de corrosión y que tras un tiempo de ensayo medianamente prolongado se ha conseguido obtener un material por aleación mecánica libre de níquel y manganeso de mejor comportamiento que los aceros inoxidable convencionales.

8.7.2. ENSAYO DE CORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO.

En la ilustración 8.116 se muestra el registro de potencial a circuito abierto de las muestras después de haber estado sumergidas durante 12 días en PBS a 37°C.

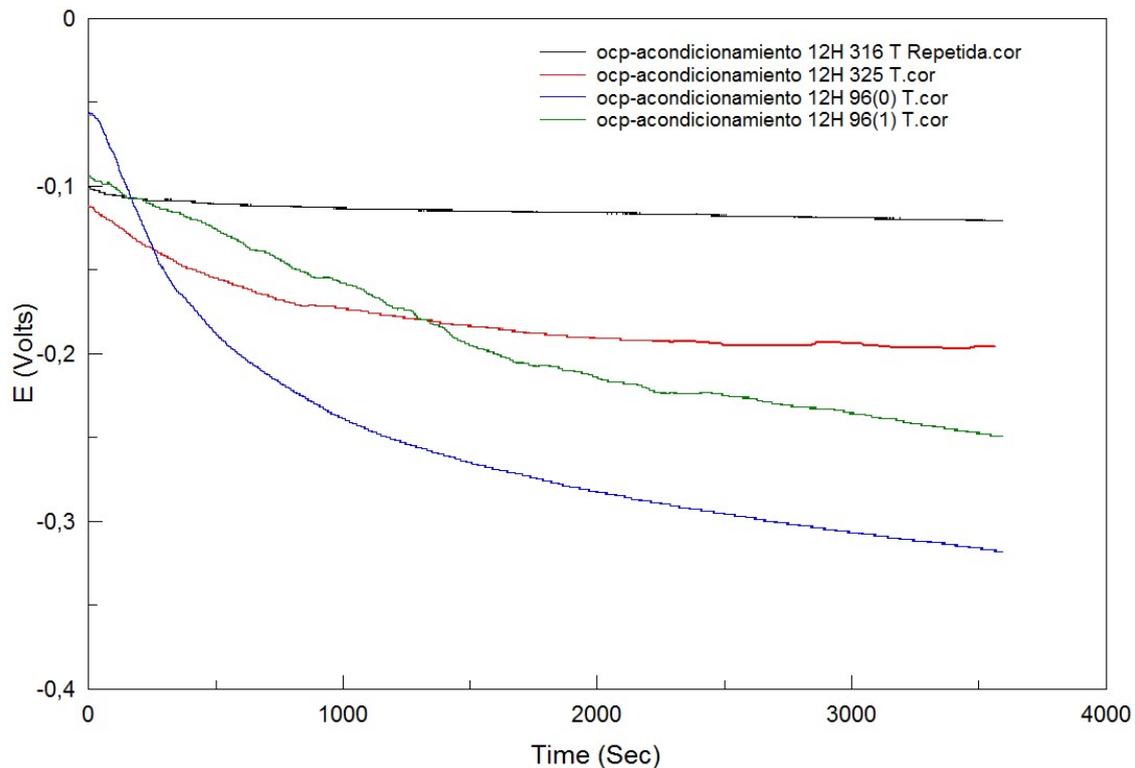


Ilustración 8.116: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de temple.

En la figura se observa que inicialmente el potencial es muy similar para las tres muestras obtenidas por aleación mecánica y el acero de referencia 316L. A medida que progresa el ensayo se observa un comportamiento claramente diferente para las muestras obtenidas por aleación mecánica y el acero referencia. En el caso del acero de referencia el potencial permanece prácticamente constante lo que indica que podría haberse formado una capa pasiva estable, mientras que para las muestras obtenidas por aleación mecánica se observa una clara caída de potencial como ya se ha observado en las muestras que no se han sumergido previamente en la solución de ensayo. Pese a ello los valores registrados son claramente superiores a los observados sin la exposición previa al medio lo que es indicativo de que el contacto de todos los materiales con el medio supone un efecto positivo lo que podría ser indicativo de que se van formando capas pasivas en las aleaciones obtenidas por aleación mecánica que cada vez protegen mejor al acero tal y como podemos observar en la ilustración 8.117.

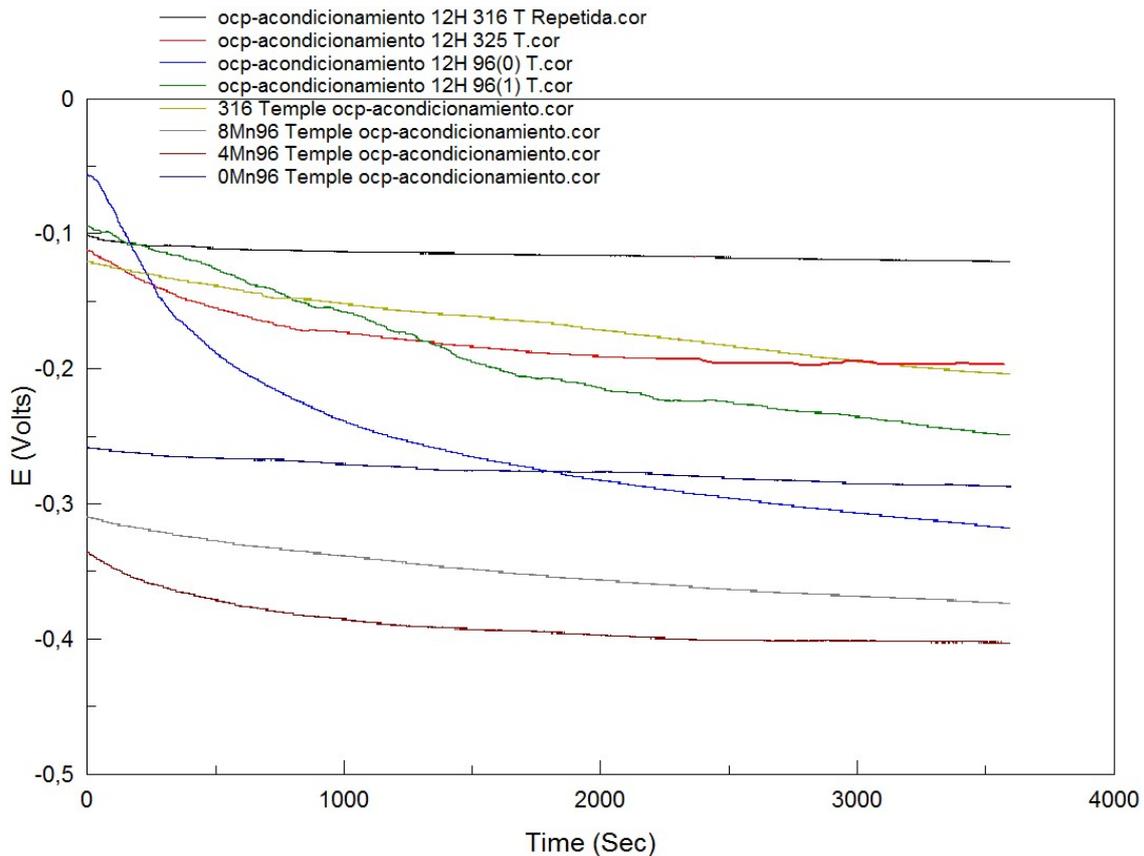


Ilustración 8.117: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de temple con y sin inmersión previa en el medio.

8.7.3. ENSAYO DE CORROSIÓN ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

A continuación se muestran los resultados de EIS obtenidos para las muestras templadas sometidas a 12 días de inmersión en la solución de ensayo. Se analizan en primer lugar los diagramas de Nyquist y de Bode y posteriormente se realiza el estudio mediante circuitos equivalentes.

En primer lugar se analiza el diferente comportamiento de las muestras templadas en el diagrama de Nyquist y Bode en función de su composición.

En la ilustración 8.118 se observa el comportamiento de todas las muestras sumergidas en la solución de ensayo durante 12 días sin que se realice ningún tipo de acondicionamiento superficial.

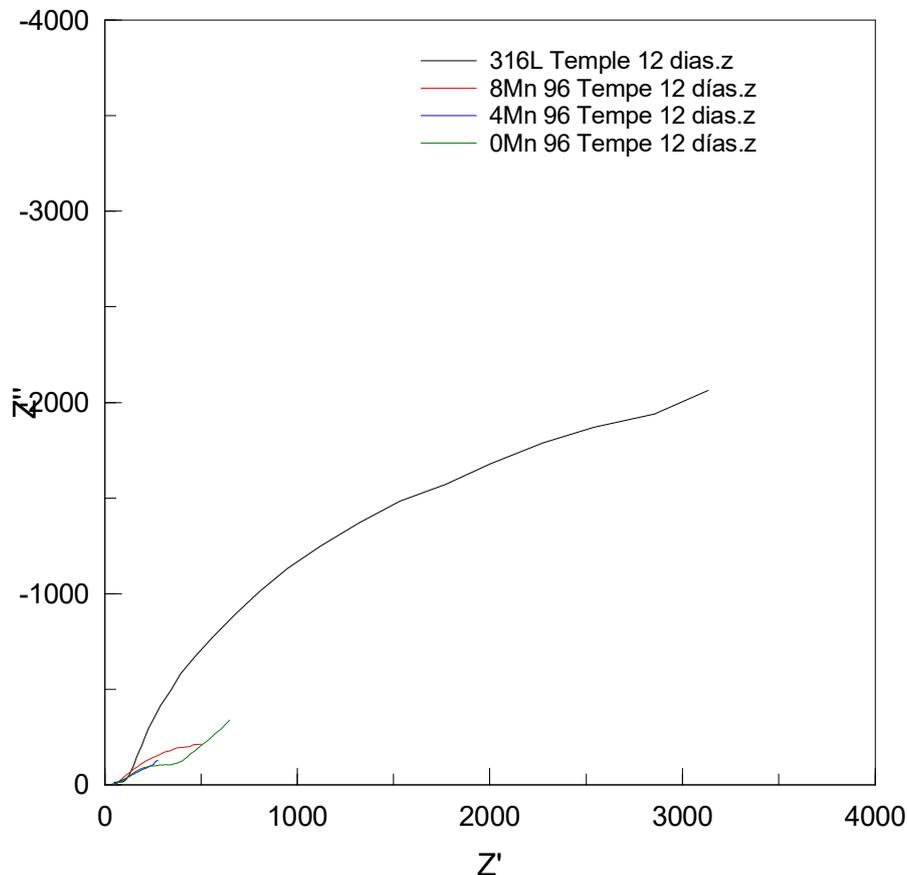


Ilustración 8.118: diagrama de Nyquist de las muestras de acero en estado de temple tras la inmersión.

En el diagrama de Nyquist queda claramente puesto de manifiesto el diferente comportamiento de las muestras obtenidas por aleación mecánica y el acero de referencia. Este último es el que presenta un semicirculo de radio claramente mayor lo que indica que la capa de óxido de cromo que se forma en este caso es mucho más resistente que la formada sobre las muestras obtenidas por aleación mecánica a consecuencia de la presencia de níquel y molibdeno.

Con respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica se observa que la muestra con un 4% de Manganeso tiene menor resistencia a la transferencia de carga que la del 8% o 0%, ilustración 8.119.

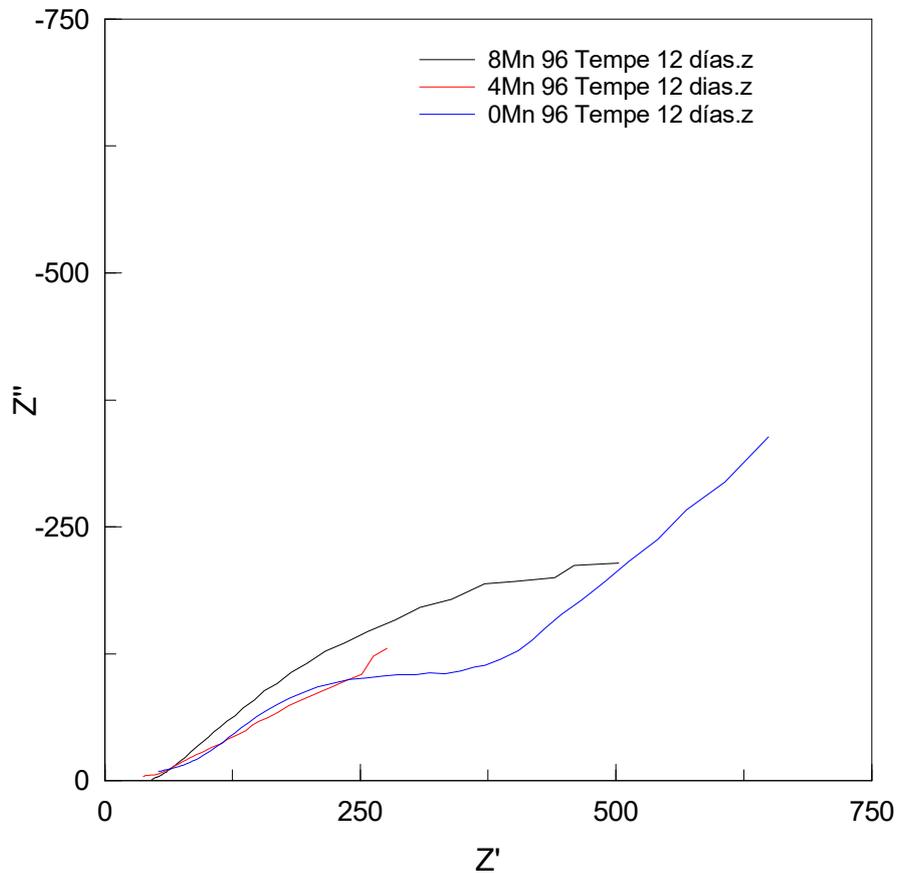


Ilustración 8.119: diagrama de Nyquist ampliado en la zona de bajas frecuencias de las muestras de acero en estado de temple tras la inmersión.

En el diagrama de Bode también se observa claramente que el módulo de impedancias es claramente superior en el acero de referencia 316L en la zona de bajas frecuencias. En la zona de altas frecuencias es en todos los casos similar ya que corresponde a la resistencia de la solución.

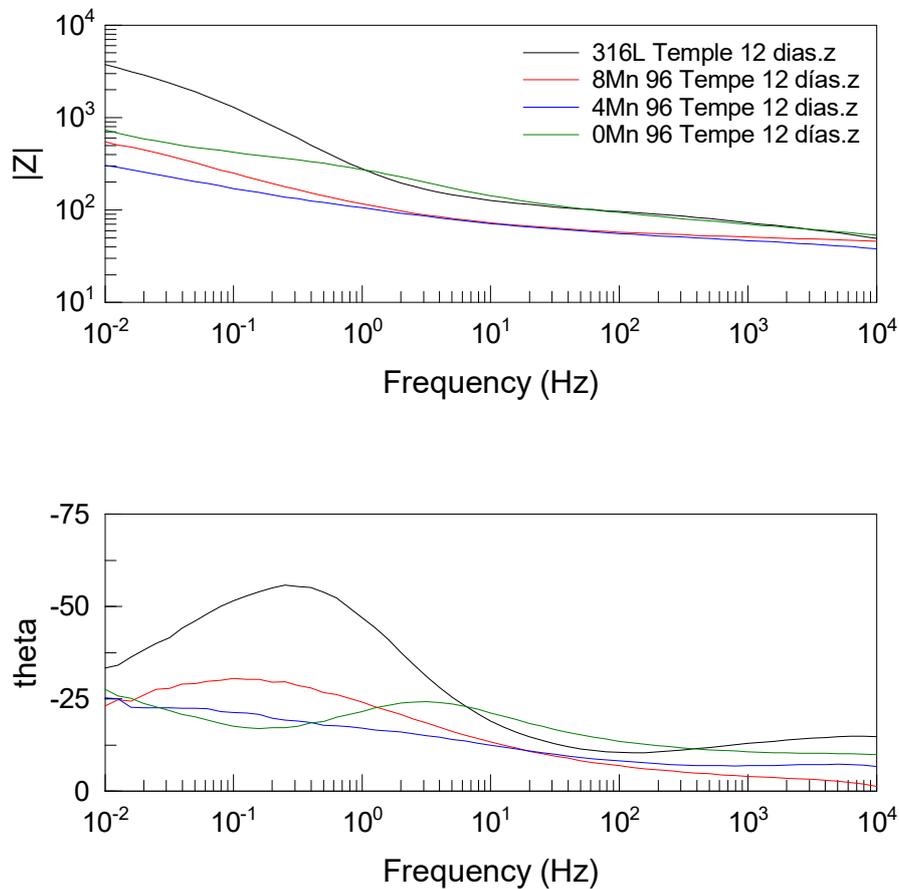


Ilustración 8.120: diagrama de Bode de las muestras de acero en estado de temple tras la inmersión.

Con respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica la muestra con 0% de manganeso es la que presenta un módulo de impedancias claramente superior en todo el barrido de frecuencias.

En el diagrama del desfase, se aprecia de forma muy visible que en los dos casos aparece un desfase con un punto máximo que aparece claramente desplazado a frecuencias mayores para la muestra con aleación mecánica sin manganeso. Este desfase se relaciona con la capacitancia de la doble capa que se forma sobre la superficie de los aceros. Es en el acero de referencia en el que el desfase es más intenso.

A continuación analizamos el efecto del tiempo de inmersión en el acero de referencia AISI 316L. En la ilustración 8.121 se observa el diagrama de Nyquist y en la ilustración 8.122 el de Bode.

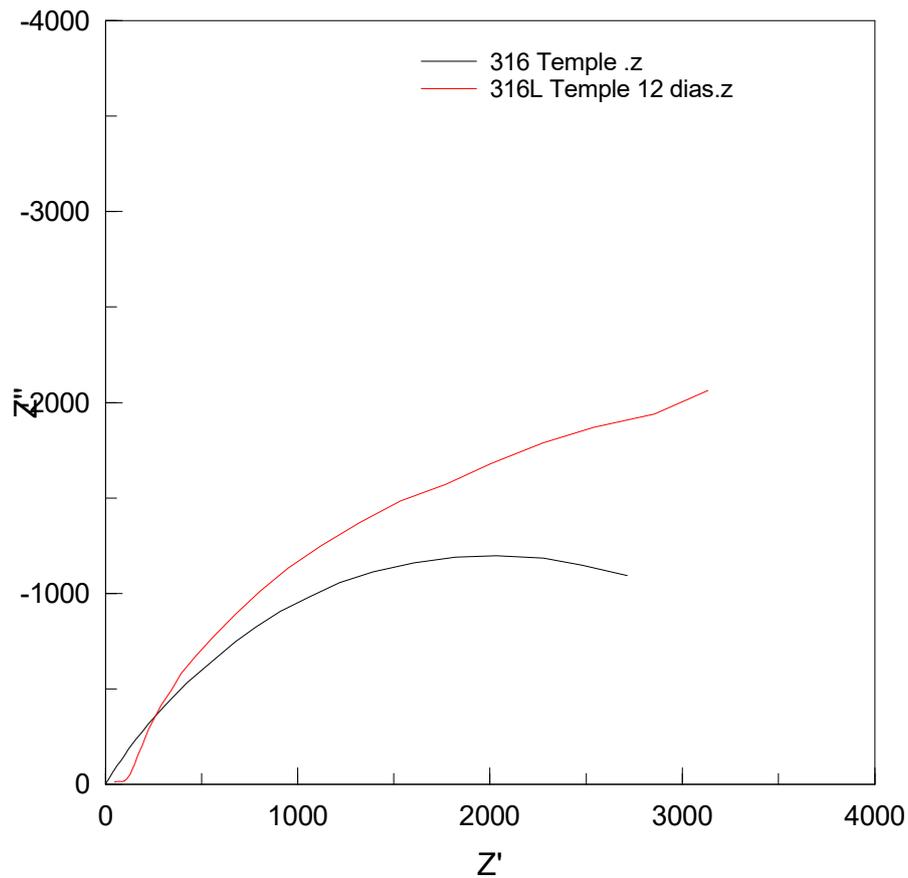


Ilustración 8.121: diagrama de Nyquist del acero AISI 316-L sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

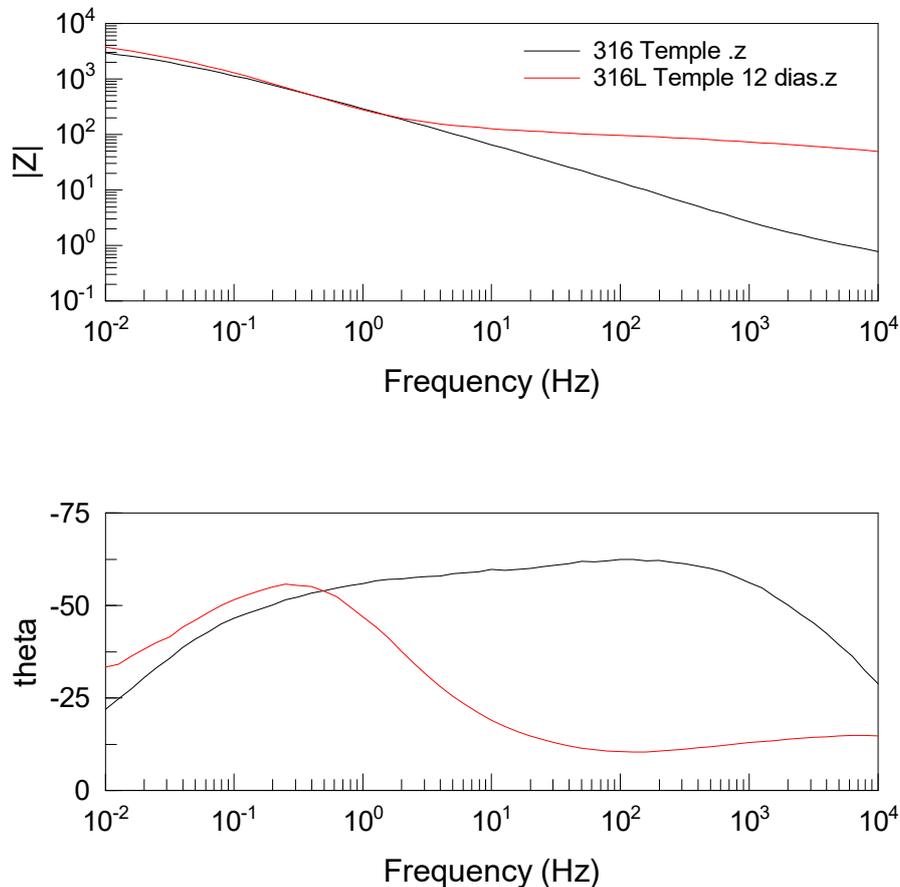


Ilustración 8.122: diagrama de Bode del acero 316-L sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

En el diagrama de Nyquist se observa que la resistencia de la transferencia electrónica es ligeramente mayor en la muestra que ha estado expuesta al medio, lo que indicaría que la capa pasiva que se ha formado tras los doce días de exposición es más continua y protege mejor. En el diagrama de Bode se observa que la resistencia de la solución es mayor en el ensayo realizado tras doce días de exposición y también hay una clara modificación en el desfase. El punto máximo aparece desplazado hacia frecuencias claramente menores.

En las ilustraciones 8.123 y 8.124 se observan los diagramas de Nyquist y Bode respectivamente de la muestra con un 8% de manganeso obtenida por aleación mecánica.

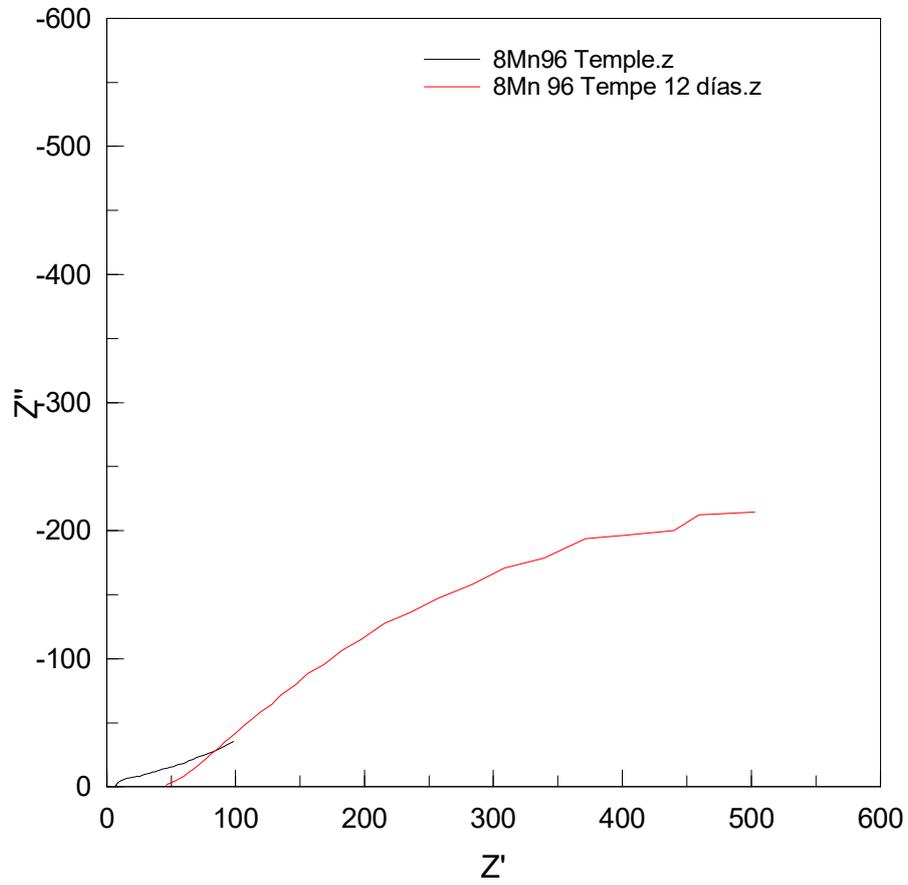


Ilustración 8.123: diagrama de Nyquist del acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

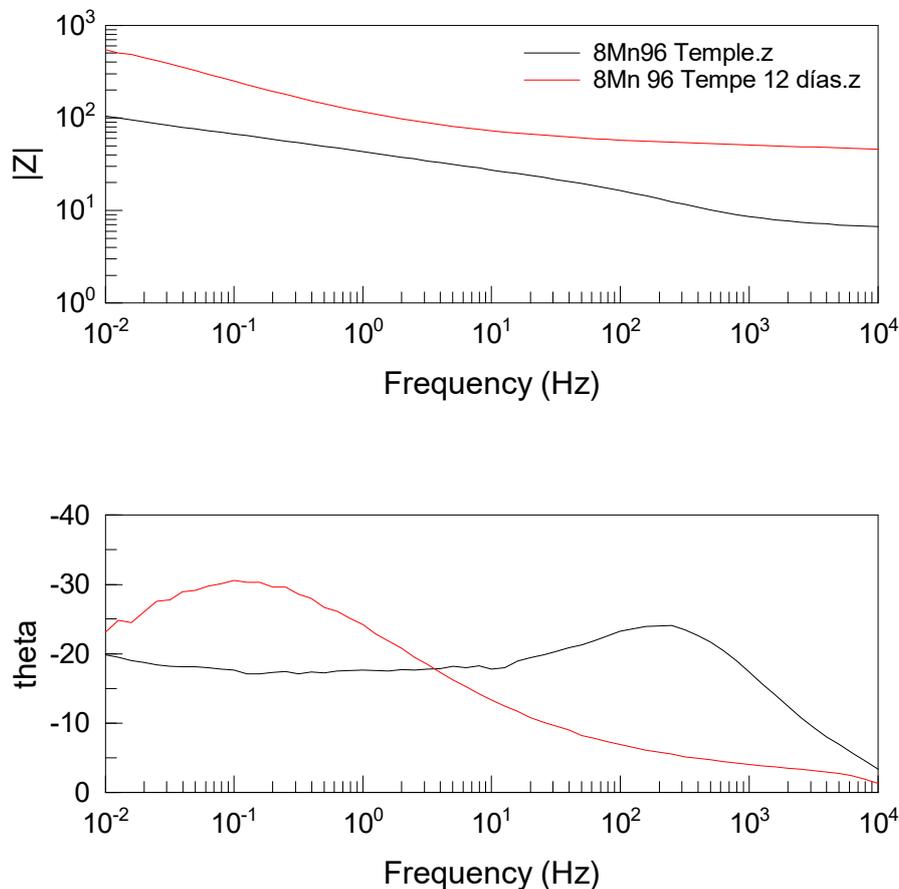


Ilustración 8.124: diagrama de Bode del acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

El efecto del tiempo de ensayo es claramente más notable que en el caso del acero de referencia según del diagrama de Nyquist. Observamos claramente que el semicírculo se desplaza hacia la derecha y tiene un radio claramente superior. Esto indica que la capa pasiva que se forma sobre este material tras los doce días de inmersión es mucho más resistente. Este hecho también puede constatarse en el diagrama de Bode en el que el módulo de impedancias es claramente superior durante todo el barrido de frecuencias para la muestra con doce días de inmersión no sólo en la zona de altas frecuencias, equivalente a la resistencia de la solución, como se había observado en el acero de referencia. También se observan diferencias en el desfase, éste

es mayor y desplazado a frecuencias más bajas en las muestras expuestas previamente al medio.

En las ilustraciones 8.125 y 8.126 aparecen los diagramas de Nyquist y Bode para el acero obtenido con polvo con un 4% de manganeso, en los que se observa un efecto del tiempo de inmersión similar al comentado previamente.

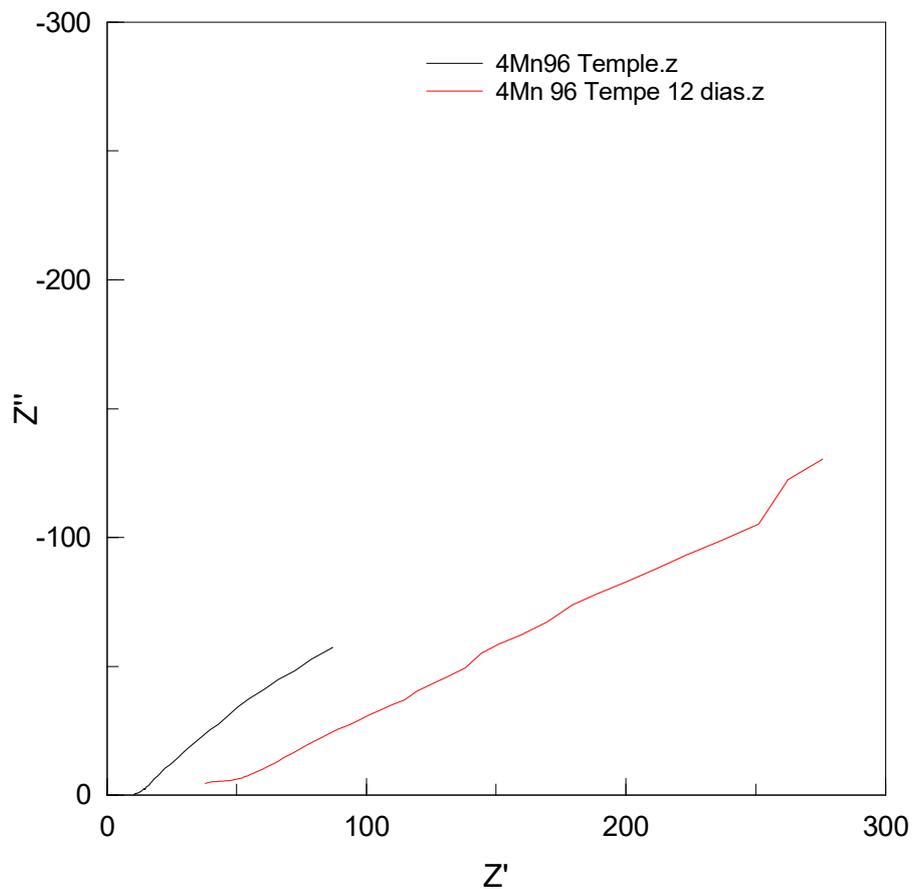


Ilustración 8.125: diagrama de Nyquist del acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

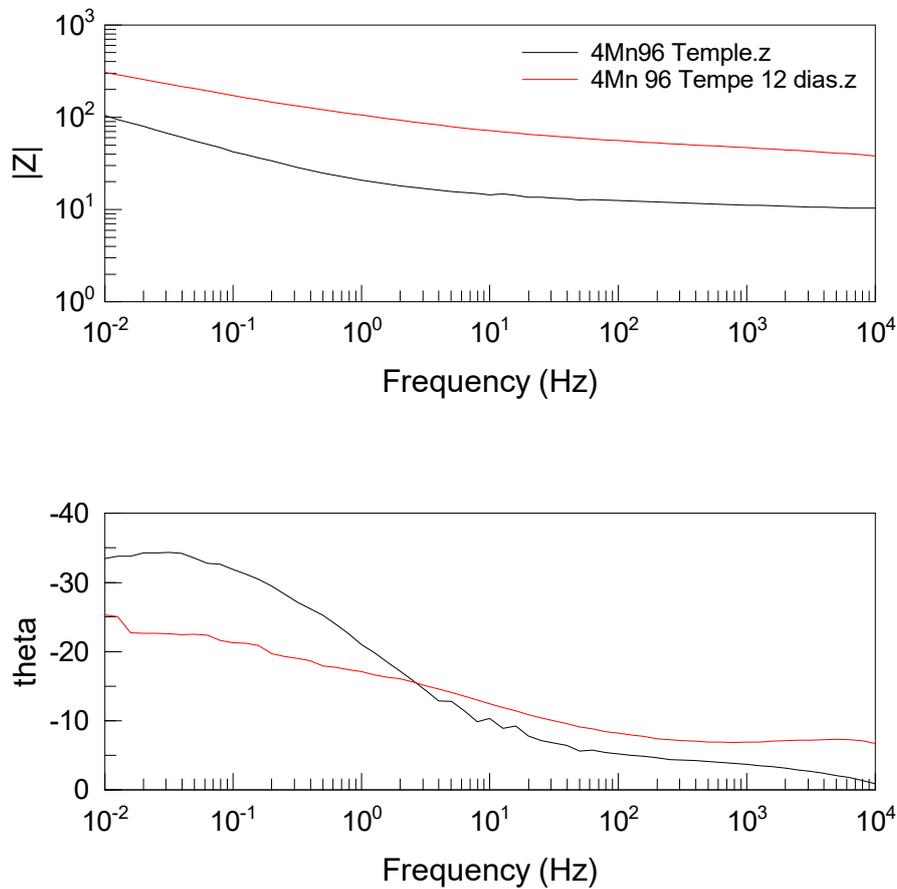


Ilustración 8.126: diagrama de Bode del acero con 0% de níquel, 4% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

El efecto más notable es el aumento del módulo de impedancias a lo largo de todo el barrido de frecuencias para la muestra sumergida previamente en PBS durante doce días.

Finalmente analizamos el efecto de la exposición previa a PBS para la muestra con 0% de manganeso, tal y como se observan en las ilustraciones 8.127 y 8.128.

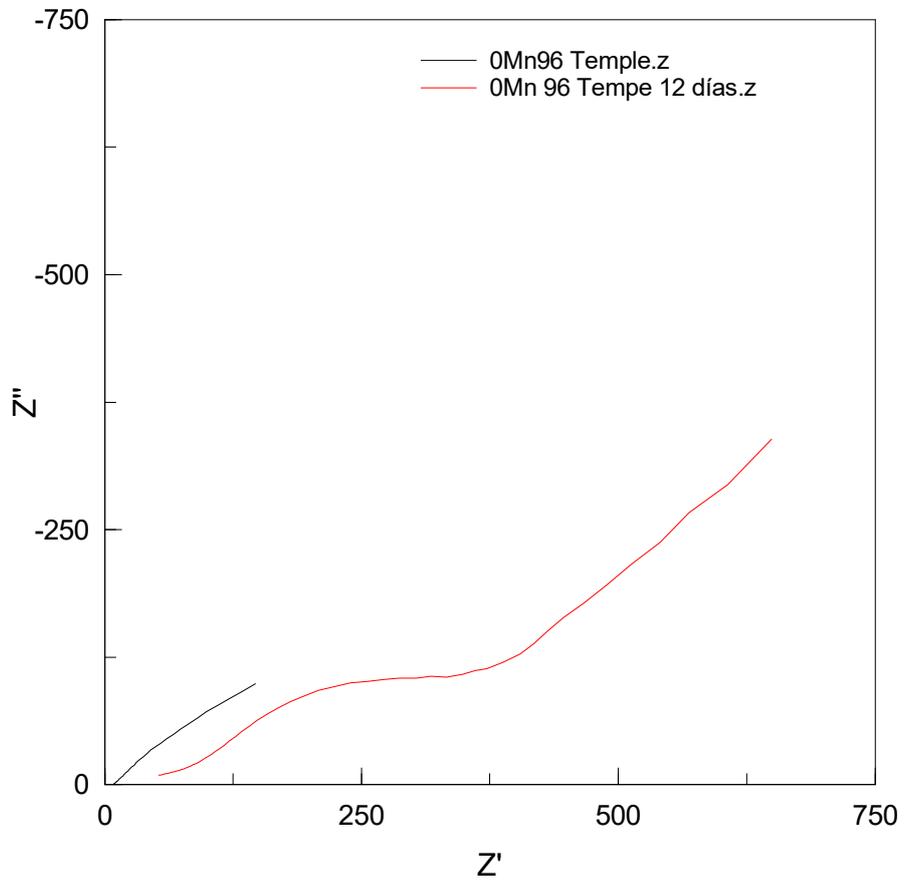


Ilustración 8.127: diagrama de Nyquist del acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

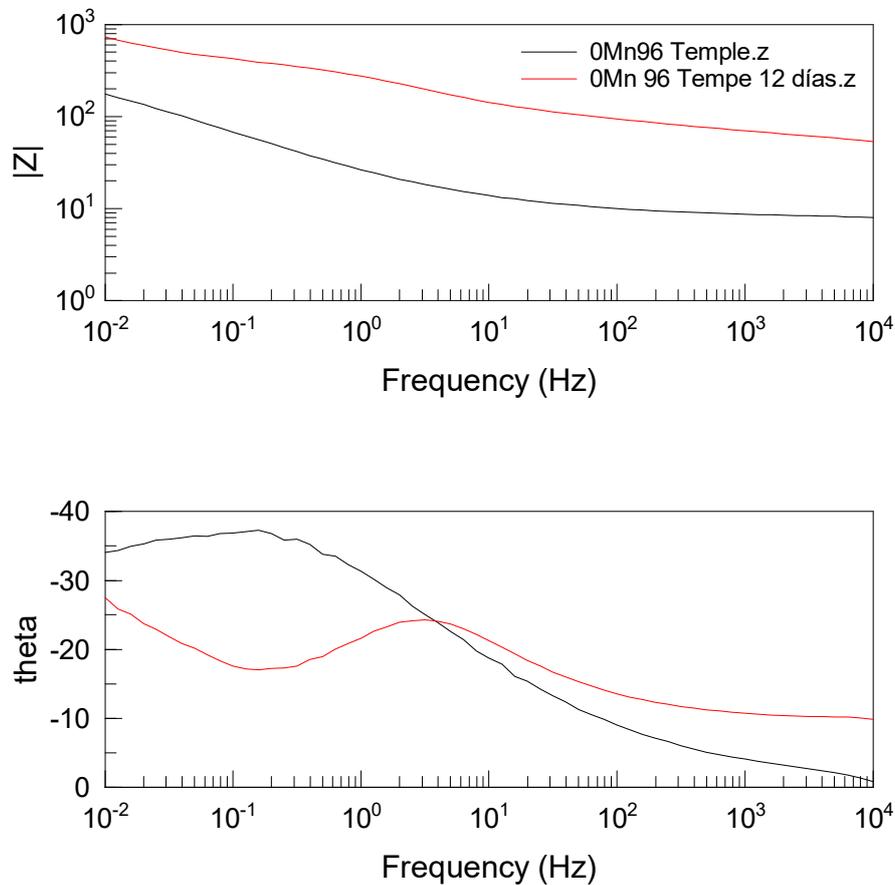


Ilustración 8.128: diagrama de Bode del acero con 0% de níquel, 0% de manganeso y 96 horas de molienda sin inmersión previa (negro) y con inmersión (rojo).

Tanto en el diagrama de Nyquist como en el de Bode se observa claramente que la resistencia a la transferencia de carga aumenta notablemente con el tiempo de exposición a la vez que lo hace el módulo de impedancias. Por todo ello podemos concluir que la exposición previa a la solución de ensayo tiene un efecto especialmente positivo para las muestras obtenidas por aleación mecánica.

Finalmente analizamos los resultados de impedancias de acuerdo con el modelo de circuito equivalentes utilizado en los ensayos sin exposición previa al medio de ensayo. En el que al margen de la resistencia a la solución aparece una constante de tiempo y un elemento de Warburg que simula la difusión de especies. La resistencia R_1

y la capacitancia $C1$ hacen referencia especialmente a la resistencia y capacitancia de la capa pasiva.

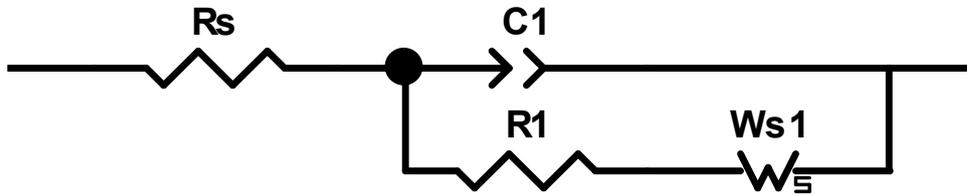


Ilustración 8.129: circuito equivalente.

Los datos del ajuste para las distintas muestras se adjunta en la tabla.

	R_s	$C1T$	$C1P$	$R1$	W_sR	W_sT	W_sP	Error X^2
316 LT 12 días	52.5	1.1E-3	0.66	6498.3	685.3	10.5	0.49	1.1E-4
8% 96h T 12 días	48.5	5.2E-3	0.56	1380.5	193.0	26.3	0.49	1.4E-4
4% 96h T 12 días	42.5	6.7E-3	0.47	438	298	260.8	0.5	1.6E-4
0% 92h T 12 días	48	2.3E-3	0.36	1762	1223	227.9	0.43	3.8E-4

Tabla 8.11: valores del circuito equivalente con los que se ajustan las muestras en estado de temple tras 12 días de inmersión.

Los resultados claramente indican que la exposición al medio ha tenido un efecto beneficioso en el aumento de la resistencia a la polarización y por tanto una clara disminución de la velocidad de corrosión. Con respecto a los resultados mostrados en la tabla sin exposición previa se observa un claro aumento en la resistencia de la solución y en la resistencia $R1$ que engloba a la doble capa y a la resistencia de la capa pasiva, especialmente en las muestras obtenidas por aleación mecánicas. Dentro de estas es una vez más la muestra sin níquel y sin manganeso la que presenta mejor comportamiento.

8.7.4. ENSAYO DE TRIBOCORROSIÓN A CIRCUITO ABIERTO (OCP) TRAS 12 DÍAS DE INMERSIÓN.

8.7.4.1. Curvas de potencial a circuito abierto (OCP) tras 12 días sumergidas.

A continuación se exponen los resultados del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto en medio fisiológico (PBS) que ha sido realizado sobre las muestras de acero, que fueron seleccionadas por sus mejores características, y que habían sido sometidas previamente a un ensayo de inmersión, también en PBS, durante 12 días a 37°C. El ensayo se realizó siguiendo idéntica metodología al realizado sobre el materiales de partida. Durante 7400s se ha registrado el potencial de corrosión a la vez que el tribómetro suministra los datos del coeficiente de fricción para los diferentes materiales. Estos son cada uno de los tipos de acero existentes en su estado de temple. Posteriormente se ha calculado la pérdida en peso y el volumen desgastado que han registrado las muestras durante el ensayo.

Comparativa de las muestras seleccionadas

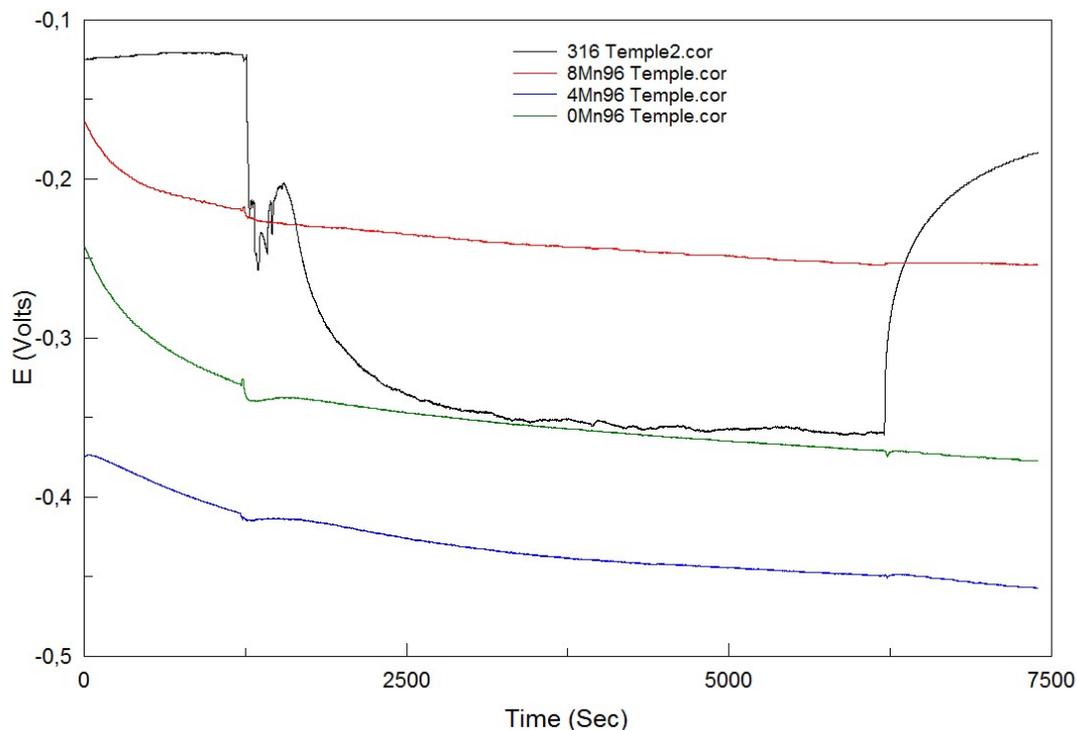


Ilustración 8.130: Registro del potencial a circuito abierto para todas las muestras en estado de temple.

En la gráfica se muestra la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de concluir el deslizamiento frente a la bola de alúmina de las muestras de acero en estado de temple con el objetivo de observar la diferencia de comportamiento existente.

En cuanto al acero AISI 316L muestra el típico comportamiento tribocorrosivo en lo que respecta al registro del potencial a circuito abierto, como ya ocurría en el ensayo sin inmersión previa en el electrolito. Antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico del material en su estado pasivo, debido al carácter protector que le confiere la capa pasiva formada sobre su superficie. El potencial a circuito abierto experimenta un desplazamiento abrupto en sentido catódico al iniciar el deslizamiento a los 1200s como consecuencia de la rotura total o parcial de la capa pasiva por el efecto mecánico, que es casi instantáneo con la aplicación de carga. Este desplazamiento se debe a que el potencial a circuito abierto de un material en su estado activo es más negativo que el que exhibe en estado pasivo. Al terminar el deslizamiento a los 6200s, los valores de potencial recuperan en cierta medida los valores registrados antes de aplicar la carga lo que indica que se vuelve a formar la capa pasiva.

En cambio, se observa un comportamiento muy diferente en el resto de muestras que comparamos. Todas tienen un comportamiento muy similar entre ellas que es el típico de aceros con una capa pasiva inestable en el medio, la cual ha podido formarse durante los 12 días de inmersión de las muestras en PBS a 37°C. Por tanto, durante la fricción, incluso bajo la aplicación de cargas elevadas, el potencial solo cambia algunos milivoltios no se reflejándose los cambios que ocurren en la zona de contacto ya que la eficiencia del acoplamiento galvánico entre el material nuevo de la zona de fricción y las superficies sin desgaste es insignificante.

En cuanto al efecto de la composición química se observa que, por orden decreciente de potencial, primero se encuentra la muestra de acero con un 8% de manganeso, que es la que tiene un comportamiento más noble, seguida de la del 0% de manganeso y por último la del 4% de manganeso. Esto resulta interesante de cara a la aplicación de estos aceros como biomateriales, pues, aunque el acero AISI 316L mantiene un potencial de corrosión superior en ausencia de deslizamiento, cuando se aplica la carga su potencial se ve afectado de manera notable descendiendo a valores

por debajo de la muestra de 8% de manganeso y similares a los de la muestra de 0% de manganeso.

A continuación se procede a comparar el efecto que ha tenido la inmersión de 12 días en PBS, para ello se va a estudiar sobre dos muestras, la de acero AISI 316L en tratamiento de temple y la de acero libre de níquel y manganeso, 96 horas de molienda en tratamiento de temple, la diferencia existente en las curvas que muestran la evolución del potencial a circuito abierto antes y después de haberse realizado la inmersión.

En la ilustración 8.131 se puede observar la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y después de concluir el deslizamiento frente a la bola de alúmina del acero 316L sometido a un tratamiento de temple, en un caso antes y en otro después de realizar la inmersión en PBS a 37°C para observar la diferencia de comportamiento existente.

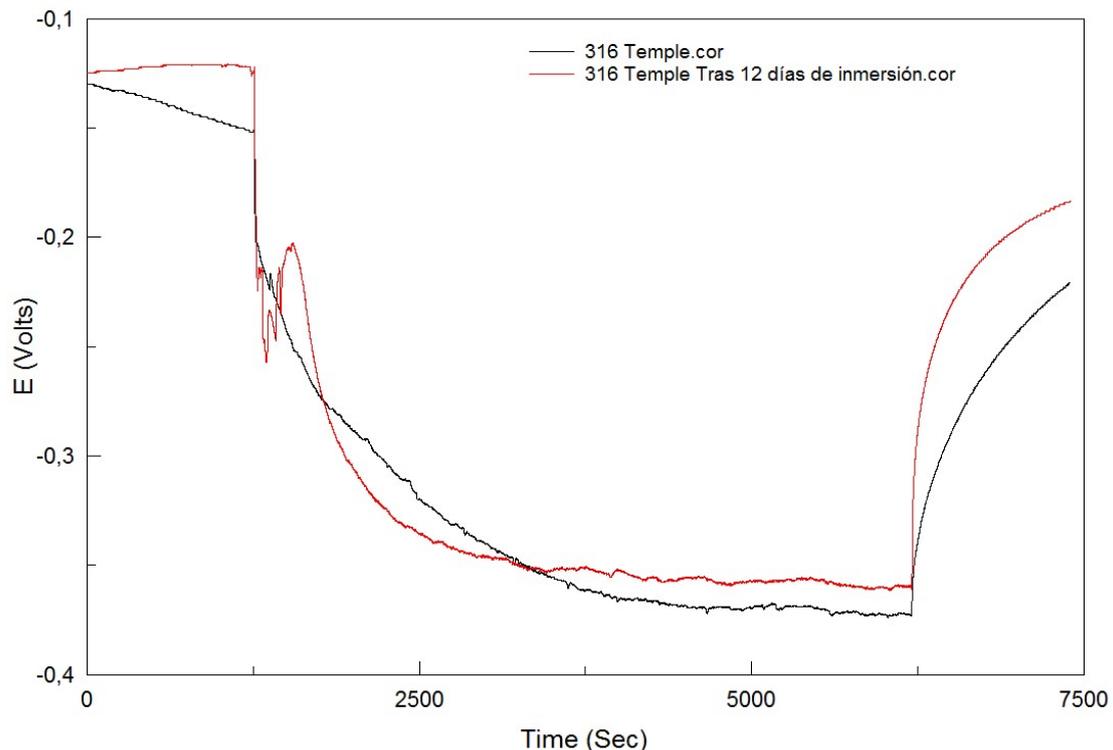


Ilustración 8.131: Registro del potencial a circuito abierto para el acero AISI 316-L en estado de temple antes de la inmersión (negro) y después de la inmersión (rojo).

El acero, como ya se ha comentado muestra en ambos casos el típico comportamiento tribocorrosivo en lo que respecta al registro del potencial a circuito abierto. Antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico del material en su estado pasivo, debido al carácter protector que le confiere la capa pasiva formada sobre su superficie y por tanto más positivo. En ambos casos el potencial a circuito abierto experimenta un desplazamiento abrupto en sentido catódico al iniciar el deslizamiento a los 1200s como consecuencia de la rotura total o parcial de la capa pasiva por el efecto mecánico y al terminar el deslizamiento a los 6200s, los valores de potencial recuperan en cierta medida los valores registrados antes de aplicar la carga lo que indica que se vuelve a formar la capa pasiva.

A pesar de que ambas curvas no difieren en exceso, puede afirmarse que el acero al que se le ha realizado la inmersión ha desarrollado una capa pasiva más estable, hecho que se observa en la primera parte del ensayo, antes de aplicar el deslizamiento, puesto que mientras que el acero sin inmersión previa se disuelve, el que ha estado 12 días sumergido tiene un potencial más noble y más constante. Además, al finalizar el deslizamiento la recuperación es mayor y más rápida en el acero que ha sido sumergido. También durante el deslizamiento tiene un potencial ligeramente superior la muestra que ha sido previamente expuesta al medio de ensayo.

En la ilustración 8.132 se puede observar la evolución del potencial a circuito abierto en un caso antes y en otro después de realizar la inmersión en PBS a 37°C del acero libre de níquel y manganeso, 96 horas de molienda en tratamiento de temple.

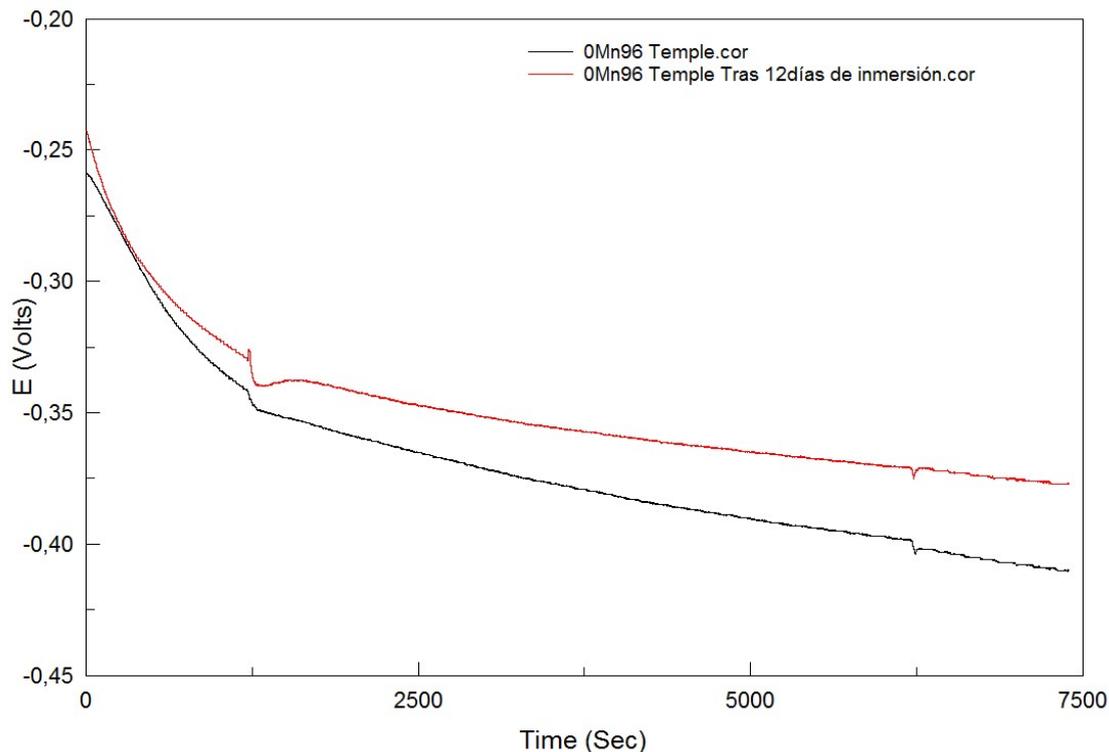


Ilustración 8.132: Registro del potencial a circuito abierto para el acero con 0% de níquel, 8% de manganeso y 96 horas de molienda en estado de temple antes de la inmersión (negro) y después de la inmersión (rojo).

Como ya se comentó, en ambos casos primeramente y previo al deslizamiento el material está pasivado, pero con una capa pasiva no estable puesto que se observa una caída continua que indica que el material se disuelve. Cuando comienza el deslizamiento se provoca la rotura parcial de la capa pasiva lo cual se traduce en una bajada de potencial, durante la fricción la disolución continua y finalmente tras eliminar la carga continua la disolución.

Se observa que el acero sometido a la inmersión ha generado una capa pasiva algo más estable que el que no ha sido sumergido, ya que además de tener un potencial más noble a lo largo de todo el ensayo, la caída de potencial es menos pronunciada lo que indica una menor velocidad de disolución del material, este hecho es acorde con los resultados de corrosión comentados anteriormente.

A continuación, comentamos los resultados de resistencia a la fricción y al desgaste observadas en las muestras previamente expuestas a la solución de PBS durante 12 días.

8.7.4.2. Curvas del coeficiente de fricción.

Comparativa de todas las muestras de acero en estado de temple

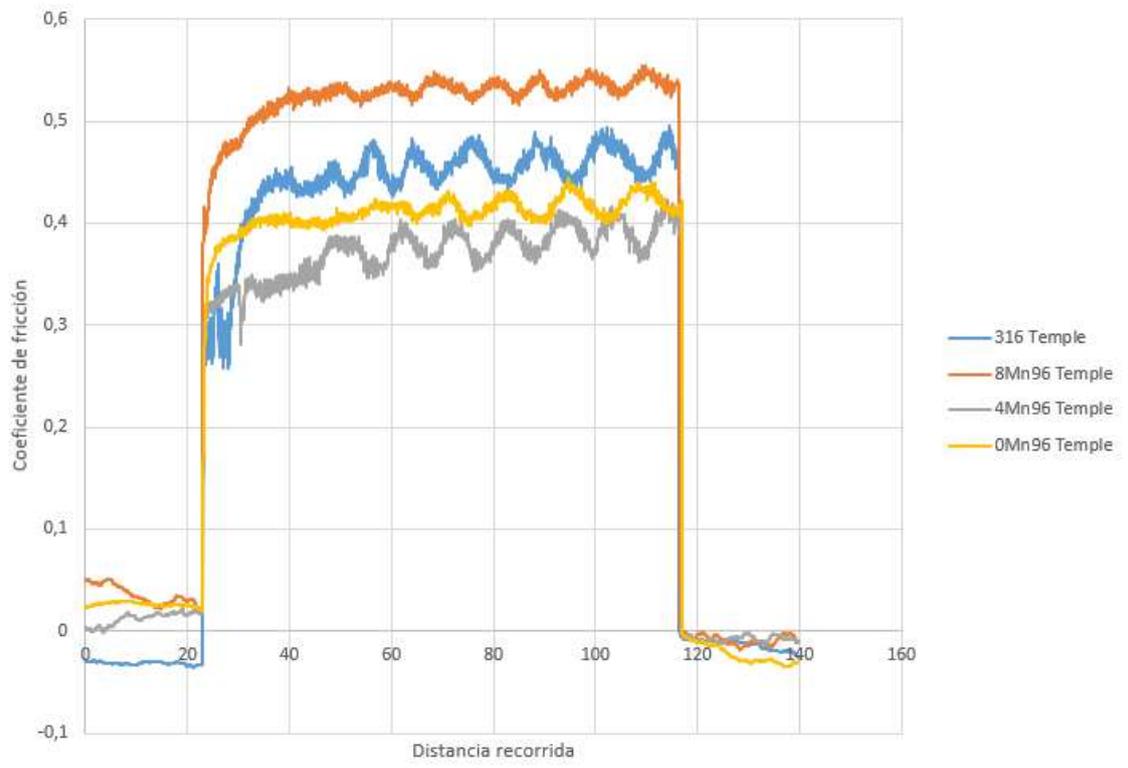


Ilustración 8.133: Registro del coeficiente de fricción para todas las muestras en estado de temple.

A la vista de la comparativa, ilustración 8.133, de todas las curvas del coeficiente de fricción de los aceros en estado de temple se puede observar que el acero con 8% de manganeso es el que tiene un coeficiente ligeramente de fricción más elevado, seguido del acero AISI 316, el acero con 0% de manganeso, y por último el acero con 4% de manganeso que es el que menor coeficiente de fricción tiene. Por lo tanto parece ser el acero con 4% de manganeso el que mejor se comporta debido a que es el que presenta una mayor resistencia a la fricción.

El efecto de la inmersión de 12 días en PBS a 37°C ha modificado los datos del coeficiente de fricción pues todas las muestras han experimentado un mayor nivel de ruido, lo que es indicativo de que el estado superficial se ha modificado, lo cual puede deberse a la formación de una capa pasiva más rugosa. También se observa en general

un crecimiento del coeficiente de fricción, lo cual ratifica lo dicho, pues las superficies en peor estado dificultan más el deslizamiento y disminuyen la resistencia a la fricción.

8.7.4.3. Pérdida en peso.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado el peso (en gramos) que ha perdido cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto sobre las muestras a las que se les realizó previamente un ensayo de inmersión en PBS a 37°C durante 12 días.

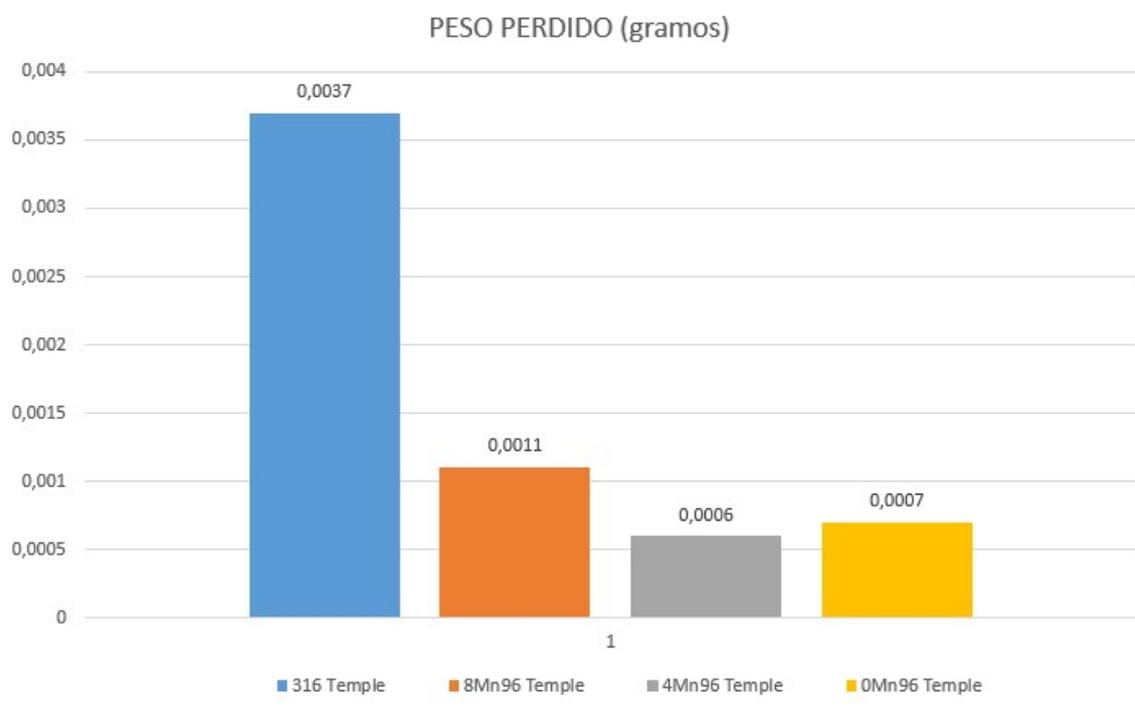


Ilustración 8.134: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto tras 12 días de inmersión.

Puede observarse como es el acero AISI 316L en tratamiento de temple el que más se ve afectado habiendo perdido una cantidad de peso muy superior al de las otras muestras, como ya ocurría en las muestras que no habían sido previamente expuestas al medio de ensayo.

Las pérdidas de peso son similares a las registradas sin inmersión previa en PBS, e incluso menores como en el caso de las muestras obtenidas por aleación mecánica. Ello parece indicar que tras los doce días de exposición se ha formado una

capa pasiva suficientemente estable a los fenómenos combinados de corrosión y desgaste.

Las muestras con medio y nulo contenido de manganeso son las que presentan una menor pérdida de peso, lo cual resulta una ventaja de cara a la aplicación de estos aceros como biomateriales pues las consecuencias de pérdida de material en una prótesis que está inserta en el cuerpo están directamente relacionadas con las enfermedades ocasionadas por la acumulación de metales en el organismo.

8.7.4.4. Volumen desgastado.

A continuación se muestra un gráfico de barras donde está representado el volumen (en mm^3) que ha sido desgastado para cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto sobre las muestras tras 12 días de inmersión en PBS a 37°C .

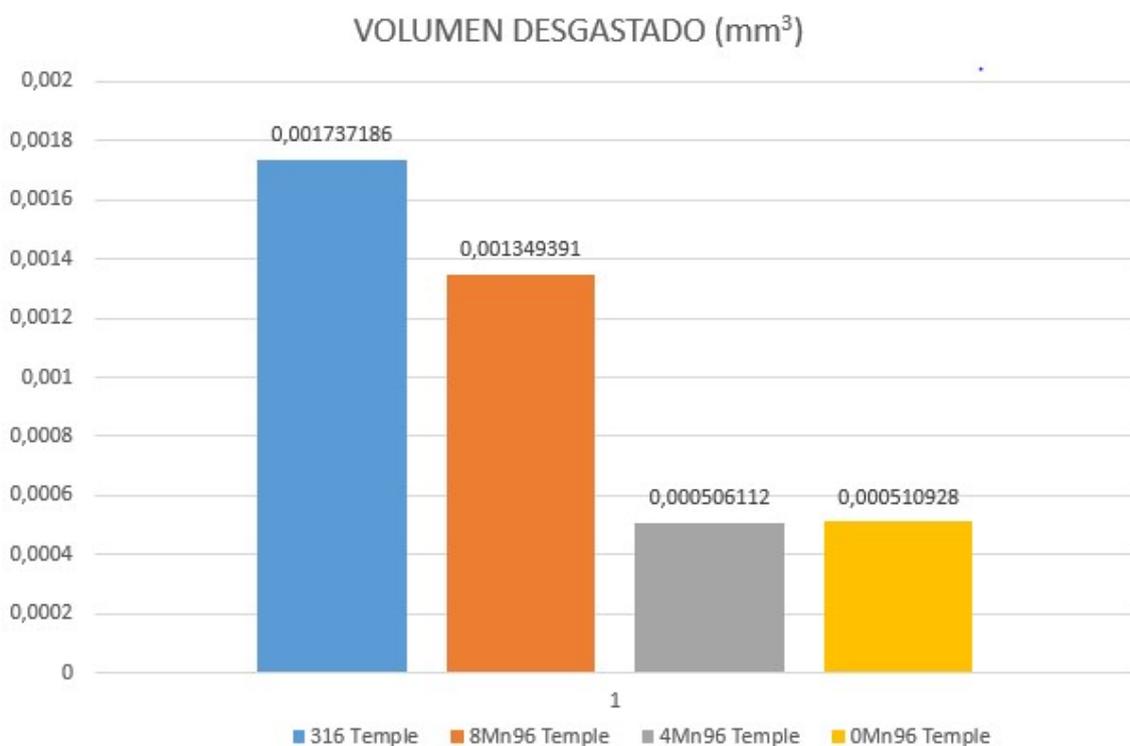


Ilustración 8.135: Volumen desgastado en mm^3 por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto tras 12 días de inmersión.



Los resultados obtenidos son coherentes con los expuestos de la pérdida en peso que han experimentado las probetas puesto que como puede observarse el acero AISI 316L en tratamiento de temple es en el que más volumen se ha desgastado durante el ensayo y son las muestras con 4% y 0% de manganeso las que menos volumen de material han perdido durante la realización del ensayo.

El análisis comparativo de estos datos con los obtenidos sin inmersión previa muestran un claro incremento de la tasa de desgaste en todas las muestras si bien siguen siendo las muestras obtenidas por aleación mecánica y templadas las de mayor resistencia al desgaste.



9. Conclusiones



9. CONCLUSIONES.

- El análisis de difracción de rayos X realizado en los estudios anteriores sobre el polvo base, así como sobre el polvo ya aleado de las muestras estudiadas en este trabajo, permite concluir que no se consiguió la austenita buscada en el polvo de partida a pesar de someter a las partículas a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, tanto en el caso de añadir un 4% de manganeso a la aleación como de no hacerlo. Sin embargo, para el 8% de manganeso si se consiguió. En cualquier caso, la estructura ferrítica del polvo fue posteriormente transformada en la fase de sinterizado en atmósfera de nitrógeno. Se puede comprobar que se obtuvo un buen grado de difusión y la aleación mecánica fue realizada perfectamente en todos los casos al no aparecer los picos propios del material base en el análisis por difracción de rayos X de los polvos de acero ya aleados.
- En cuanto a la caracterización microestructural, en todos los casos se ha obtenido una estructura prácticamente austenítica de grano ultrafino y con bajo grado de porosidad donde se observa cierta oxidación y pequeñas cantidades de nitruros complejos de cromo y hierro. Con el tratamiento de solubilizado se consiguió la disolución de los nitruros. La eliminación total del manganeso en la mezcla no supone ningún inconveniente, ni desde el punto de vista de la porosidad, ni desde el punto de vista del carácter magnético.
- Para todas las muestras, los valores obtenidos de microdureza son sensiblemente mayores a los obtenidos de macrodureza. Los resultados obtenidos muestran que el incremento del tiempo de molienda en el material templado origina una disminución tanto de los valores de microdureza como los de macrodureza ya que con mayores tiempos de molienda existe menor contenido de islas de nitruros complejos de mayor tamaño, de gran dureza. Por otra parte, los valores de micro y macrodureza disminuyen sensiblemente con el tratamiento térmico de hipertemple, efectuado para obtener las probetas de tipo solubilizado, al disminuir las inclusiones de nitruros de gran tamaño. También se observa que cuando se tiene un 4% de manganeso en la aleación los valores de micro y macrodureza son inferiores a los ofrecidos por la aleación sin manganeso, lo cual puede relacionarse con un mayor contenido en nitrógeno en

solución sólida que podría también justificar la estructura austenítica que se obtiene para los aceros libres de níquel.

- En lo que respecta a la caracterización tribológica, se observa que al disminuir el contenido en manganeso también disminuye el valor del coeficiente de fricción, por tanto, se incrementa la resistencia a la fricción. La muestra sin manganeso en estado de temple es la que presenta mayor resistencia a la fricción y la que además muestra mayor resistencia al desgaste de todas y por tanto la de mejor comportamiento tribológico.
- El ensayo de corrosión a circuito abierto OCP nos muestra que los aceros tienen potenciales de corrosión más nobles en estado de temple que en estado de solubilizado, y todas las muestras obtenidas por aleación mecánica tienen potenciales menos nobles que el acero AISI 316L usado como referencia debido a la ausencia de níquel y molibdeno. Con respecto al efecto del manganeso, el ensayo de circuito abierto nos ha demostrado que las composiciones con bajo contenido de manganeso parecen tener un comportamiento más noble que las que poseen contenidos en manganeso mayores.
- Los resultados del ensayo de corrosión de polarización anódica muestran buena correlación con los ensayos a circuito abierto en lo referente al potencial de corrosión. Tras el tratamiento de solubilizado las diferencias entre los aceros obtenidos por aleación mecánica y el de referencia son menos acusadas e incluso en algunos casos se obtiene mejor comportamiento anódico. El aumento del tiempo de molienda tiene un efecto positivo y la eliminación del manganeso tiene un efecto positivo en el comportamiento anódico. Desde el punto de vista cinético, las muestras en estado de temple presentan velocidades de corrosión más elevadas que en estado de solubilizado. Una vez más el acero de referencia es el que presenta menor velocidad de corrosión en ambas condiciones de tratamiento. Respecto a las muestras obtenidas por aleación mecánica libres de níquel se observa una disminución de la velocidad de corrosión, capas pasivas más estables y menores densidades de corriente cuando disminuye el contenido en manganeso lo que resulta interesante de cara a la utilización de estos aceros como biomateriales.

- Referente al ensayo de impedancias (EIS) en general las muestras en estado de temple tienen mayores valores de resistencia a la transferencia electrónica y mayores valores de módulo de impedancia que las muestras en estado de solubilizado lo que indica una mayor resistencia a la corrosión en este estado. Las diferencias entre ambos estados son muy distintas en función de la composición de la muestra y son especialmente significativas para el acero de referencia y menos importantes para las muestras obtenidas por aleación mecánica. En cuanto a la composición química, la eliminación del manganeso en lugar de ser un problema puede resultar ser ventajosa. Tras sumergir las probetas durante 12 días en PBS a 37°C se ha observado que ha tenido un efecto beneficioso en el aumento de la resistencia a la polarización y por tanto una clara disminución de la velocidad de corrosión, especialmente en las probetas obtenidas por aleación mecánica, esto se debe a que la exposición al medio a provocado la formación de capas pasivas más estables.
- De los ensayos de tribocorrosión realizados se deduce que los aceros tienen mayor resistencia al efecto combinado de la corrosión y el desgaste en estado de temple que en estado de solubilizado puesto que presentan mayores potenciales de corrosión, menores densidades de corriente y capas pasivas más estables. Las muestras obtenidas por aleación mecánica son menos resistentes por la ausencia de níquel y molibdeno en la capa pasiva. Con respecto al efecto del manganeso, se ha demostrado que las composiciones con bajo contenido de manganeso tienen mejor comportamiento, lo que resulta interesante de cara a la utilización de estos aceros como biomateriales. Tras sumergir las probetas durante 12 días en PBS a 37°C se ha observado durante el ensayo de tribocorrosión a circuito abierto que el acero sometido a la inmersión ha generado una capa pasiva algo más estable que el que no ha sido sumergido, observándose una menor velocidad de disolución del material.
- En lo que respecta al coeficiente de fricción no se aprecian grandes diferencias entre las diferentes composiciones en los diferentes ensayos de tribocorrosión realizados, las muestras obtenidas por aleación mecánica tienen un comportamiento intermedio en relación con el acero de referencia.
- Existe buena correlación entre los datos obtenidos en los ensayos de pérdida en peso y volumen desgastado realizados en los ensayos de tribocorrosión. En



general las probetas de temple han perdido menos peso y han generado unas huellas menores que las probetas de solubilizado, por lo que el estado de temple parece ser recomendable. Las muestras obtenidas por aleación mecánica con bajo o incluso nulo contenido en manganeso son las de mayor resistencia al desgaste.

- El buen comportamiento tribocorrosivo de las muestras obtenidas por aleación mecánica sin níquel y manganeso resulta una ventaja de cara a la aplicación de estos aceros como biomateriales ya que uno de los problemas más graves del uso de estos biomateriales en la fabricación de prótesis se relaciona con las enfermedades ocasionadas por la acumulación de metales en el organismo.



10. Equipos utilizados



10. EQUIPOS UTILIZADOS.

➤ **TRONZADORA METALGRÁFICA DE PRECISIÓN.**

STRUERS ACCITOMS.

➤ **LIJADORA DE CINTA.**

SUPER LEMA.

➤ **TALADRADORA.**

IBARMIA KS-18.

➤ **EQUIPOS DE DESBASTE.**

METASERV 2000

KNUTH-ROTOR 2

➤ **EQUIPOS DE PULIDO.**

STRUERS DAP-7.

STRUERS DAP-8.

➤ **PULIDORA MECÁNICA.**

BUEHLER METASERV.

➤ **EQUIPO ELECTROLÍTICO.**

STRUERS.

➤ **PRENSA METALGRÁFICA.**

STRUERS PREDOPRESS.



➤ **EQUIPO DE LIMPIEZA POR ULTRASONIDOS.**

BUEHLER ULTRAMET II.

➤ **POTENSCIOSTATO/GALVANOSTATO.**

MODEL 273.

➤ **HORNO.**

CSF1200.

➤ **DIGITAL MODULAR IMAGING SYSTEM.**

BUEHLER. OMINIET.

➤ **TRIBÓMETRO "PIN ON DISK".**

MT/10...60/NI MICROTTEST.



11. Bibliografía



11. BIBLIOGRAFÍA.

Libros y artículos científicos de consulta:

- [1] Davis J.R. "STAINLESS STEELS". Ed. ASM International. 1994.
- [2] J. Beddoes, J. G. Parr. "Introduction to Stainless Steels". ASM International, Materials Park, OH. 1999.
- [3] "Clasificación de los aceros inoxidable según norma AISI, su composición química y aplicaciones de los aceros más utilizados". Multimet S.A.
- [4] Chris Schade. "Stainless Steel AISI Grades for PM Applications". Hoeganaes Corporation. Cinnaminson, NJ. Vol 44, p 57. 2008.
- [5] Man Wang, Hongying Sun. "Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation". Powder Technology, Vol 272, pp 309-315. 2015.
- [6] MPIF. "Comprehensive Alphabetical Listing & Guide to Material Systems & Designation Codes Used in the Family of MPIF Standard 35 Publications". 2012.
- [7] E. J. P. M. F. R. Morral. "Metalurgia general". Reverte. 1985.
- [8] W. D. Calister. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Volumen 1". Reverte. 2002.
- [9] S. Kalpakjian y S. R. Schmidt, "Manufactura, Ingeniería y tecnología". Pearson Prentice Hall. 2012.
- [10] M. R. Cabezuela. "Aceros especiales". Horsori editorial S.L. 2010.

-
- [11] C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". Pergamon, Progress in Material Science, Vol 46, pp 1-184. 2001.
- [12] R.M. German. "Powder Metallurgy Science, Second Edition". Princeton: MPIF, Vol 42, pp 1400-1410. 1994.
- [13] C. Suryanarayana. "Bibliography on Mechanical Alloying and Milling". Cambridge International Science Publishing. Vol 46, pp 1-184. 1995.
- [14] M. N. S. Ballesteros. "Tecnología de proceso y transformación de materiales". Universidad Politécnica de Cataluña. 2009.
- [15] Mosca, E. "POWDER METALLURGY". 1984.
- [16] ASM Handbook Committee. "ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications". Vol 7. 1998.
- [17] P. Ramakrishnan. "History of Powder Metallurgy". Indian Journal of History of Science, Vol 18, pp 109-114. 1983.
- [18] José G. Rivera Ordóñez. "Atomización con gas: una visión actual" Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Fac. de Química UNAM. Cd, Universitaria, México D.F. 2004.
- [19] P. R. Seeling, J Wulff. "The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder Metallurgy". Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers AIME, Vol 166 pp 492-500. 1946.
- [20] ASM Handbook Committee. "ASM Handbook Volume 4: Heat Treating". 1991.
- [21] C. García, F. Martin, Y. Blanco. "Abnormal magnetic behavior of powder metallurgy austenitic stainless steels sintered in nitrogen". Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol 321, pp 3171–3177. 2009.

- [22] C. García, F. Martín, Y. Blanco. "Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen". *Corrosion Science*, Vol 61, pp 45-52. 2012
- [23] Enrico Mosca. "Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection". AMMA – Mechanical, Metallurgical and Allied Manufacturers Association. Turin, Italy. 1984.
- [24] R. A. M. M. H. E. Salahinejad, "The effect of sintering time on the densification and mechanical properties of a mechanically alloyed Cr-Mn-N stainless steel." *Materials and Design*, Vol 31, pp 527-532. 2010.
- [25] M. D. Riera y J. M. Prado. "Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM". *Revista de Metalurgia*, Vol 42, pp 456-462. 2006.
- [26] L. Munuera y M. Vallet Regí. "Biomateriales: Aquí y ahora". 2000.
- [27] C. Danielo, M. Reina y C. Consigli. "Dermatitis de contacto por prótesis ortopédicas". Vol 88 nº3, pp 176-181. 2007.
- [28] XXIX Symposium Internacional de Traumatología y Ortopedia FREMAP. "Biomateriales, trasplantes e ingeniería tisular ortopédica y traumatología". 2003.
- [29] García Abujeta J.L, Hernando de Larramendi Martínez C, Muñoz Lejarazu D y Gastaminza Lasarte G. "Reacciones alérgicas/inmunológicas a materiales empleados en Cirugía Ortopédica y Traumatología". Vol 2, pp 114-125. 2004.
- [30] Benjamín Valdez S., Michael Schorr W., Ernesto Valdez S. y Mónica Carrillo B. "Biomateriales para la rehabilitación del cuerpo humano". 2005.
- [31] Luis Blanco-Dalmau, Harold Carrasquillo-Alberty. "A study of nickel allergy". *The Journal of Prosthetic Dentistry*, Vol 52, pp 116–119. 1984.

- [32] M. V. Regí. “Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos” Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid. 2011.
- [33] Montasser Marasy Dewidar, Ho-Chel Yoon. “Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review”. *Metals and Materials International*, Vol 12, pp 193-206. 2006.
- [34] "STANDARD TESTS METHODS FOR METAL POWDER AND POWDER METALLURGY PRODUCTS". Metal Powder Industries Federation. 1992.
- [35] Enrique Otero Huerta. “Corrosión y degradación de materiales”. 2012.
- [36] R. A. M. H. E. Salahinejad “Effect of milling time on structure and mechanical properties of porous nickel-free austenitic stainless steels processed by mechanical alloying and sintering” *Materials science and engineering A*, Vol 527, pp 5522-5527. 2010.
- [37] E. S. M. H. M. Javanbakht, “The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels” *Powder technology*, Vol 289, pp 37-43. 2016.
- [38] R. Amini, M. J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi. “Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process”. *Journal of Materials Science*, Vol 44, pp 136–148. 2009.
- [39] R. Amini, H. Shokrollahi, E. Salahinejad. “Microstructural, thermal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline FeCrMnN alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment”. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 480, pp 617–624. 2009.
- [40] E. Salahinejad, R. Amini, M.J. Hadianfard. “Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen”. *Powder Technology*, Vols 215-216 pp 247–253. 2012.

-
- [41] Atlas Steels Technical Department. "The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels". 2010.
- [42] Joseph R. Davis. "Metals Handbook Desk Edition, Second Edition". ASM International Handbook Committee. 1998.
- [43] Hoeganaes. "Development of a High Performance Nickel-Free P/M Steel". 2004.
- [44] Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benscoter. "Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels". ASM International, Materials Park, OH. 2002.
- [45] J.M Torralba. "Manual de pulvimetalurgia. Bloque I: Tecnología de los materiales sinterizados". Publicaciones Universidad Carlos III de Madrid. 2003.
- [46] A. Salak. "Ferrous Powder Metallurgy" Cambridge International Publishing. 1995.
- [47] L. Soria, F. Gómez, J.M. Gallardo y E.J. Herrera. "Comportamiento a la corrosión del acero 316L sinterizado con distinto grado de porosidad". Vol 34, pp 137-140. 1998.
- [48] S. Kalpakjian y S. R. Schmid. "Manufactura, ingeniería y tecnología" Pearson Educación. 2002.
- [49] T. Tucken. "Popypyrrole films on stainless steel". Surface and Coatings Technology, Vol 200, pp 4713-4719. 2006.
- [50] "CORROSION". Metals HandBook. Vol 13. ASM International. 1987.
- [51] Ruiz, J.M., Torralba, J.M. "CORROSION TEST METHODS STUDY FOR P/M AUSTENITIC STAINLESS STEELS". Science and technology of sintering. 1987.

- [52] Moyer, W.R. y Jones, W.R. "Stainless Steels for Improved Corrosion Resistance, Advances in Powder Metallurgy". MPIF, Princeton, NJ, pp 154-158. 1991.
- [53] M.C. José Ángel Cabral Miramontes. "Estudios de corrosión y desgaste de acero inoxidable 409Nb sinterizado y con adiciones de boro". 2010.
- [54] Alberto Rey Ruiz. "Estudio de la corrosión electroquímica en los bronce de aluminio con níquel (NAB)". 2014.
- [55] R. G. S.L. Chawla. "Materials selection for Corrosion Control". ASM International. 2010.
- [56] Daisuke Kuroda, Sachiko Hiromoto, Takao Hanawa and Yasuyuki Katada. "Corrosion behaviour of Nickel-Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel in Simulated Biological Environments". Vol 43 nº12, pp 3100-3104. 2002.
- [57] Shima Karimi, Tirdad Nickchi and Akram Alfantazi. "Effects of bovine serum albumino in the corrosión behaviour os AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions". Vol 53, pp 3262-3272. 2011.
- [58] Ilven Mutlu and Enver Oktay. "Characterization of 17-4 PH stainless Steel foam for biomedical applications in simulated body fluid and artificial saliva environments". Vol 33, pp 1125-1131. 2013.
- [59] Aleksandra Kocijan, Darja Kek Merl and Monika Jenko. "The corrosion behaviour of austenitic and dúplex stainless steels in artificial salive with the addiction of fluoride". Vol 53, pp 776-783. 2011.
- [60] M. Rafi Raza, Faiz Ahmad, M.A. Omar and R.M. German. "Effects of cooling rate on mechanical properties and corrosión resistance of vacuum sintered powder injection molded 316L stainless steel". Vol 212, pp 164-170. 2012.

-
- [61] B. Evgenij y R. M. J. "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications". West Sussex, UK. 2005.
- [62] Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero y Joan Genescá Llongueras. "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión".
- [63] Martínez Perez, Francisco. "Tribología Integral". Editorial Limusa. 2010.
- [64] Y. Sun and Vipul Rana. "Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless Steel in 0.5 M NaCl solution". Volume 129, pp 138-147. 2011.
- [65] Autor: Alfons Fischer Universitat Duisburg-Essen, Germany. Stefano Mischler Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland. "Tribocorrosion: fundamentals, materials and applications". Vol 39. 2006.
- [66] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees and J.P. Celis. "Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes". Vol 256, pp 459-468. 2004.
- [67] S. Mischler "Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation". Volume 41, pp 873-583. 2008.
- [68] Manual de usuario Tribómetro "Pin on disk" MT/10...60/NI Microtest.

Normativa:

- [69] "ASTM-A-262 STANDARD".
- [70] "ASTM STANDARD". ASTM. Vol 03.02.1993.
- [71] "UNE-EN-ISO2740"
- [72] "ASTM STANDARD", Volume 03.01 Metals Mechanical Testing; Elevated and Low Temperature Tests; Metallographic. E 112-88 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.
- [73] "ASTM G5 – 94" Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements. 2004.
- [74] "ASTM G99 – 05" Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on-Disk Apparatus. 2010.

Páginas web consultadas:

- [75] www.wikipedia.com
- [76] <http://www.multimet.net/abc.html>
- [77] <http://www.gkn.com/hoeganaes/technologyandinnovation/Technical-Library-by-Topic/alloying%20methods%20and%20materials/Pages/CrMn.aspx>
- [78] <http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisisquimicos/difractometria-de-rayos-x-polvo>.

