



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Aleaciones biocompatibles de cobalto
obtenidas por pulvimetalurgia**

Autora:

Sanz Nicolás, Helena

Tutoras:

García Cabezón, Cristina

Blanco Val, Yolanda

**Dpto. Ciencia de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica**

Valladolid, Abril 2018



Resumen y palabras clave

En el presente trabajo se realizará un estudio sobre la obtención y caracterización de aleaciones cobalto-cromo pensando en su uso como biomateriales obtenidos por procesos pulvimetalúrgicos utilizando como material de partida polvos metálicos elementales que se procesarán a través de un proceso de aleación mecánica.

Se realizará un estudio comparativo del comportamiento en servicio de dicho material en función de las variables influyentes en el proceso tales como: tiempo de molienda del polvo base, atmosferas y cinéticas de enfriamiento que aparecen en la fase de sinterizado. Además, se compararán con aleaciones obtenidas por PM (pulvimetalurgia) convencional y por procesos MIM (moldeo por inyección de metales), ambos obtenidos a partir de polvos comerciales prealeados de una aleación tipo Stellite, que es la más utilizada como biomaterial.

Los biomateriales usualmente están sometidos durante su vida en servicio a procesos combinados de corrosión y desgaste con lo que el principal objetivo de este trabajo es conocer, a partir de la caracterización y de ensayos de tribocorrosion, donde se combinan procesos de corrosión y desgaste. El objetivo final es seleccionar los materiales base cobalto que tienen mejor comportamiento para su uso como biomateriales.

PALABRAS CLAVE: Biomaterial, aleación cobalto, pulvimetalurgia, aleación mecánica, tribocorrosion.

Abstract and key words

This paper addresses the obtaining and characterization of cobalt-chrome alloys thinking of their use as biomaterials, obtained by processes and powder metallurgical materials as starting material elemental metallic powders that were processed through a mechanical alloying process.

In the development of the process we will study of the behavior in the service of this material according to the influential variables in the process, such as: grinding time of the base powder and atmospheres and cooling techniques that appear in the sintering phase. In addition, they will be compared with alloys obtained by conventional PM (powder metallurgy) and by MIM processes (metal injection molding), both of them obtained from prealloyed commercial powders of a Stellite-type alloy, which is the most commonly used as biomaterial.

Biomaterials are usually subjected during their service life to combined processes of corrosion and wear, therefore, the main objective of this paper is to know, from the characterization and tribocorrosion tests, where corrosion and wear processes are combined. The final objective is to select the cobalt base materials that have better behavior for its use as biomaterials.

KEY WORDS: Biomaterial, cobalt alloy, powder metallurgy, mechanical alloying, tribocorrosion.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



ÍNDICE

1.INTRODUCCIÓN	1
1.1. Enunciado del proyecto	1
1.2. Justificación del proyecto	1
1.3. Objetivos	2
1.4. Desarrollo del proyecto.....	3
2.ALEACIONES DE COBALTO	5
2.1. El cobalto.....	5
2.1.1. Propiedades y aplicaciones	5
2.2. Aleaciones de Cobalto-Cromo como biomateriales.....	6
2.2.1. Biomateriales.....	6
2.2.2. Aleaciones cobalto-cromo	7
3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA.....	9
3.1. Introducción	9
3.2. Técnica pulvimetalúrgica.....	9
3.2.1. Obtención de polvos.....	10
3.2.2. Aleación mecánica	11
3.2.3. Compactación	12
3.2.4. Proceso de sinterización	13
3.2.5. Tratamientos posteriores	15
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	17
4.1. Material de trabajo	17
4.1.1. Polvos de aleación ASTM F75 para el proceso PM convencional y MIM17	
4.1.2. Polvos obtenidos mediante aleación mecánica.....	19
4.2. Obtención de probetas por aleación mecánica	20
4.2.1. Proceso de aleación mecánica.....	20
4.2.2. Proceso de compactación.....	21
4.2.3. Sinterización	22
4.2.4. Preparación de las probetas.....	23



4.3. Difracción de rayos X (XRD).....	25
4.4. Caracterización Microestructural.....	26
4.4.1. Medida del magnetismo	26
4.4.2. Medida de la porosidad	27
4.4.3. Análisis microscópico tras ataque electroquímico.....	28
4.5. Caracterización mecánica	29
4.5.1. Obtención de la microdureza.....	29
4.5.2. Obtención de la macrodureza.....	30
4.6. Tribocorrosión	31
4.6.1. Introducción	31
4.6.2. Ensayos de tribocorrosión.....	32
4.6.3. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	36
4.6.4. Ensayo de polarización anódica (PA)	38
4.6.5. Ensayo a potencial constante (PC).....	39
5. RESULTADOS Y ANALISIS.....	41
5.1. Difracción de Rayos X.....	41
5.2. Magnetismo.....	42
5.2. Porosidad superficial.	42
5.3. Caracterización microestructural.....	43
5.3.1. Caracterización microestructural de las muestras sinterizadas en Vacío.	47
5.4. Caracterización mecánica	52
5.4.1. Ensayo de microdureza	52
5.4.1. Ensayo de macrodureza.....	53
5.5. Resultados ensayos de corrosión	54
5.5.1. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	56
5.5.2. Ensayo de tribocorrosión de polarización anódica (PA).....	70
5.5.3. Ensayo de tribocorrosion a potencial constante(PC)	92
5.5.3.1. Curvas de potencial a 0V.....	92
6.CONCLUSIONES.....	105
6.1. En líneas futuras	107



7. ANEXOS	109
7.1. Micrografías tras ataque con Mezcla Acida	109
7.2. Micrografías tras ataque con Acido oxálico	113
7.3. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto .	117
7.4. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica con carga.	120
7.5. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante	123
8. BIBLIOGRAFÍA	127



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



1.INTRODUCCIÓN

1.1. Enunciado del proyecto

Aleaciones biocompatibles base cobalto obtenidas por pulvimetalurgia.

1.2. Justificación del proyecto

Este proyecto continúa con la línea de investigación que se inició en el grupo de investigación del departamento de Ingeniería de materiales sobre aleaciones cobalto-cromo para su uso como biomateriales. Hasta el momento se había realizado la obtención y caracterización de aleaciones base cobalto mediante técnicas de PM (pulvimetalurgia) convencional y MIM (moldeo por inyección de metales) siempre a partir de polvos comerciales prealeados. Estos materiales fueron caracterizados y se estudió de modo individual su comportamiento frente a procesos de corrosión y desgaste. Siguiendo con esta línea en este trabajo estudiaremos el comportamiento en servicio de estos materiales mediante ensayos de tribocorrosión en medio biológico donde combinamos de forma sinérgica los procesos de corrosión y desgaste.

Adicionalmente, realizaremos un estudio sobre la obtención y caracterización de aleaciones base cobalto obtenidos por el método de aleación mecánica para procesarlos por pulvimetalurgia convencional y también analizaremos su comportamiento tribocorrosivo y lo compararemos con las aleaciones de polvos prealeados.

Los materiales destinados a implantes y prótesis medicas deben ser compatibles con el cuerpo humano, por tanto, tienen unos requerimientos muy restrictivos. Las aleaciones deben ser libres de níquel y manganeso ya que pueden provocar reacciones alérgicas en la persona receptora.

Otro aspecto a tener en cuenta es el magnetismo de los materiales, es preferible que dichos materiales no presenten magnetismo para evitar inconvenientes en la persona receptora.

La obtención de estos materiales mediante pulvimetalurgia favorece que el grado de porosidad sea el adecuado para que los tejidos humanos se entrelacen con la prótesis sin producir rechazo.

Estos materiales estarán en contacto directo con los fluidos corporales, que son altamente corrosivos, por ello deben tener una alta resistencia a la corrosión. Además, normalmente estas prótesis tienen movimiento relativo entre ellas o con otras partes del cuerpo, es decir, están sometidas a desgaste que puede generar partículas de deshecho y favorecer la corrosión. Por esto la resistencia al desgaste también debe ser elevada. Para analizar este comportamiento frente a las dos acciones conjuntas se realizará un estudio de tribocorrosión, se sabe que entre los dos procesos siempre existe una cierta sinergia que en este proyecto tratamos de evaluar. Para conocer el comportamiento frente a los procesos combinados de corrosión y desgaste se hará uso de tres metodologías de ensayos electroquímicos diferentes que serán: ensayo de polarización anódica, ensayo a circuito abierto y ensayo a potencial constante.

1.3. Objetivos

El principal objetivo del proyecto es determinar el material y las técnicas de procesado pulvimetalúrgico que conducen a mejores propiedades y características de las aleaciones base cobalto para su uso como biomaterial en función de las variables influyentes en el proceso.

Dichas variables influyentes serán:

- Composición de los polvos base de la aleación y la forma de obtención de dichos polvos
- Condiciones de molienda y atmosfera de sinterización.
- Parámetros y condiciones de sinterizado, es decir, tiempo de mantenimiento, atmosfera de sinterización protectora y proceso de enfriamiento desde la temperatura de sinterización.

Realizaremos la fabricación de las muestras en función de dichos parámetros y analizaremos sus características microestructurales, comportamiento mecánico y resistencia frente a los procesos combinados de desgaste y corrosión.

En función de los resultados obtenidos se concluirá qué combinación de parámetros es la más adecuada para la obtención de estos materiales.



1.4. Desarrollo del proyecto

Para la realización del proyecto estas son las distintas etapas o fases que hemos llevado a cabo:

- **Elección y definición del material de trabajo.**

En primer lugar, realizamos una selección del material que dio mejores resultados en trabajos anteriores y definimos los parámetros del nuevo material que vamos a desarrollar.

- **Obtención de los polvos base por aleación mecánica.**

En esta etapa llevaremos a cabo un proceso de aleación mecánica para la obtención de los polvos base de la aleación.

- **Proceso de conformado de los polvos**

Una vez obtenidos los polvos base de la aleación, los compactaremos formando diferentes probetas y realizaremos el sinterizado de las mismas con los distintos parámetros correspondientes.

- **Preparación de las probetas metalográficas**

El siguiente paso será la preparación de las probetas mediante un proceso de empastillado, desbaste y pulido con el fin de llevar a cabo los diferentes análisis y ensayos.

- **Análisis y ensayos**

Realizaremos la caracterización microestructural, análisis magnéticos, ensayos mecánicos de microdureza y macrodureza y ensayos de tribocorrosión en medio fisiológico.

- **Recopilación de datos y conclusiones**

Por ultimo recopilamos todos los datos obtenidos de los análisis y ensayos llevados a cabo y, a la vista de los mismos, extraemos las conclusiones oportunas.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



2. ALEACIONES DE COBALTO

2.1. El cobalto.

En la década de 1730, un médico sueco llamado Jorge Brandt empezó a interesarse por la química del mineral que aparecía junto al cobre en las minas donde se extraía este material. Lo calentó con carbón vegetal y finalmente lo redujo a un metal que se comportaba como el hierro. Era atraído por un imán: la primera sustancia diferente al hierro que se había encontrado que poseyera esta propiedad. Quedaba claro que no se trataba de hierro, puesto que no formaba una oxidación de tono pardorrojizo, como lo hacía el hierro. Brandt decidió que debía de tratarse de un nuevo metal, que no se parecía a ninguno de los ya conocidos. Lo llamó cobalto y ha sido denominado así a partir de entonces.

2.1.1. Propiedades y aplicaciones

El cobalto tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP, ϵ -Co) a temperatura ambiente que se transforma a una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, γ -Co) a 417 °C. El cromo, el wolframio y el molibdeno estabilizan la fase HCP, mientras que el hierro y el níquel estabilizan la estructura FCC, es por eso que virtualmente todas las aleaciones base cobalto deben alearse con níquel. Sin embargo, la transformación de FCC a HCP es muy lenta en las aleaciones de cobalto, por lo tanto, las aleaciones generalmente se encuentran en la estructura FCC metaestable. La transformación de γ a ϵ normalmente se produce mediante una reacción martensítica por deformación que hace que las aleaciones de cobalto tengan gran dureza y resistencia mecánica.

Las aleaciones con base de cobalto son resistentes al desgaste, a la corrosión y al calor. Dichas aleaciones pueden dividirse en seis categorías: superaleaciones (aleaciones de alta temperatura), aleaciones magnéticas, aleaciones de metales duros, aceros de alta resistencia, aleaciones electrodepositadas y aleaciones con propiedades especiales.

Las superaleaciones de cobalto surgieron a raíz de las aleaciones de Stellite patentadas a principio de 1900. En sus inicios su aplicación estaba enfocada a motores de reacción, sin embargo, gracias a sus buenas propiedades rápidamente se extendió a otros muchos campos.

Entre las aplicaciones del cobalto se encuentra su utilización como revestimiento duro, tanto para la resistencia a la corrosión/erosión como para altas temperaturas, también es utilizado para mejorar el servicio de los aceros rápidos para herramientas, los cuales destacan por su resistencia al desgaste y su comportamiento a altas temperaturas, esta última propiedad gracias al cobalto.

La aplicación del cobalto que nos ocupa en este trabajo es su utilización para la fabricación de prótesis, componentes que sustituyen partes del cuerpo humano. Estas aleaciones, generalmente Co-Cr-Mo o Co-Cr-Ni, proporcionan buena resistencia mecánica, alta resistencia a la corrosión y lo más importante, son toleradas por el cuerpo humano, esto es tienen alta biocompatibilidad. Son ampliamente utilizadas como prótesis dentales. [1][2][3]

2.2. Aleaciones de Cobalto-Cromo como biomateriales.

2.2.1. Biomateriales

Se define como biomaterial a un material diseñado para actuar de forma conjunta con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo. Tradicionalmente en los estudios de los biomateriales, se ha realizado un enfoque de cuestiones, tales como la biocompatibilidad, las reacciones del tejido receptor hacia el implante, la citotoxicidad y las propiedades estructurales del implante. Estos aspectos son importantes y proporcionan las bases científicas para un entendimiento claro y bastante exitoso de los materiales utilizados en la práctica clínica

Requisitos de los biomateriales

Los biomateriales pueden tener propiedades especiales, que pueden ser utilizadas para conocer las necesidades de una aplicación clínica en particular. Este es un concepto importante a tener en cuenta. Por ejemplo, un biomaterial puede ser biocompatible, no cancerígeno, resistente a la corrosión, de baja toxicidad, y escaso desgaste. Sin embargo, dependiendo de su aplicación, diferentes requerimientos pueden surgir y en ocasiones estos requerimientos pueden ser completamente opuestos. Generalmente los requisitos de los biomateriales pueden ser agrupados en 4 amplias categorías: Biocompatible, Esterilizable, Funcional y Manufacturable.



- **Biocompatibilidad:** un biomaterial no debe perturbar o inducir reacciones de rechazo por parte del huésped y debería promover armonía y buena integración tejido-implante. Es decir, un material idealmente biocompatible no es aquel que resulta inerte sino aquel que induce una respuesta apropiada y beneficiosa.
- **Esterilizable:** El biomaterial debe de ser capaz de soportar la esterilización, estas técnicas incluyen rayos gamma, gas, autoclave, y no debe tener interacción, ni debe de afectarse, por ninguno de estos procesos.
- **Funcionalidad:** La funcionalidad de un biomaterial depende de su capacidad de adaptarse o conseguir la forma adecuada para desempeñar una función particular.
- **Manufacturabilidad:** Frecuentemente se ha dicho que hay pocos materiales adecuados para ser biocompatibles, sin embargo, es frecuente que, en algunos casos, durante el proceso de fabricación, este altere sus propiedades funcionales, por lo que los ingenieros de materiales pueden contribuir de una forma significativa a mejorar o conseguir esta propiedad de fabricación. [4]. En este sentido la pulvimetalurgia donde los productos poseen un cierto grado de porosidad puede favorecer su integración en el medio biológico.

2.2.2. Aleaciones cobalto-cromo

Las aleaciones cobalto – cromo consisten en carburos complejos en una matriz de aleación predominante diseñada para tener una gran resistencia al desgaste y a la corrosión trabajando en ambientes hostiles, que además soporta temperaturas de hasta 800 °C. La combinación de cobalto y cromo además resulta en un punto de fusión extremadamente alto, consiguiendo que estas aleaciones sean perfectas para un gran rango de aplicaciones, desde herramientas de corte hasta recubrimientos de aleaciones de molibdeno o wolframio y una pequeña proporción de carbono para ofrecer mejores comportamientos en aplicaciones específicas.

Las aleaciones cobalto-cromo son no magnéticas y, como muchas otras aleaciones, son adaptables a diversas aplicaciones específicas. Debido a la gran dureza de sus materiales estas aplicaciones son difíciles y costosas a la hora de mecanizar, por lo que a menudo se utilizan métodos muy precisos de conformado y máquinas de corte por abrasión para su mecanizado. En este sentido la pulvimetalurgia, que exige un mecanizado escaso, al tratarse de una técnica de casi manufactura neta puede ser muy buena alternativa de procesado. [5]



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA

3.1. Introducción

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (PM) es el conjunto de fases que permiten, utilizando como material base polvos metálicos, obtener piezas con formas y propiedades previamente definidas. Esta técnica presenta un control dimensional muy exacto y aprovecha mejor el material. En el proceso se realiza el mezclado de dosis precisas de polvos metálicos finos que posteriormente se someten a un esfuerzo de compresión para conseguir la forma deseada y por último se calientan en una atmosfera controlada durante el tiempo que sea necesario para conseguir las propiedades adecuadas. Este proceso permite conseguir un grado de porosidad y permeabilidad bastante controlado. [6]

3.2. Técnica pulvimetalúrgica

El proceso de metalurgia de polvos consta de las siguientes operaciones, en secuencia (Figura 3.1)

- Producción de polvos
- Mezcla
- Compactación
- Sinterizado
- Operaciones de acabado

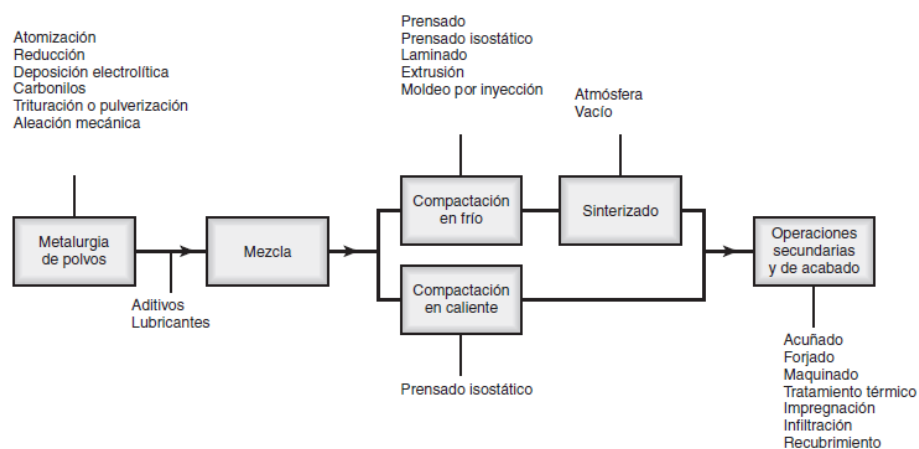


Figura 3.1: Resumen de procesos y operaciones comprendidas en la fabricación de partes mediante metalurgia de polvos [7].

3.2.1. Obtención de polvos

Existen diversos métodos para producir polvos metálicos, el tamaño de las partículas producidas va de 0.1 a 1000 μm . Estos polvos pueden obtenerse de forma comercial o bien obtenerlos mediante diferentes tecnologías.

Algunas de las tecnologías empleadas para este fin son las siguientes:

- Atomización. La atomización se produce cuando se inyecta metal fundido a través de un pequeño orificio. La corriente se divide con chorros de gas inerte o de aire. El tamaño y la forma de las partículas formadas depende de la temperatura del metal fundido, la rapidez del flujo, el tamaño de la boquilla.
- Reducción. La reducción de óxidos metálicos (es decir, la eliminación de oxígeno) utiliza gases, entre ellos el hidrógeno y el monóxido de carbono, como agentes reductores. Por este medio, óxidos metálicos muy finos son reducidos al estado metálico. Los polvos producidos son esponjosos, porosos y tienen formas esféricas o angulares de tamaño uniforme.
- Pulverización. Consiste en fragmentar mediante un molino los metales para conseguir partículas pequeñas, pudiéndose emplear molinos de bolas, de rodillos o de martillos. Figura 3.2.

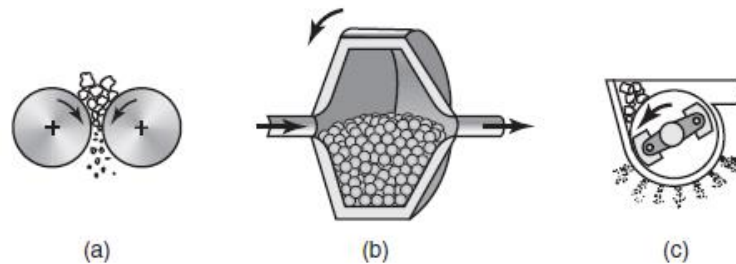


Figura3.2 : Métodos de trituración mecánica para obtener partículas finas: (a) pulverización con rodillo; (b) molino de bolas y (c) molido con martillo. [7]

- Aleación mecánica: este proceso consiste en introducir el material en polvo de los metales puros deseados en un molino de bolas mediante el cual se provocará la ruptura y soldadura continua de los mismos. Este será el método elegido para la realización de este trabajo, que será descrito ampliamente a continuación.



3.2.2. Aleación mecánica

Como acabamos de comentar el proceso de aleación mecánica consiste en realizar una molienda del material aleado partir de los polvos de los elementos base.

Las principales variables del proceso son las siguientes: [8]

- Materias primas: Es evidente que van a ser las características del polvo inicial las que determinen la evolución específica del proceso. Habitualmente, se parte de materiales en forma de polvos elementales o compuestos como polvos prealeados, carburos, óxidos, intermetálicos, etc.
- Agente controlador del proceso: Las partículas de polvo, sometidas a colisiones de alta energía dentro del molino, evolucionan a través de continuas soldaduras y fracturas. Sólo un adecuado equilibrio entre ambos fenómenos permite el avance del proceso de forma adecuada. Para evitar la excesiva tendencia a la soldadura que presentan algunos materiales como el aluminio es necesaria la adición de dicho agente.
- Relación bolas/carga: La relación bolas/carga, es uno de los parámetros más importantes en la aleación mecánica. Su importancia radica en que el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que lo hace el número de bolas. De esta forma, a medida que se incrementa el número de colisiones se favorecen los fenómenos de soldadura en frío y fractura de las partículas de polvo atrapadas entre las bolas. La selección óptima de la relación bolas/carga, que oscila generalmente entre 10:1 y 20:1 para un molino de alta energía depende, además, de otros parámetros y condiciones del proceso, como la velocidad, pero es principalmente el tipo de molino y su capacidad específica de suministrar energía al sistema lo que condiciona su elección.
- Equipo de molienda: Se considera equipo de molienda al sistema formado por la vasija, contenedor o molino y los cuerpos moledores. Son numerosos los tipos de molinos disponibles actualmente para la realización del proceso: molinos horizontales convencionales, molinos controlados por fuerzas magnéticas, molinos de impacto o excéntricos, destacando entre todos los molinos planetarios y los molinos de alta energía.
- Atmósfera controlada: La atmósfera en la cual se lleva a cabo la molienda ejerce una gran influencia sobre la contaminación del polvo. Para prevenir la oxidación y contaminación durante la aleación mecánica, el proceso generalmente se lleva a cabo en un molino que, previamente, ha sido desgasificado, y que está bajo presión y/o flujo de gas inerte. En la mayoría de los casos, la atmósfera empleada es argón, aunque algunos autores

emplean otros gases como helio y nitrógeno. Nosotros utilizaremos atmósfera de nitrógeno-hidrógeno en unos casos y aplicaremos la sinterización en vacío en otros con objeto de analizar la influencia de esta variable.

3.2.3. Compactación

La compactación es el paso en el que se presan los polvos mezclados para darles diversas formas dentro de las matrices. [7]

Para ello necesitamos introducir el polvo metálico en una matriz cuya forma se corresponde con el negativo del diseño buscado. Un punzón superior desciende realizando una presión uniaxial sobre los polvos (figura 3.3). La tensión a la que se somete debe ser muy superior al valor de resistencia de fluencia del metal para que asegure un buen compactado.

En función de las características de los polvos tras la aleación (densidad, tamaño...) o el método de llenado, la distribución dentro del molde será distinta y el grado de compactación será mejor o peor.

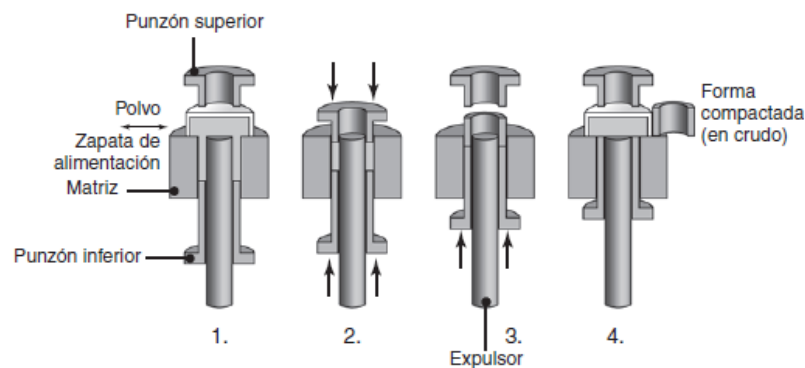


Figura 3.3: Proceso de compactación [7]

Las técnicas de compactación más utilizadas son:

- **Compactación en frío:** Se trata de una compactación en la que la densificación de los polvos se produce en matrices de acero templado o carburo de wolframio que aplican una presión a un punzón a través de prensas. En su mayoría se utilizan prensas mecánicas, pero también pueden utilizarse prensas hidráulicas o híbridas. Este ha sido el compactado elegido para las muestras que denominamos obtenidas por pulvimetalurgia convencional.



- Compactación en caliente: Método utilizado cuando se desea aumentar la resistencia en verde y la densidad en verde de la pieza. La principal desventaja de este proceso es la porosidad que presentan las piezas.
- Compactación por vibración: Es un método en el que la presión necesaria es mucho más reducida. Además, las tensiones internas y el riesgo de rotura se ven reducidos aumentando la vida de las matrices
- Moldeo por inyección del metal (MIM): Es un método que consigue piezas de geometría compleja con buenas propiedades físicas y mecánicas debido a su mayor densidad. Se realiza una mezcla de polvos y aglutinantes de manera homogénea, donde las partículas son de forma esférica y de un tamaño reducido en comparación con las técnicas anteriores. Los aglutinantes aportan propiedades reológicas y también favorecen la eliminación después del proceso. El mecanismo de eliminación se realiza en dos partes, una a través del molde y la otra se elimina con disolvente o proceso térmico, pero tiene elevado coste. Algunas de nuestras muestras han sido compactadas por esta tecnología.
- Presión isostática en caliente (HIP): Se trata de un proceso en el que el volumen de producción es elevado ya que requiere un equipo cuyo coste es elevado y unas herramientas específicas. La pureza de los polvos ha de ser muy elevada y de forma esférica. El proceso de compactación se basa en el vibrado de los polvos en el interior de los contenedores sellados sometidos a una combinación de presión y alta temperatura. La buena maquinabilidad, las buenas propiedades físicas y mecánicas caracterizan los elementos procesados a través de este método.

3.2.4. Proceso de sinterización

Después el compactado, la pieza en verde carece de fuerza y resistencia, se desmorona fácilmente al menor esfuerzo. La sinterización, es el proceso de calentar las piezas verdes en un horno con atmósfera controlada, hasta una temperatura menor al punto de fusión, pero lo suficientemente alta (0,7 a 0,9 del punto de fusión) como para permitir la fusión de las partículas individuales, incrementando así su resistencia y su fuerza. [10]

Durante el sinterizado de polvos metálicos ocurren cambios a escala microscópica.

Las variables principales del sinterizado son la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno.

Los hornos de sinterización continua, que se utilizan en la mayor parte de la producción, tienen tres cámaras: [7]

1. Cámara de quemado para volatilizar los lubricantes del compactado crudo, con el fin de mejorar la resistencia de la unión y evitar agrietamientos.
2. Cámara de alta temperatura para sinterización.
3. Cámara de enfriamiento.

Si se desea obtener propiedades óptimas, es importante controlar adecuadamente la atmósfera del horno para una sinterización exitosa. Una atmósfera sin oxígeno es fundamental para controlar el carburado y descaburado de los compactados de hierro y de base hierro, además de evitar la oxidación de los polvos. Por lo general, se utiliza un vacío para sinterizar aleaciones de metal refractario y aceros inoxidable. Los gases más empleados para la sinterización son hidrógeno, amoníaco disociado o quemado, gases de hidrocarburos parcialmente quemados y nitrógeno.

Los mecanismos de sinterizado son: difusión, transporte de la fase vapor y sinterizado de la fase líquida.

Al aumentar la temperatura, dos partículas adyacentes de polvo empiezan a formar una unión por medio de un mecanismo de difusión; en consecuencia, se incrementan la resistencia, densidad, ductilidad y conductividades térmica y eléctrica del compactado. Sin embargo, al mismo tiempo, el compactado se contrae, de ahí que se deban considerar tolerancias para la contracción, como se hace en los procesos de moldeo.

Un segundo mecanismo de sinterización es el transporte de la fase vapor. Dado que el material se calienta muy cerca de su temperatura de fusión, algunos átomos del metal se liberan de las partículas como fase vapor. En geometrías convergentes (la interfaz entre dos partículas), la temperatura de fusión es localmente más alta y la fase vapor se solidifica de nuevo. Por lo tanto, la interfaz crece y se refuerza, en tanto que cada partícula se contrae como un todo. En la sinterización en fase líquida alguno de los componentes alcanza la fusión, en nuestro caso no existe ya que trabajamos con metales de alta temperatura de fusión.

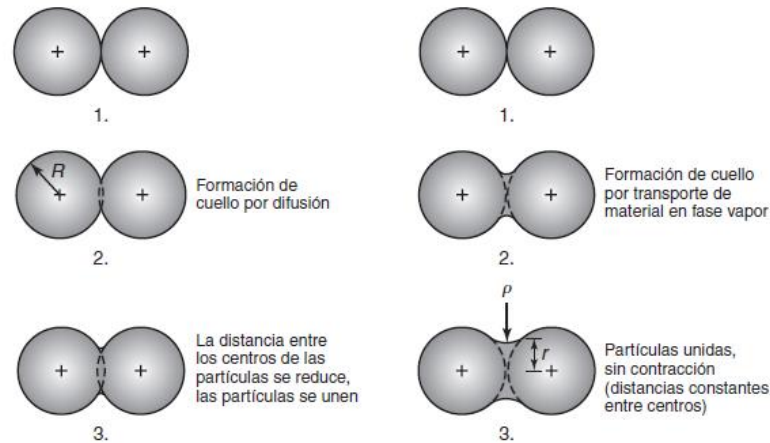


Figura 3.4: Esquema de dos mecanismos para sinterización de polvos metálicos: (a) transporte de material de estado sólido, y (b) transporte de material de fase vapor. R : radio de la partícula, r : radio del cuello. [7]

3.2.5. Tratamientos posteriores

Para mejorar más las propiedades de los productos sinterizados mediante PM, o para proporcionarles características especiales, se pueden efectuar operaciones adicionales después de la sinterización.

- Forjado: Los compactados y sinterizados de polvo aleado se pueden forjar después en frío o en caliente para darles las formas finales deseadas y, en algunas ocasiones, mediante forjado por impacto. Estos productos tienen un buen acabado superficial, buenas tolerancias dimensionales y tamaño de grano fino y uniforme.
- Las partes de polvos metálicos se pueden someter a otras operaciones de acabado como:
 - Maquinado: para producir diversas características geométricas mediante fresado, taladrado y roscado (para producir orificios roscados).
 - Rectificado: para mejorar la precisión dimensional y el acabado superficial.
 - Recubrimiento: para mejorar la apariencia y la resistencia al desgaste y a la corrosión.
 - Tratamiento térmico: para mejorar la dureza y la resistencia.

- La porosidad inherente de los componentes de PM se puede utilizar impregnándolos con un fluido. Los rodamientos y bujes que se lubrican internamente hasta con 30% de aceite en volumen se fabrican al sumergir el rodamiento sinterizado en aceite caliente. Estos rodamientos tienen un suministro continuo de lubricante (debido a la acción capilar) durante su vida útil (también se los conoce como lubricados permanentemente). Las uniones universales se fabrican asimismo por medio de técnicas de PM impregnadas con grasa, por lo que ya no requieren los accesorios tradicionales para la grasa. En el caso de los biomateriales esta porosidad permitirá que se alojen en los poros los líquidos sinoviales que pueden actuar como lubricantes y mejorar la resistencia al desgaste y a la fricción.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1. Material de trabajo

El material utilizado en este trabajo se divide principalmente en dos clases:

Por un lado, las probetas realizadas en anteriores trabajos por PM convencional y MIM a partir de polvos comerciales prealeados y, por otro lado, las probetas elaboradas durante la realización de este proyecto mediante polvos obtenidos por aleación mecánica a partir de los polvos elementales.

4.1.1. Polvos de aleación ASTM F75 para el proceso PM convencional y MIM

Los tipos de polvos prealeados utilizados de la aleación de cobalto para la fabricación de las muestras son:

- PF15
- PF15F: con mayor cantidad de carbono.

Estos polvos cumplen con las especificaciones de la aleación ASTM F75, principalmente utilizada para la fabricación de materiales quirúrgicos, y su composición se muestra en la tabla 4.1:

	Arcam ASTM F75	ASTM F75 Requerido
Cromo, Cr	28,5%	27-30%
Molibdeno, Mb	6%	5-7%
Níquel, Ni	0,25%	<0,5%
Hierro, Fe	0,2%	<0,75%
Carbono, C	0,22%	<0,35%
Silicio, Si	0,7%	<1%
Manganeso, Mn	0,5%	<1%
Tungsteno, W	0,01%	<0,2%
Fósforo, P	0,01%	<0,02%
Azufre, S	0,005%	<0,01%
Nitrógeno, N	0,15%	<0,25%
Aluminio, Al	0,05%	<0,1%
Titanio, Ti	0,01%	<0,1%
Boro, B	0,006%	<0,01%
Cobalto, Co	% restante	% restante

Tabla 4.1: Composición de los polvos utilizados

Otras características de los polvos de aleación:

- Geometría: Esférica
- Densidad de los polvos: 8,23 g/cm³

Las muestras obtenidas por MIM, tabla 4.2, fueron facilitadas por la Universidad de Castilla la Mancha con las que tenemos un convenio de colaboración. Los parámetros de sinterización en el caso de las probetas por MIM que han sido utilizados son:

- Atmósfera: Bajo vacío
- Temperatura: 1350-1370 °C
- Tiempo: 1 hora
- Eliminación de masa en heptano 10⁻⁶

	Polvos	
	PF15	PF15F
Proceso MIM	MIM15	MIM15F

Tabla 4.2: Muestras fabricadas por MIM para los distintos tipos de polvos

Los parámetros de sinterización para el proceso de PM es el mismo que el utilizado en los polvos obtenidos por aleación mecánica, que posteriormente comentaremos, adelantar no obstante que se trabaja con dos atmósferas de sinterizado y dos medios de enfriamiento diferentes.

Condiciones de Sinterización		Polvos	
		PF15	PF15F
Atmosfera de gas Nitrógeno/Hidrogeno (95/5)	Enfriamiento en Agua	PF15-A	PF15F-A
Atmosfera de Presión de Bajo Vacío (4·10 ⁻⁶)	Enfriamiento en Horno	PF15-V	PF15F-V

Tabla 4.3: Muestras fabricadas por PM para los distintos tipos de polvos y condiciones de sinterización.



4.1.2. Polvos obtenidos mediante aleación mecánica

La composición de la mezcla para la aleación mecánica será Cr, C y Co. Los porcentajes en peso que utilizaremos serán los mismo que los de la aleación comercial ASTM F75:

30%Cr 0.3%C 69.7%Co

Para calcular la cantidad de polvos metálicos que introduciremos en el molino tendremos en cuenta los tiempos de molienda y los diferentes procesos de sinterizado que vamos a realizar de modo que tengamos suficiente cantidad de polvo aleado final.

Realizaremos cuatro tiempos de molienda: 48, 72, 96 y 120h, posteriormente los someteremos a dos tipos de sinterizado, uno en atmosfera de Nitrógeno- Hidrogeno y enfriamiento en agua y otro en atmosfera de bajo vacío y enfriamiento en horno. Por tanto, serán 8 las probetas que fabricaremos en total, tabla 4.4.

Si fijamos la cantidad de Cobalto en 50gr y la parte proporcional del resto de componentes será 21.54gr de Cr y 0.214gr de C.

Condiciones de Sinterización		Tiempo de molienda			
		48h	72h	96h	120h
Atmosfera de gas Nitrogeno/Hidrogeno (95/5)	Enfriamiento en Agua	48	72	96	120
Atmosfera de Presión de Bajo Vacío ($4 \cdot 10^{-6}$)	Enfriamiento en Horno	48V	72V	96V	120V

Tabla 4.4: Muestras fabricadas por PM convencional sobre los diferentes tipos polvos obtenidos por aleación mecánica y condiciones de sinterización.

4.2. Obtención de probetas por aleación mecánica

4.2.1. Proceso de aleación mecánica

Una vez elegidos y calculados los componentes de la mezcla los introducimos en el cilindro junto con las bolas de acero, con una relación de peso de 6:1, el cilindro, figura 4.1, dispone en su parte superior de dos válvulas que nos permitirán, una vez cerrado, crear la atmosfera deseada en el interior.



Figura 4.1: Cilindro cerrado colocado sobre los rodillos del molino

Para crear una atmosfera de vacío en el interior del cilindro disponemos de un mecanismo de válvulas que mediante una bomba de vacío se permite la succión del aire del interior. A continuación, realizamos una sobrepresión de con un gas protector, en este caso nitrógeno-hidrógeno (95/5), con el fin de evitar demasiada oxidación en los polvos, no obstante, es imposible eliminar los óxidos metálicos de propio producto de partida inicial.

Situamos el cilindro en los rodillos del molino, como podemos ver en la figura 4.2

El molino que tenemos disponible en el laboratorio es un molino de bolas modelo OABM 255 de la marca Ortoalresa (figura 4.2)

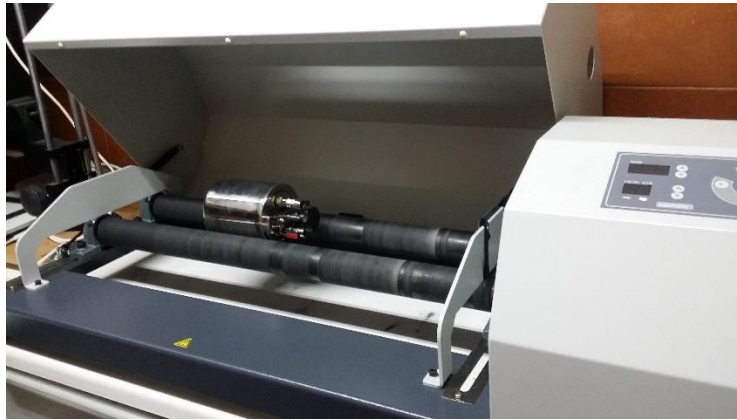


Figura 4.2: Molino de bolas OABM 255 disponible en la sede.

Fijaremos el molino a una velocidad de 300 rpm y un tiempo de 48 horas, pasado este tiempo extraemos y etiquetaremos debidamente una parte proporcional de los polvos, volviendo a acondicionar el interior del cilindro con el vacío y la sobrepresión de nitrógeno. Una vez hecho esto, volveremos a poner el molino 24 horas más y repitiendo el proceso hasta conseguir las muestras de todos los tiempos.

4.2.2. Proceso de compactación

La compactación la realizamos con una prensa hidráulica controlada a través de un ordenador. Introducimos 4.5g del polvo en la camisa situando un pistón en la parte inferior y otro en la parte superior, es importante utilizar un lubricante adecuado en la camisa y los pistones para poder retirar la probeta una vez compactada. Al activar la prensa estos pistones serán los encargados de realizar la compactación, figura 4.3.

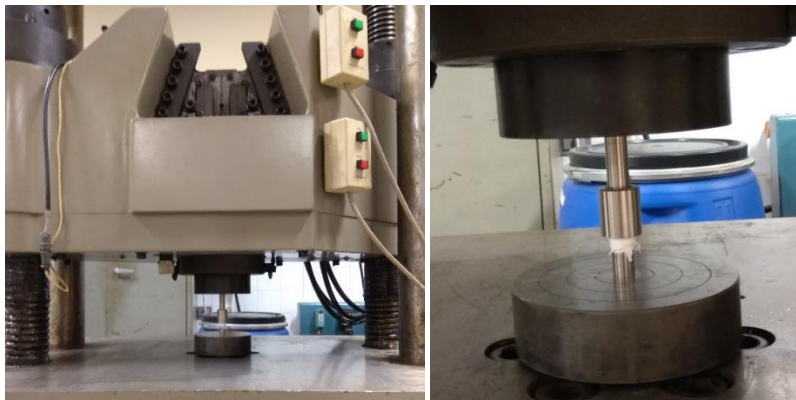


Figura 4.3: Izquierda: Prensa hidráulica. Derecha: Detalle de la camisa y los pistones empleados

Los parámetros necesarios para realizar la compresión los controlaremos mediante el software:

Forma de la probeta	circular
Diametro (mm)	12
Velocidad de ensayo(fs/min)	1
Carga de mantenimiento(kN)	85
Tiempo de registro(min)	3

4.2.3. Sinterización

Las probetas se sinterizan en un horno cerámico horizontal Carbonite STF 15/180, figura 4.4.

Por un lado, sinterizamos las muestras en una atmosfera de N_2H_2 , para ello introducimos las muestras en la cavidad tubular del horno y conectamos dicho conducto a una bombona del gas protector en nuestro caso de nitrógeno-hidrógeno. Activamos el horno que se irá calentando a una velocidad de $5^{\circ}C/min$ hasta llegar a una temperatura máxima de $1350^{\circ}C$ y se mantendrá una hora a esta temperatura, una vez pasado este tiempo las probetas se templean en agua.

Por otro lado, para sinterizar en atmosfera de vacío, conectamos el horno a una bomba de bajo vacío que provocara una presión de $10Pa$, las condiciones de velocidad y temperatura del horno son las mismas, una vez pasada la hora de mantenimiento el horno se apaga y dejamos las probetas enfriarse en él hasta alcanzar la temperatura ambiente. En trabajos previos se ha constatado que el enfriamiento rápido en agua es recomendable para las muestras sinterizadas en nitrógeno, pero no así para las sinterizadas en vacío con lo que estas se enfrían lentamente en el horno.

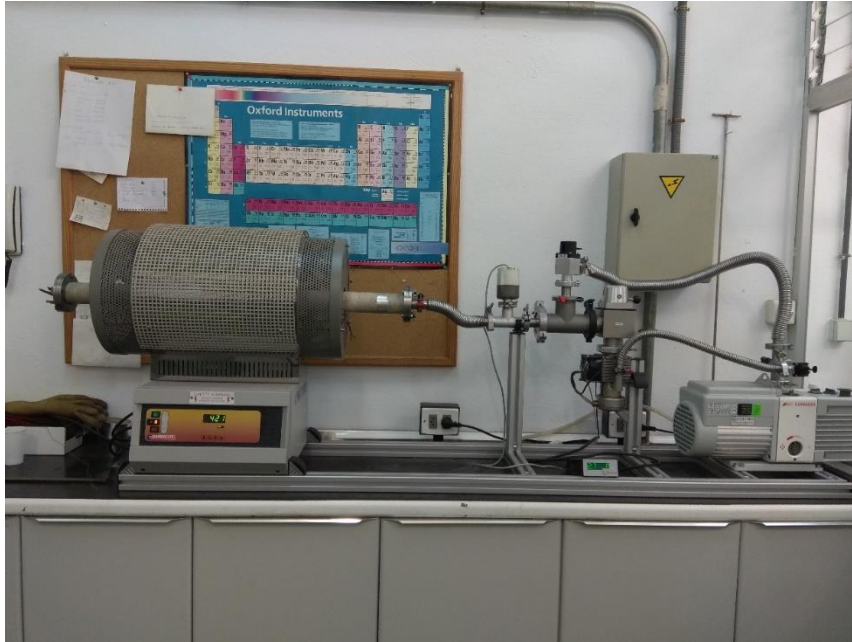


Figura 4.4: Horno cerámico Carbonite STF 15/180 conectado a la bomba de vacío.

4.2.4. Preparación de las probetas

Posteriormente, las probetas se acondicionan para facilitar su manejo y la realización de análisis y ensayos sobre ellas, para ello se siguen las siguientes etapas:

1. Corte: las probetas se cortan por la mitad para realizar los análisis y ensayos sobre la zona central, ya que estará más libre de impurezas y oxidación que pueden interferir en los valores obtenidos, figura 4.5. El corte se realiza en una tronzadora de precisión con refrigeración.



Figura 4.5: Tronzadora Struers accutom-5

2. Empastillado: las probetas se empastillan en metacrilato para facilitar el manejo y la identificación de las mismas, figura 4.6.



Figura 4.6: Izquierda: maquina de empastillado y metacrilato empleado. Derecha: resultado de la probeta empastillada y etiquetada

3. Preparación de la superficie: Para realizar una caracterización adecuada es necesario que la superficie de la probeta esté completamente plana y pulida, figura 4.7.
Para ello, en primer lugar, realizamos un desbaste en 4 discos de distinta granulometría en orden decreciente.
A continuación, las probetas se limpian con agua y jabón y ultrasonidos para eliminar impurezas en la superficie y realizar el pulido. Para el pulido utilizamos discos de fieltro impregnados en liquido de partículas abrasivas.



Figura 4.7: Equipos empleados para el desbaste de las probetas

Por último, las probetas se vuelven a limpiar mediante ultrasonidos y se secan con aire caliente para dejarlas completamente listas para la caracterización, figura 4.8.



Figura 4.8: Equipo de limpieza mediante ultrasonidos

4.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Este análisis se realiza con el *Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker Discover D8* del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

La radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda λ incide sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina. Este haz sale reflejado con un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Los resultados, en forma de gráfica, obtenidos de los análisis se estudian mediante el *software* DIFFRAC.SUITE EVA, con el que se buscan las fases presentes en toda la muestra comprobando la coincidencia de sus picos con la gráfica. Además, contamos con la información de los elementos presentes en la aleación.

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se realiza para el control de los polvos obtenidos por aleación mecánica y se comparan con los polvos elementales para ver la evolución con el tiempo de molienda.

4.4. Caracterización Microestructural

Con esta parte del trabajo se pretende describir las diferentes características relacionadas con la microestructura de nuestras probetas.

4.4.1. Medida del magnetismo

La finalidad de este trabajo es el uso de la aleación de cobalto como biomaterial, es decir, una presencia de alto magnetismo sería determinante para descartar muestras.

Para el análisis del magnetismo utilizaremos un ferritómetro Ferritscope MP30E de la marca Fisher, figura 4.9, el ferritómetro detecta la cantidad de ferrita presente en la probeta mediante el empleo de corrientes inducidas, lo que es una medida directa de su magnetismo.

El instrumento cuenta con dos bobinas en el extremo palpador, una de ellas se excita mediante el paso de corriente y genera un campo magnético que interacciona con los componentes magnéticos de la muestra. Los cambios en el campo magnético inducen un voltaje proporcional al contenido de ferrita, o cualquier otra fase magnética, en la segunda bobina, de forma que, cuando cerramos el circuito al apoyar el palpador en la muestra aparece en el display el valor del porcentaje de ferrita o cualquier otra fase magnética presente en la probeta.



Figura 4.9: Ferritometro empleado para la medida del magnetismo



4.4.2. Medida de la porosidad

Con la ayuda del microscópio óptico Nikon Optiphot-100 disponible en la sede y el software Buehler Omnimet realizamos un análisis para cuantificar la porosidad presente en las muestras.

En el momento del análisis óptico las muestras deben estar en estado de pulido. El software permite realizar unas rutinas, figura 4.10, que detecta y diferencia las zonas más oscuras de las claras y permite eliminar aquellas zonas de los bordes de la imagen y aquellas sombras que no sean poros.

El software nos permite medir otras características como el área medio de dichos poros, la media del perímetro y la esfericidad, aunque a nosotros nos interesa especialmente el porcentaje de porosidad en cada probeta.

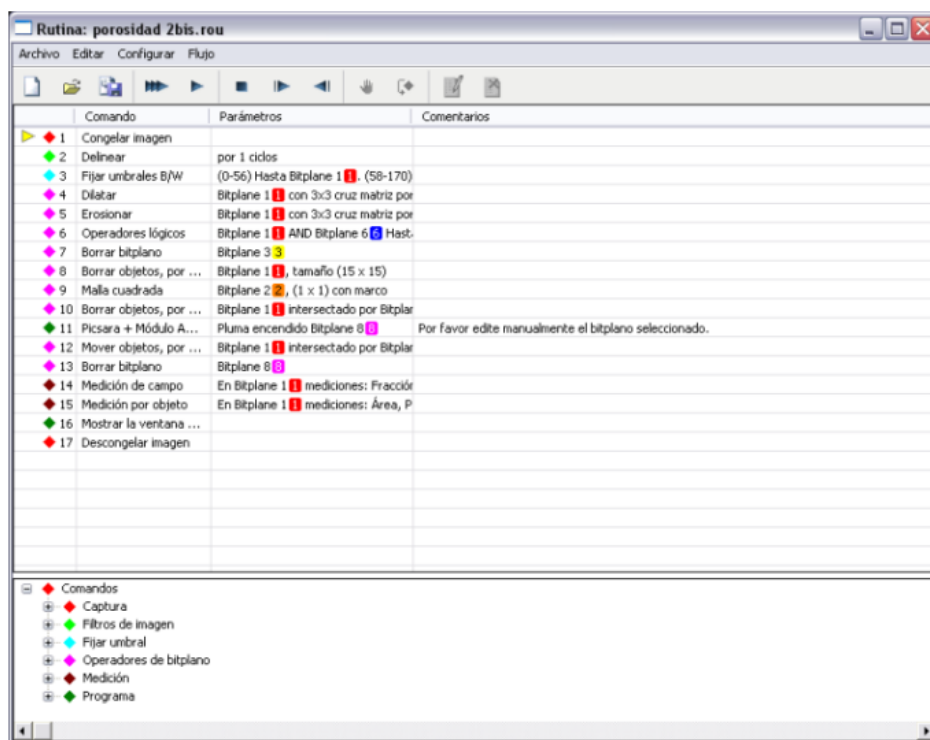


Figura 4.10: Rutina utilizada en la medida de la porosidad.

4.4.3. Análisis microscópico tras ataque electroquímico

Además de observar la microestructura en estado de pulido realizaremos unos ataques electrolíticos con el fin de observar las fases y los microconstituyentes presentes en cada probeta.

El ataque electrolítico consiste en la inmersión de la probeta en un reactivo, esta probeta es utilizada como un electrodo (ánodo) en un circuito eléctrico. El cátodo será un recipiente metálico (figura 4.11). Por este conjunto se hace pasar una corriente eléctrica de 5V, durante un determinado periodo de tiempo, normalmente unos pocos segundos. Es necesario controlar con exactitud tanto el voltaje como el periodo de tiempo ya que es un ataque bastante agresivo.

En nuestro caso descartamos el uso de ataques químicos ya que a mi compañero Adrián Ahufinger [11], no le dieron buenos resultados, por este motivo los reactivos que hemos utilizado y su composición se recogen en la tabla 4.4.

Nombre	Composición
Mezcla ácida con nítrico	94 ml H ₂ O 4,5 ml HNO ₃ 1,5 ml HCl
Ácido oxálico al 10%	10g ácido oxálico puro 90 ml H ₂ O

Tabla 4.4: Reactivos utilizados en los ataques electrolíticos



Figura 4.11: Equipo utilizado para realizar el ataque electrolítico



4.5. Caracterización mecánica

4.5.1. Obtención de la microdureza

La finalidad del ensayo de microdureza es conocer la dureza Vickers de los microconstituyentes de la muestra.

El ensayo consiste en someter a la muestra a una carga de entre 50 y 500g, en nuestro caso la máxima, mediante un penetrador piramidal de diamante. El procedimiento correcto del ensayo viene recogido en la norma ISO 4507:2000 [15], y en ella se indica que deben realizarse 10 medidas alineadas sobre la superficie pulida de la probeta, descartar las dos menores y realizar la media aritmética con los 8 restantes.

Para la realización de este ensayo contamos con un microdurómetro automático Matsuzawa Seiki Model MXT 70 (figura 4.13) teniendo en cuenta varias condiciones:

- La superficie de la pieza debe estar en estado de pulido
- El penetrador debe actuar en una zona libre de grietas o poros
- Las marcas del penetrador deben estar perfectamente marcadas

En primer lugar, debemos colocar la probeta y calibrar la máquina. Una vez que la carga ha sido aplicada el penetrador retrocede automáticamente y nos permite medir la huella. Esta medición se realiza de forma manual haciendo coincidir dos líneas paralelas con las diagonales de la huella a través del visor del microdurometro. Una vez registradas las medidas el instrumento muestra en pantalla el valor de la microdureza ya calculado en Vickers.



Figura 4.12: Microdurómetro automático Matsuzawa Seiki Model MXT 70

4.5.2. Obtención de la macrodureza

En este ensayo las cargas aplicadas serán superiores a 500gr. El equipo disponible en la sede es un durómetro de la marca Centau RB2 (figura 4.14).

La norma que rige este ensayo es la UNE 7054, en este caso se realizan 4 medidas en la probeta, 3 formando un triángulo equilátero y otra en el centro de este. La carga que hemos aplicado es de 31.25Kg, aplicada en primer lugar como una precarga de 10kg y el resto se ira sumando progresivamente durante 30 segundos.



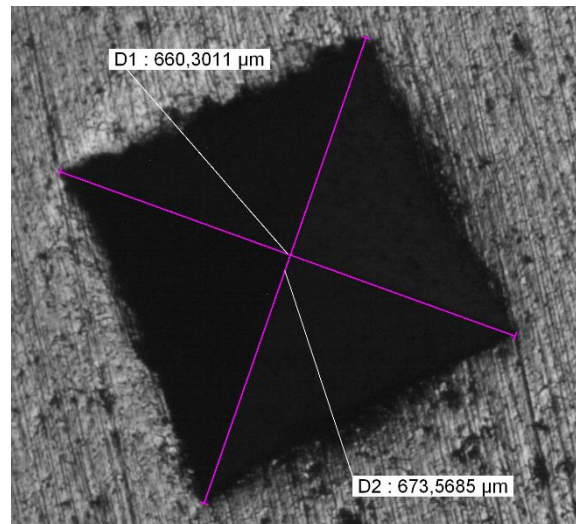
Figura 4.13: Durómetro empleado para la medición de la macrodureza

El cálculo de la dureza lo realizaremos midiendo las dos diagonales de la marca del penetrador con la ayuda del microscopio óptico mencionado anteriormente y aplicando la siguiente formula:

$$HV = \frac{1.8544 * F}{D^2}$$

Ecuación 4.1: Expresión para el cálculo de la dureza Vickers

Donde F, es el valor de la carga aplicada en Kg y D, el valor de la media de las diagonales en mm.



**Figura 4.14: Ejemplo de la medida de la huella del durómetro
con el software de imagen**

Se deben realizar medidas tanto de macro como de microdureza ya que las primeras tienen en cuenta la inherente porosidad del material pulvimetalúrgico mientras que la segunda al evitar la porosidad se relaciona directamente con la dureza de las fases y microconstituyentes que integran la aleación.

4.6. Tribocorrosión

4.6.1. Introducción

La tribocorrosión es un proceso combinado de corrosión y desgaste.

Por una parte, la tribología es el estudio del comportamiento del material sometido a fricción originando un desgaste superficial; mientras que la corrosión es el deterioro espontáneo del material debido al proceso electroquímico producido por el entorno. Es conveniente destacar que cuando ambas acciones se dan a la vez son más peligrosas, ya que cuando la superficie está desprotegida, como es en el caso de condiciones de desgaste, los procesos de corrosión son muy rápidos. Además, la pérdida de material es mayor en el caso de tener ambos procesos simultáneamente, es decir, la corrosión puede acelerar el desgaste y el desgaste puede acelerar la corrosión. Es lo que se conoce como el efecto sinérgico de la corrosión y el desgaste, que pretendemos caracterizar en este trabajo.

La tribocorrosión tiene como desventaja la reducción de vida útil de elementos, en concreto en la vida útil de biomateriales como pueden ser implantes médicos. La tribocorrosión, por tanto, supone un cambio irreversible de los materiales como resultado de acciones mecánicas, químicas y electroquímicas entre superficies en movimiento relativo. Pueden producirse los siguientes procesos:

- Posible formación de una película débil con un periodo de vida breve en condiciones de deslizamiento, lo que podría conllevar a una velocidad de desgaste muy grande en el crecimiento y destrucción de la película de manera sucesiva.
- Posible producción de película lubricante duradera que reduce el efecto de la corrosión y del desgaste.
- Posible eliminación de la película de óxido ya sea por desgaste o por corrosión por picadura y se forma un par galvánico entre el sustrato y la película de óxido restante.
- Los procesos de corrosión y desgaste actúan de manera independiente por lo que la pérdida de material total es igual a la suma de la pérdida de cada uno de los procesos, aunque esto no es muy común.

4.6.2. Ensayos de tribocorrosión

Los ensayos se realizan en un equipo que cuenta con un tribómetro de la marca Microtest, formado por un banco, una unidad de control y dos ordenadores, uno que tiene el software que toma y analiza los datos del tribómetro y otro que realiza el registro de los datos electroquímicos a través del potencióstato (Figura 4.15)

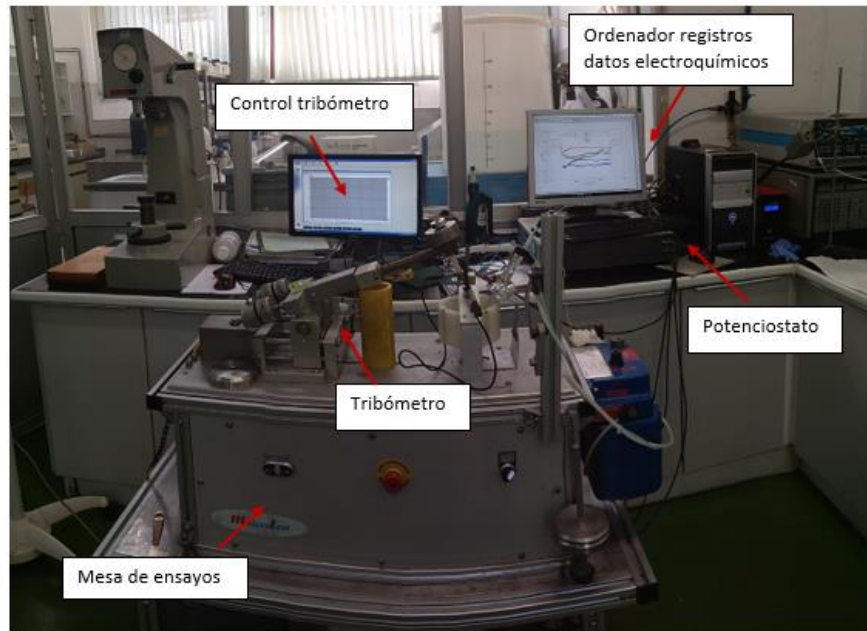


Figura 4.15: Equipo empleado para los ensayos de tribocorrosión

La norma ASTM G99 [12] muestra el equipo pin-on-disk donde se produce el desgaste de las muestras. El procedimiento consiste en la aplicación de una carga en una bola que actuará perpendicularmente sobre la muestra, además, el equipo está provisto de una celda electrolítica sobre el plato del tribómetro. De esta manera, el pin está constantemente en contacto con la muestra describiendo una trayectoria circular en la misma mientras gira controlado por un servo motor variable en 0 y 500 rpm. Además, el equipo consta de un banco con la sección de carga, un brazo rígido y un portapines acoplado a él.

El pin o bola estará cargado con una serie de pesos muertos que permite una fuerza perfectamente perpendicular al disco.

El control del sistema se realiza a través de uno de los ordenadores que permite una regulación de los diferentes parámetros: la frecuencia, la presión en el contacto, la velocidad, el tiempo y el radio de la trayectoria. La medida de la fuerza de rozamiento efectuada y la fuerza normal aplicada permiten al sistema calcular el coeficiente de rozamiento a lo largo del tiempo a través de software de control del tribómetro. La celda se rellena de un fluido que trata de simular la composición de los fluidos sinoviales con objeto de generar procesos corrosivos simultáneos a la fricción.

Hasta ahora lo descrito se corresponde al ensayo de desgaste, pero para simular el efecto de la corrosión de manera simultánea el equipo está provisto de una celda electrolítica giratoria que junto con la ayuda del potencióstato llevará el control de registro de datos electroquímicos que serán analizados posteriormente. Otras características del ensayo a tener en cuenta son:

1. Nivel de carga puede variar entre 1 y 30N, en nuestro caso será de 5N.
2. El brazo es de acero inoxidable, por tanto, dentro del ensayo de corrosión no podrá ser utilizado a altas temperaturas.
3. El conjunto portabolas está aislado eléctricamente.
4. El plato donde se coloca la muestra es de material polimérico que irá acoplado a la cubeta con forma cilíndrica cuya pared está hecha en teflón con una junta de estanqueidad en vitón que permitirá alojar el agente corrosivo.
5. El portabolas está fabricado en material polimérico y el conjunto de portabolas está asilando eléctricamente.
6. El tamaño máximo de las probetas circulares será 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.
7. En el interior del eje tiene un conector eléctrico de dos contactos para transmitir la señal del plato al sistema.
8. Existen dos soportes para la colocación del grafito y del electrodo de referencia.
9. Los datos de la celda electroquímica quedan registrados por un potencióstato mientras que los datos del tribómetro serán registrados automáticamente a través del software M4002.

Ensayo circular (PIN-ON-DISK)

Existen distintos tipos de ensayo de tribocorrosión que en siguientes apartados se describen con más detalle, la característica común a todos ellos es el desgaste circular que conlleva a una pérdida de material y un volumen desgastado. Por ellos, 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. Se realizan tres medidas sobre la huella y mediante las siguientes fórmulas se ha calculado el volumen desgastado:



$$S1 = \frac{1}{2} \alpha \cdot r^2$$

Ecuación 4.2: Área del sector circular.

$$S2 = \frac{1}{2} \cdot A \cdot r \cdot \cos \frac{\alpha}{2}$$

Ecuación 4.3: Área del triángulo definido.

$$H = S1 - S2$$

Ecuación 4.3: Área transversal de la huella.

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \left(\frac{A}{2r} \right)$$

Ecuación 4.3: Área 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.

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H$$

Ecuación 4.3: 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.

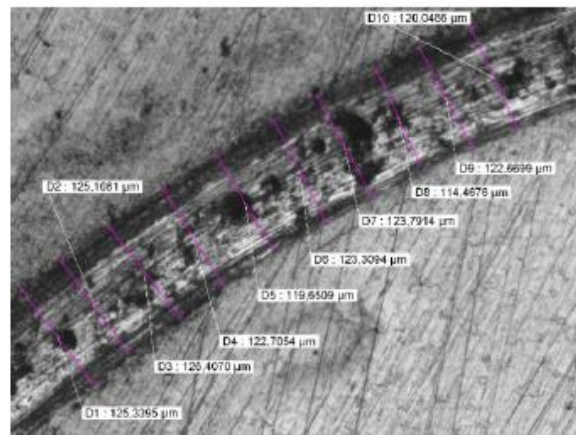
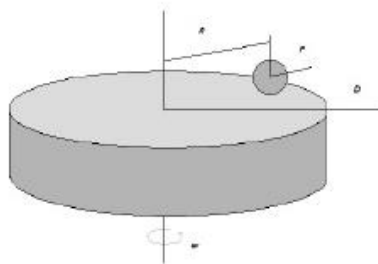


Figura 4.16: Izquierda: Representación ensayo desgaste circular para el cálculo de volumen desgastado. Derecha: medida huella tras ensayo de tribocorrosion.

Los ensayos de tribocorrosión se llevan a cabo en tres condiciones de potencial:

- Circuito abierto, es decir sin que se aplique ninguna intensidad de corriente externa,
- Barrido potenciodinámico, desde un potencial por debajo del potencial de corrosión hasta potenciales catódicos.
- Potencial Constante, se aplica una intensidad de corriente para conseguir establecer un potencial constante durante todo el ensayo.

4.6.3. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

El tiempo de duración de este ensayo son 7400 segundos. Durante ese tiempo, el potencióstato registra la curva Potencial-Tiempo, mientras el pin del tribómetro gira a velocidad constante. En el intervalo de los primeros 1200 segundos, el brazo rígido está levantado, de modo que el pin no está en contacto. Los siguientes 5000 segundos se baja el brazo y el pin pasará a estar en contacto con la muestra con una carga normal y se comprueba que los valores de fuerza y penetración están a cero. Una vez finalizada esta parte se levanta el brazo y se deja que acabe el ensayo, otros 1200 segundos. El procedimiento de este ensayo se encuentra recogido en la norma ASTM G5 [13], la figura 4.16, nos muestra el montaje de la probeta en la celda de corrosión.

El procedimiento seguido es el siguiente:

1. Preparación de las muestras: Hay que tener en cuenta la configuración del elemento de sujeción y que la muestra va a estar sumergida en electrolito, por ello las probetas deben hacer contacto para que haya continuidad eléctrica, es decir, deberá estar el metal visible en ambos lados de la probeta. Además, la probeta tendrá un máximo de 15 mm de altura y 60mm de diámetro.
2. Definición del radio de giro, velocidad de giro y carga normal: El radio es de 3 mm, la velocidad de giro de 60 rpm y la carga de 5 N.
3. Pesado inicial: Se realiza la pesada inicial para saber la pérdida de masa sufrida tras el ensayo. La variación de la masa de la bola es inapreciable ya que el ensayo es realizado en un medio líquido y la masa de la bola es pequeña.



4. Montaje de ensayo: Se montan los soportes donde se colocan los electrodos de grafito y electrodo de referencia. Se coloca la probeta de modo que haya continuidad eléctrica en el tribómetro y comprobando a su vez que este se encuentra nivelado. Se posicionan los electrodos de grafito y el electrodo de referencia y se conecta al potencióstato. El electrolito utilizado es PBS cuyo contenido en 1 litro de disolución es:
 - 8 g de ClNa
 - 0,2g de KCl
 - 0,594 g de Na₂HPO₂
 - 1 g KH₂PO₄
5. Configuración del ensayo: Se enciende el tribómetro, se inicia el módulo de control de ensayos del software y se selecciona el método de desgaste circular con sus correspondientes parámetros. Se configura el potencióstato y se inicia el ensayo.
6. Finalización del ensayo y registro de datos: Finaliza el ensayo, se apaga la celda, se retira el PBS y se realiza el limpiado de los elementos. Se recogen los datos del tribómetro y potencióstato.
7. Tratamiento e interpretación de datos: El software nos da la opción de recuperar los ficheros de datos durante el ensayo y así poder visualizarlos. Además de meterlos en Excel para manipular los datos.

De este modo, se recogen los datos del potencióstato en una curva potencial-tiempo y los datos de coeficiente de rozamiento y penetración del tribómetro. Después se realiza la observación de la superficie de desgaste con un microscopio óptico y se mide mediante análisis de imagen los resultados de volumen de desgaste a partir las huellas de desgaste.

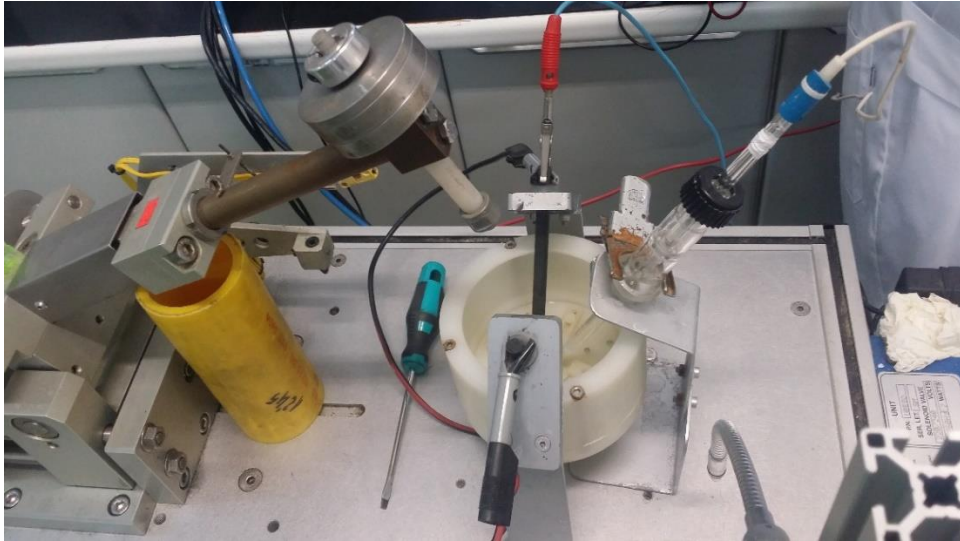


Figura 4.17: Montaje de la celda del tribómetro

4.6.4. Ensayo de polarización anódica (PA)

El desarrollo es exactamente el mismo que en el ensayo de potencial a circuito abierto en lo que se refiere a la parte del tribómetro, se hace también un ensayo de desgaste circular pin-on disk. En este caso con objeto de conocer el efecto del desgaste en el comportamiento anódico del material. Se realizan dos variantes, ensayo de polarización anódica sin carga y ensayo de polarización anódica con carga. En ambos casos se aplica gira a 60 rpm hasta que el potenciostato registre la curva anódica completamente.

Las etapas del ensayo son las siguientes:

1. Durante 30 min se tiene la muestra a circuito abierto para estabilizar el potencial a corrosión.
2. Se realiza durante 2 minutos un acondicionamiento mediante ataque anódico.
3. Durante los siguientes 2 minutos se tiene a potencial abierto para conseguir un potencial estable de corrosión. A continuación, durante 2 minutos se realiza otro acondicionamiento a un potencial de $-0.6V$ respecto del electrodo de referencia, limpieza catódica.
4. Acto seguido, 5 minutos de potencial abierto.



5. En último lugar, barrido potenciodinámico en dirección anódica. Se inicia a un potencial de $-0.2V$ respecto al de circuito abierto, siendo el potencial final de $1V$. La velocidad de barrido está fijada en $0,833 \text{ mV/s}$. Al comenzar esta etapa se debe anotar el potencial que marca el potencióstato y bajar el brazo hasta que termine el ensayo.

Durante los primeros 30 minutos se registra el potencial de corrosión frente al tiempo para obtener un potencial estable de corrosión y su correspondiente curva de potencial de corrosión a circuito abierto. Durante la última etapa se registra la densidad de corriente en función del potencial aplicado obteniendo las curvas de polarización anódica.

4.6.5. Ensayo a potencial constante (PC)

Este ensayo dura 7400 segundos, donde el potencióstato registra una curva Intensidad-Tiempo, el potencial será constante a $0V$. Este potencial ha sido elegido en base a los resultados obtenidos en el ensayo de polarización anódica que mostraron que todas las muestras presentaban pasividad estable en este rango de potencial-

De este modo, se establece por tanto el potencial de $0V$ ya que sabemos que para todas las muestras el material se encuentra en zona pasiva.

Los primeros 1200 segundos, el brazo permanece levantado por lo que el pin no está en contacto con la probeta, esto simula las condiciones de no fricción. Durante los siguientes 5000 segundos el brazo se baja produciendo una carga normal sobre la probeta. Finalmente hay otra etapa de 1200 segundos en las que el material sin acción del desgaste muestra recuperación. Las condiciones de trabajo utilizadas serán las mismas que en potencial a circuito abierto. El procedimiento seguido es muy similar al mencionado en apartados anteriores:

1. Preparación de las muestras: De nuevo hay que tener en cuenta la configuración del elemento de sujeción y que la muestra va a estar sumergida en electrolito, por ello las probetas se procederá de la misma manera que anteriores veces.

2. Definición del radio de giro, velocidad de giro y carga normal: El radio es de 3 mm, la velocidad de giro de 60 rpm y la carga de 5 N. La distancia recorrida es de 140m. Pesado inicial: Se realiza la pesada inicial para saber la pérdida de masa sufrida tras el ensayo. La variación de la masa de la bola es inapreciable ya que el ensayo es realizado en un medio líquido y la masa de la bola es pequeña.
3. Montaje de ensayo: Se lleva a cabo de la misma manera que en los anteriores ensayos.
4. Configuración del ensayo: Se introducen los parámetros necesarios para poder ver cómo se comportan los materiales en zona de pasividad, por ello elegimos un valor de 0 V.
5. Finalización del ensayo y registro de datos: Finaliza el ensayo tras 7400 segundos, se retira el electrolito, se saca la probeta de la cubeta y se limpia al igual que los electrodos. Se recogen las gráficas Intensidad-Tiempo registradas por el potencióstato.
6. Tratamiento e interpretación de datos: El software nos da la opción de recuperar los ficheros de datos durante el ensayo y así poder visualizarlos. Además de meterlos en Excel para manipular los datos.



5. RESULTADOS Y ANALISIS

5.1. Difracción de Rayos X

En la figura 5.1 observamos los espectros de difracción de los polvos base de Cobalto y Cromo que corresponden a los picos de cobalto de estructura hexagonal compacta (negro) y los de cromo (rojo) que corresponden a los picos de cromo de estructura cúbica centrada en las caras.

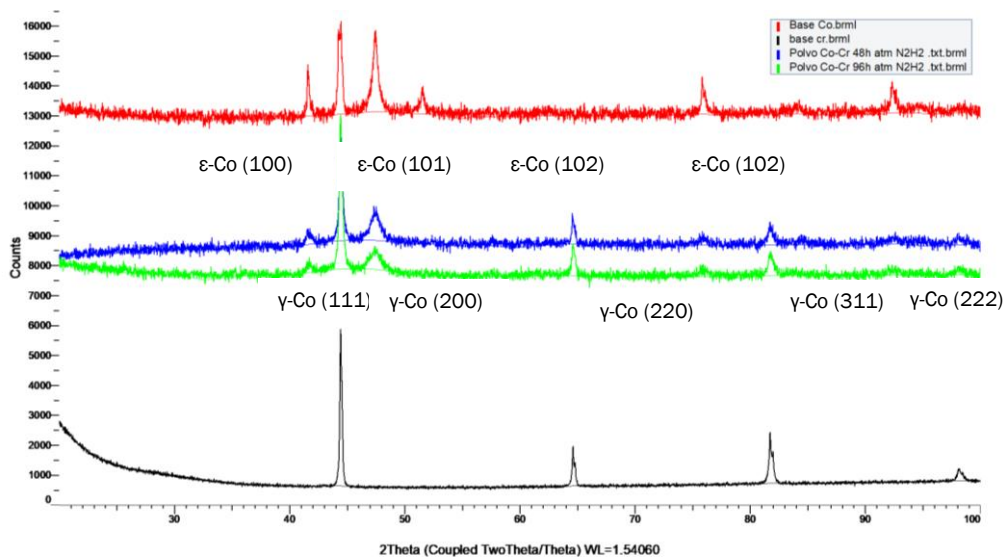


Figura 5.1. Espectros de difracción de los polvos base de Cobalto y Cromo

Podemos observar que los polvos de aleación mecánica obtenidos tras 48 horas de molienda (azul) no son una simple adición de los picos de cobalto y cromo. Se observan los picos de difracción de cobalto con estructura cúbica centrada en las caras, pero mucho menos intensos y más anchos por la aleación, son los que denominamos γ -Co y los picos correspondientes a la estructura hexagonal que son los que se identifican como ϵ -Co. En el caso de la muestra con 48 horas los picos claramente más intensos y mejor definidos son los de la fase ϵ -Co mientras que al aumentar el tiempo de molienda se observa que aumenta la intensidad y la definición de los picos de estructura cúbica γ -Co

5.2. Magnetismo

En nuestro caso, como comentamos en la introducción, las aleaciones Co-Cr son no magnéticas. Al realizar el análisis de respuesta magnética de las probetas conseguidas a partir de polvos obtenidos por aleación mecánica vemos que el magnetismo que presentan es nulo. Este mismo resultado se concluyó, para las probetas obtenidas a partir de polvos comerciales, en el proyecto sobre aleaciones de Co-Cr previo a este [11]. Las muestras obtenidas por aleación mecánica se comportan en este sentido de forma idéntica a las de polvos comerciales. Esto quiere decir que no existen limitaciones en este aspecto para el uso de aleaciones Co-Cr como biomateriales.

5.2. Porosidad superficial.

En este apartado se procede al estudio de la porosidad superficial de las muestras obtenidas por aleación mecánica. En la figura 5.2 se representan los datos de porosidad obtenidos para los distintos tiempos de molienda y atmosferas de sinterizado que se han utilizado en el procesado.

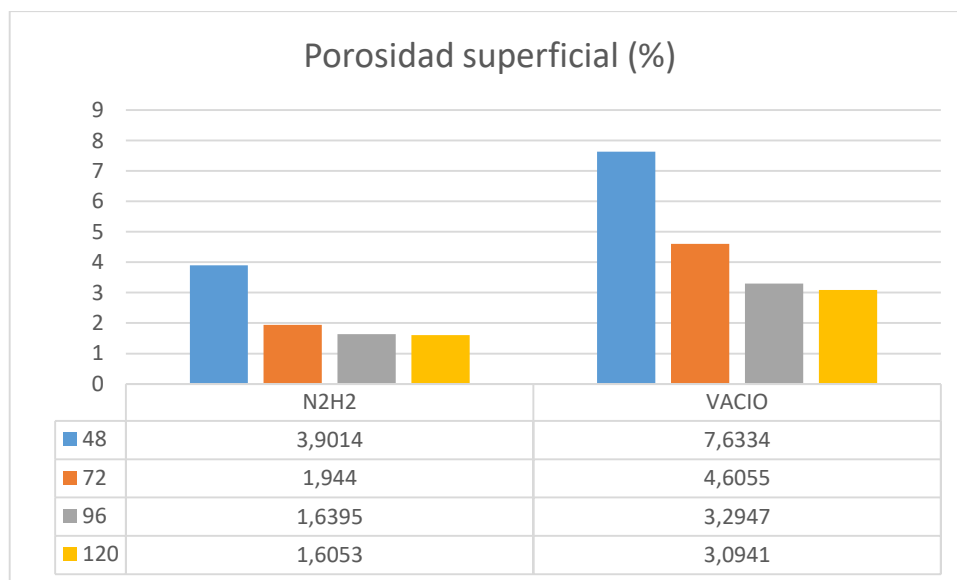


Figura 5.2: Porosidad superficial en % de las probetas



En el diagrama se puede apreciar que las muestras sinterizadas en vacío poseen mayor grado de porosidad que las sinterizadas en N/H, en ambos casos se observa una tendencia descendente en el grado de porosidad a medida que aumenta el tiempo de molienda. Las muestras que presentan mayor porosidad son las de 48 horas mientras que las menos porosas son las de 120 horas, las diferencias entre los diferentes tiempos de molienda se reducen cuando aumenta este.

En cualquier caso, los datos de porosidad son menores que los observados en las probetas obtenidas por PM convencional a partir de polvos prealeados y lógicamente superiores a los mostrados por las probetas obtenidas por MIM a partir de polvos prealeados.

5.3. Caracterización microestructural

Se realiza el estudio microestructural de las muestras conseguidas a partir de los polvos elementales obtenidos mediante aleación mecánica. El estudio de las probetas obtenidas a partir de polvos prealeados comerciales ya se realizó proyectos de fin de carrera previos a este trabajo [11] con lo que no se incluye en este apartado.

5.3.1. Caracterización microestructural de las muestras sinterizadas en N_2H_2

Probeta 48h

Las siguientes figuras 5.3 y 5.4 muestran la micrografía de la probeta de 48h después de ser atacada con mezcla ácida. En ellas podemos apreciar tres fases: granos blancos aislados a modos de islas, áreas oscuras (grano fino), áreas blancas (grano fino) que corresponden a la matriz metálica.

Las áreas oscuras están rodeando a las islas, son granos muy pequeños con gran precipitación intergranular. En las áreas blancas se ven bien marcados los bordes de granos con poca precipitación transgranular.

Las islas blancas presentes en la microestructura son indicativas de falta de homogeneidad lo que podría ser indicativo de que 48 horas no es un tiempo de molienda suficiente para conseguir la aleación mecánica.

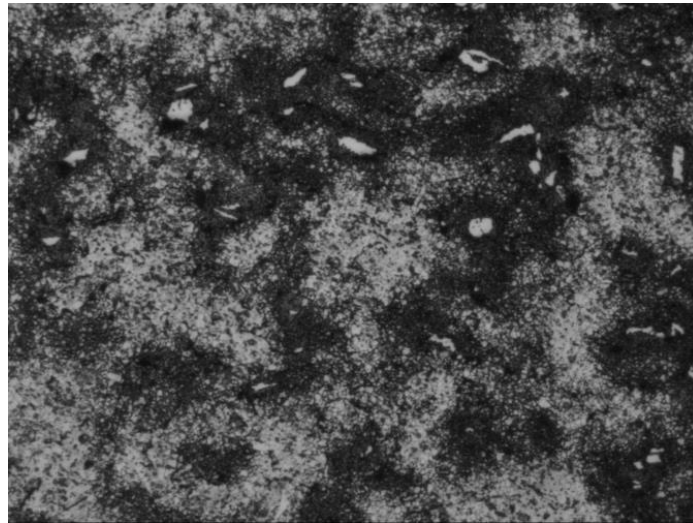


Figura 5.3: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 48h a 100x

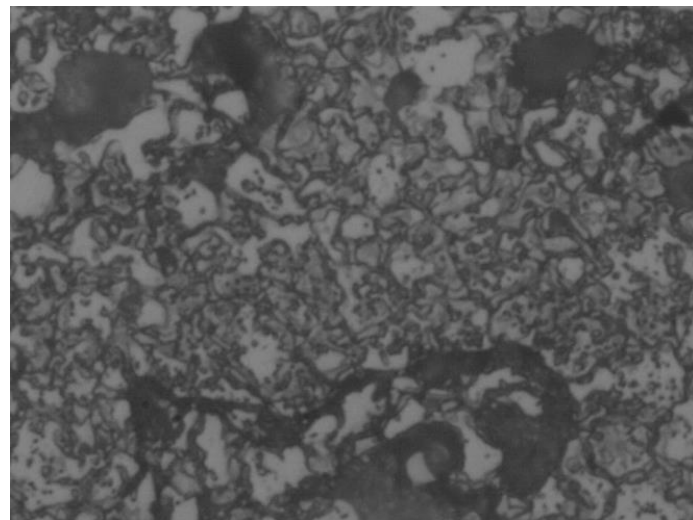


Figura 5.4: Micrografía tras ataque por mezcla ácida de la probeta 48h a 1000x

Probeta 72h

Tras el ataque electroquímico en mezcla ácida de la probeta de 72h en las micrografías 5.5 y 5.6 se observan menos islas blancas que en la anterior, el grano es más fino también que la anterior, esto indica que aumentar el tiempo de molienda conlleva una mayor homogeneidad en el material a la vez que un refinamiento en el tamaño de grano

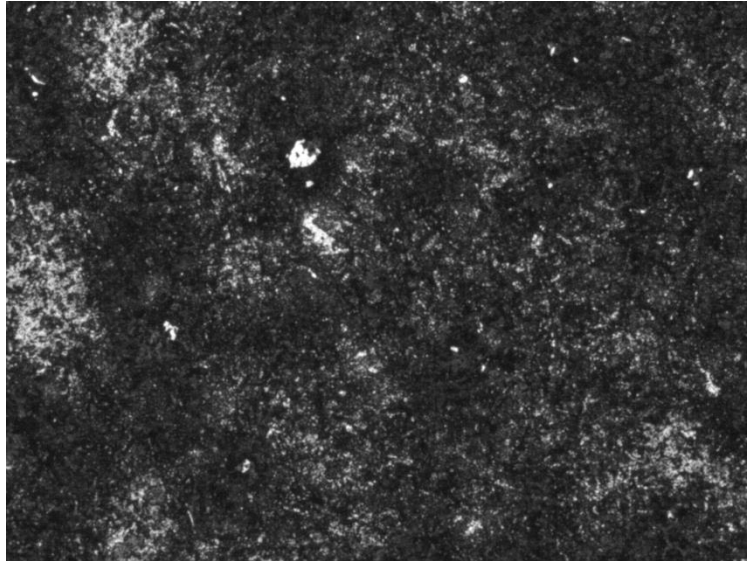


Figura 5.5: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 72h a 100x

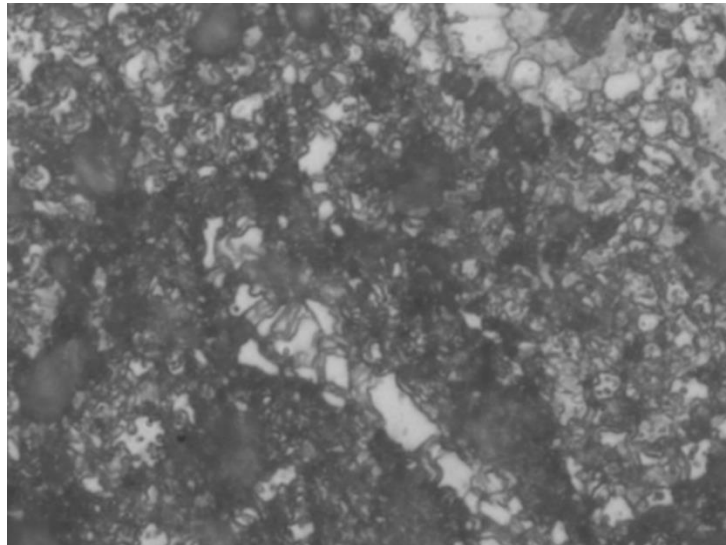


Figura 5.6: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 72h a 1000x

Probeta 96h

En las micrografías 5.7 y 5.8 observamos una microestructura diferente a las anteriores, a bajos aumentos no somos capaces de ver el grano definido, como sí ocurría en las anteriores. A mayores aumentos se ven granos muy finos de forma acicular. Estos granos alargados aparecen rodeados de precipitados, además de presentar precipitación transgranular. Tampoco se observan islas aisladas lo que indica homogeneidad a nivel microestructural. A mayores aumentos, figura 5.8, se observan algunas partículas de óxidos metálicos.

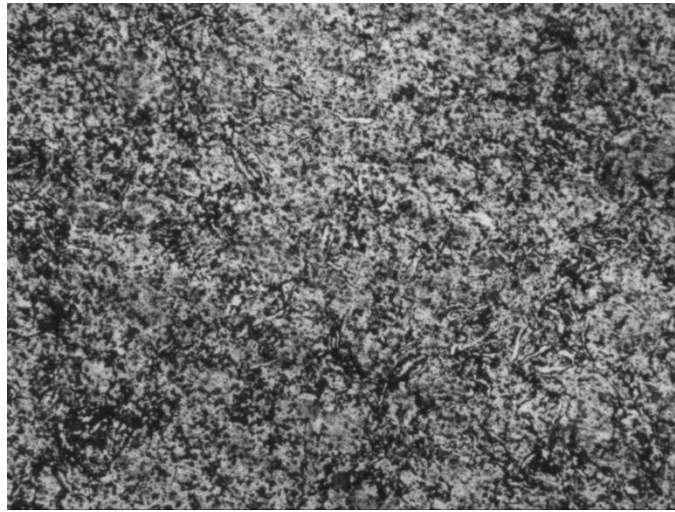


Figura 5.7: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 96h a 10x

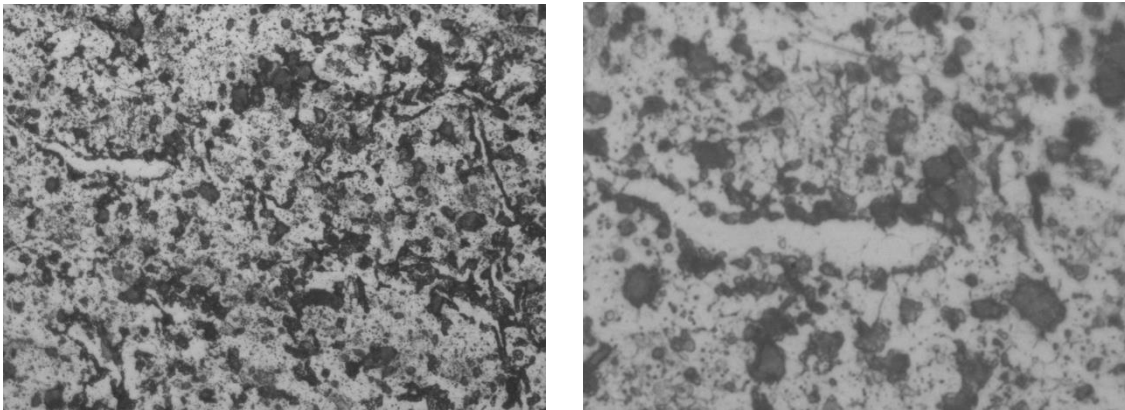


Figura 5.8: Izquierda: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 96h a 40x. Derecha: misma imagen a 100x

Probeta 120h

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran la microestructura de la probeta de 120h. Se aprecia cómo no aparecen las islas blancas que se veían en las primeras probetas fabricadas a partir de polvos con menores tiempos de molienda. A bajos aumentos se ve grano muy fino. En la figura 5.10 a mayores aumentos se pueden apreciar tres áreas: la blanca, donde se aprecia precipitación intergranular, la zona gris con precipitación inter y transgranular y la zona más oscura.

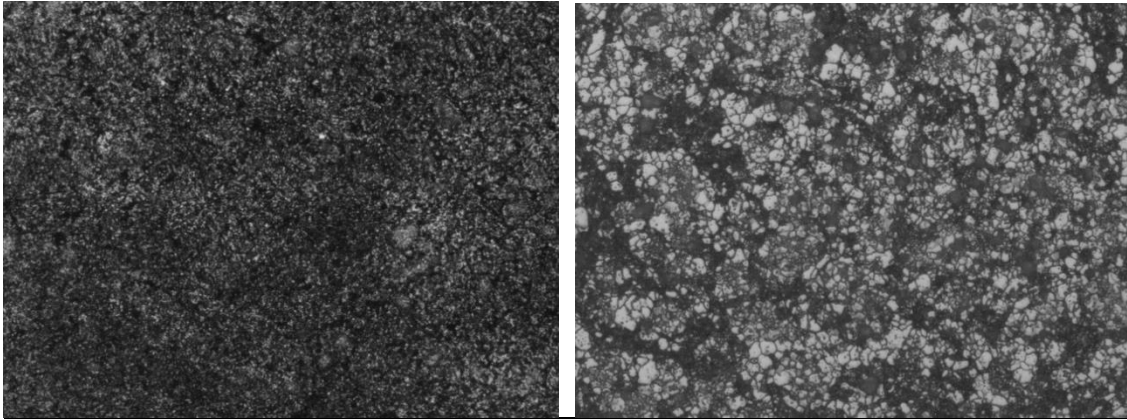


Figura 5.9: Derecha: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 120h a 5x. Izquierda: misma imagen a 40x

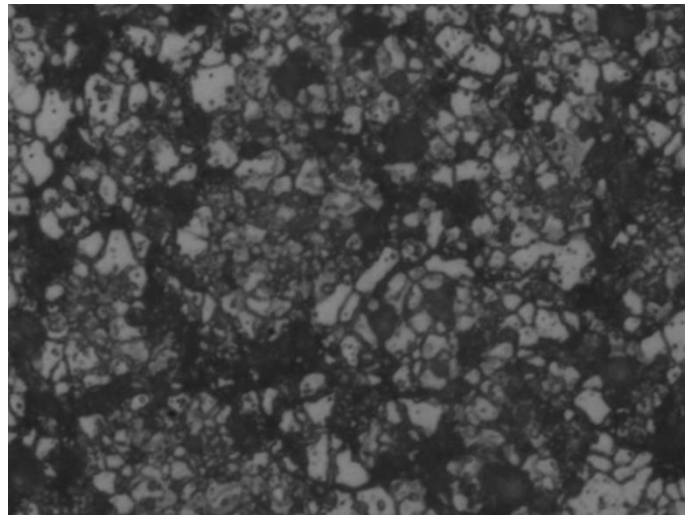


Figura 5.10: Micrografía tras ataque con mezcla ácida de la probeta 120h a 100x

5.3.1. Caracterización microestructural de las muestras sinterizadas en Vacío.

En el caso de las probetas sinterizadas en vacío no se conseguía revelar la microestructura al realizar el ataque electroquímico con la mezcla ácida, por ello decidimos atacarlas con ácido oxálico los resultados obtenidos se muestran a continuación:

Probeta 48V

Tras el ataque se observa a bajos aumentos una estructura de grano muy fino con dos tonalidades, claro y oscuro, figura 5.11. A medida que subimos los aumentos, figura 5.12, se va resolviendo la estructura donde podemos apreciar una fase clara (blanca) con precipitaciones, óxidos, pero no se consigue revelar totalmente los límites de grano.

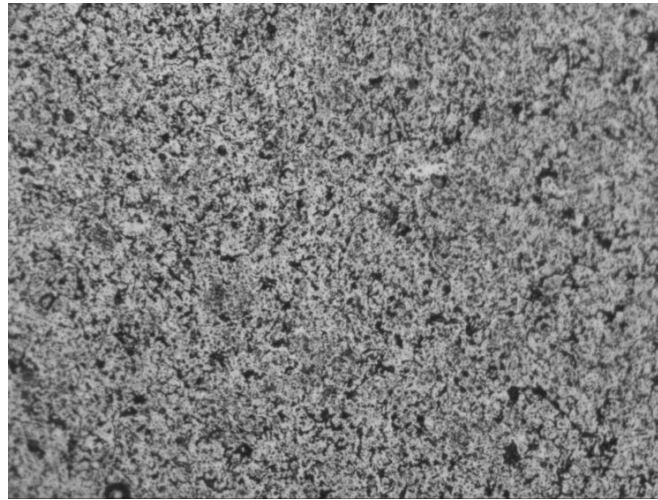


Figura 5.11: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 48V a 5x

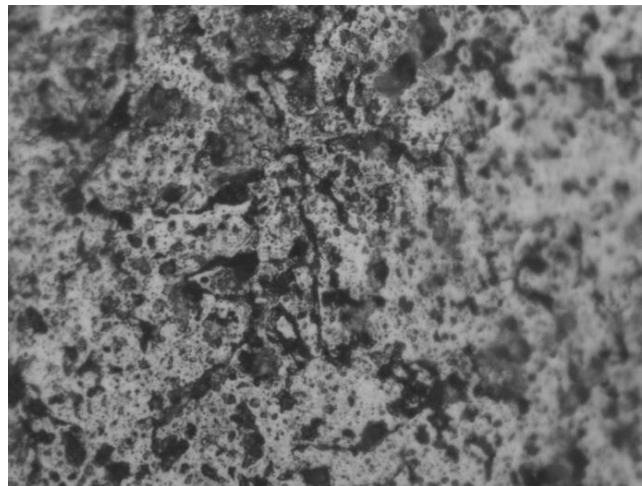


Figura 5.12: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 48V a 40x



Probeta 72V

Se aprecia a 400x aumentos, figura 5.13, dos fases claramente diferenciadas, una clara y otra más oscura de tonalidad gris. En esta última a mayores aumentos (1000x), figura 5.14, se puede observar claramente el borde de grano dándonos una microestructura de grano muy fino. En la fase clara o blanca sigue sin atacarse el borde de grano. Podemos apreciar, pero muy débilmente precipitados en esta fase. Las áreas que aparecen más oscuras podría ser óxidos o poros.

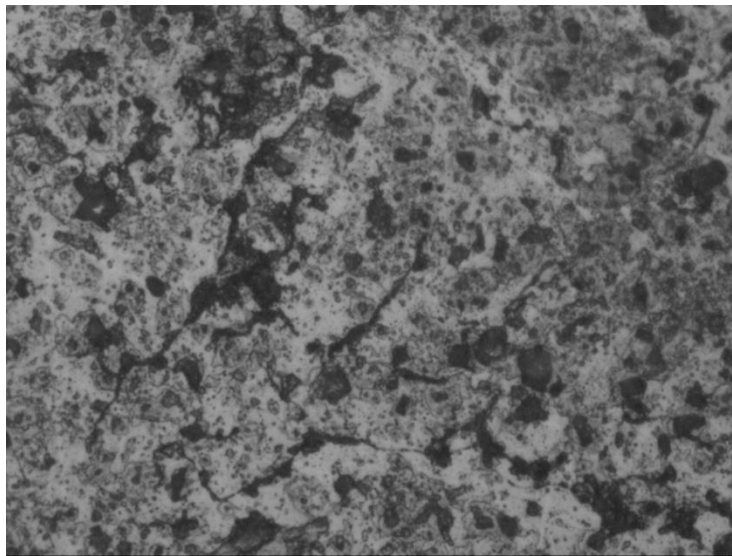


Figura 5.13: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 72V a 40x

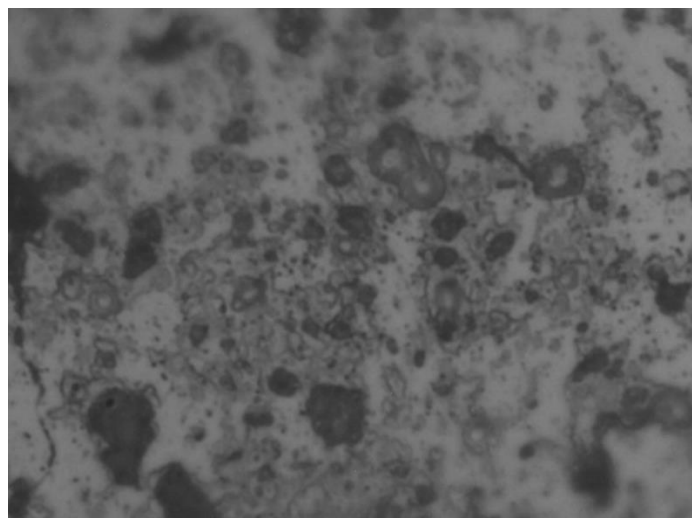


Figura 5.14: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 72V a 100x

Probeta 96V

Como se aprecia en la figura 5.15, en esta muestra se observa mayor cantidad del microconstituyente de tonalidad grisácea que en la muestra anterior. Ahora la fase blanca se ve bien delimitada debido a la presencia de precipitación intergranular. También existe precipitación transgranular en esta fase. El microconstituyente gris presenta un tamaño de grano mucho más pequeño que el blanco, esto se puede ver más claramente a mayores aumentos (1000x)

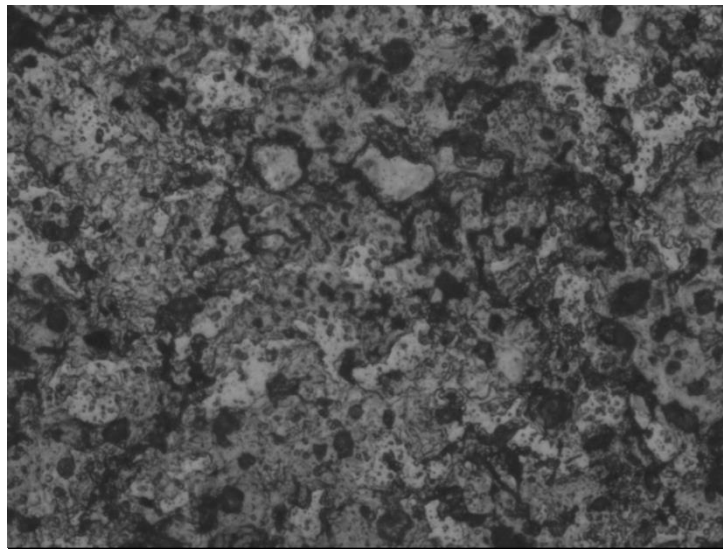


Figura 5.15: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 96V a 400x

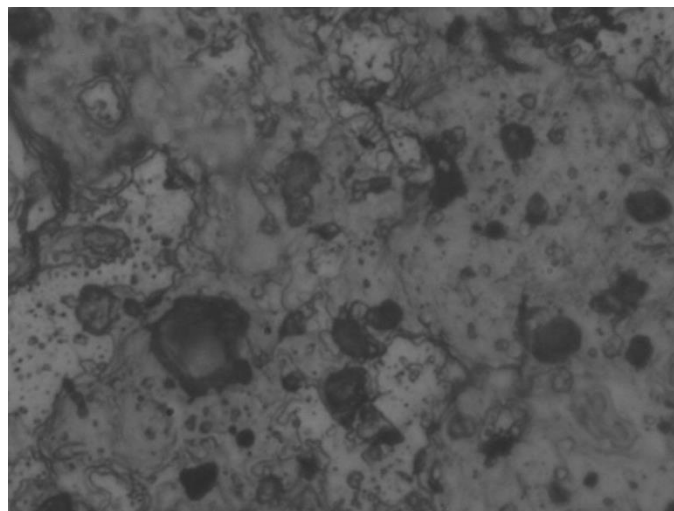


Figura 5.16: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 96V a 1000x



Probeta 120V

A bajos aumentos (100x), figura 5.17, podemos decir que la muestra presenta una estructura de tamaño muy fino. Domina la tonalidad oscura, aunque se aprecian zonas muy pequeñas de la fase clara. A mayores aumentos, figura 5.18, vemos dos microconstituyentes como en las anteriores muestras, pero en este caso, hay más cantidad de la fase gris que la blanca. El tamaño del grano de la zona gris es muy pequeño y existe mucha precipitación tanto inter como transgranular.

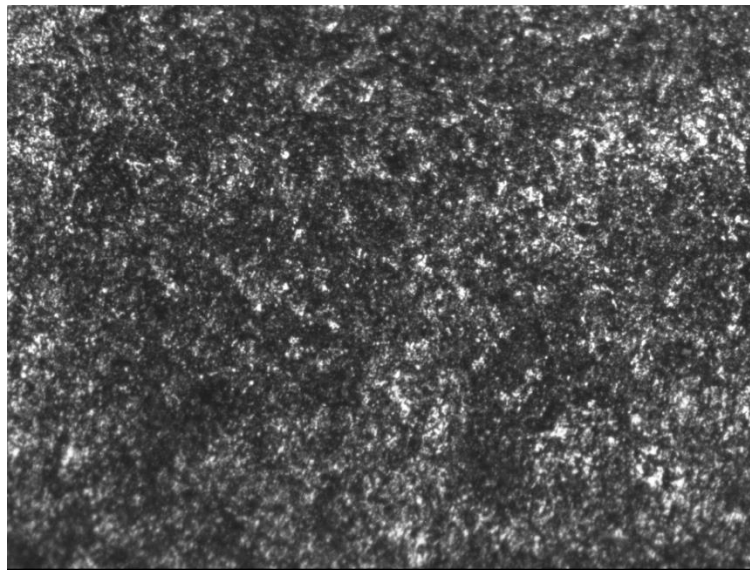


Figura 5.17: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 120V a 10x

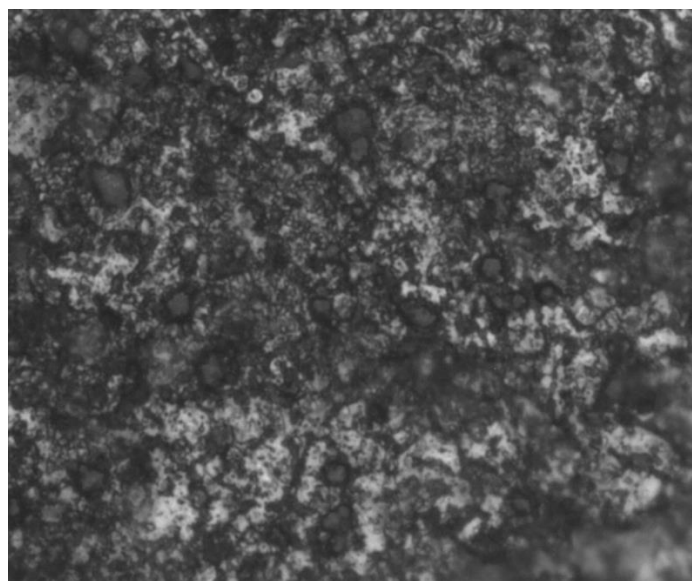


Figura 5.18: Micrografía tras ataque con ácido oxálico de la probeta 120V a 400x

Finalmente podemos concluir que la homogeneidad microestructural se consigue utilizando tiempos de molienda más elevados. Para las dos atmósferas de sinterización se observa una estructura homogénea para las probetas procesadas con polvos obtenidos con tiempos de molienda de 96 y 120 horas. En todos los casos se observa una estructura de grano muy fino, mucho menor que el observado en probetas procesadas por MIM y PM convencional a partir de polvos prealeados. Decir también que se observa una importante tasa de precipitación inter-transgranular que no afecta de forma uniforme a toda la microestructura del material y que muy probablemente se trate de óxidos metálicos.

5.4. Caracterización mecánica

5.4.1. Ensayo de microdureza

El ensayo de microdureza se ha realizado siguiendo los pasos descritos en el capítulo 4. En este ensayo se evita la porosidad presente en las muestras para la obtención de los resultados. Como se observa en la figura 5.19 las probetas sinterizadas en Nitrógeno/hidrógeno tienen mayor microdureza que las sinterizadas en vacío. Dentro de la misma atmósfera de sinterización observamos también como, en las muestras de N_2H_2 , la microdureza va disminuyendo a medida que aumenta el tiempo de molienda. En cambio, en las probetas de vacío la muestra de 120h es la que muestra una microdureza ligeramente mayor.

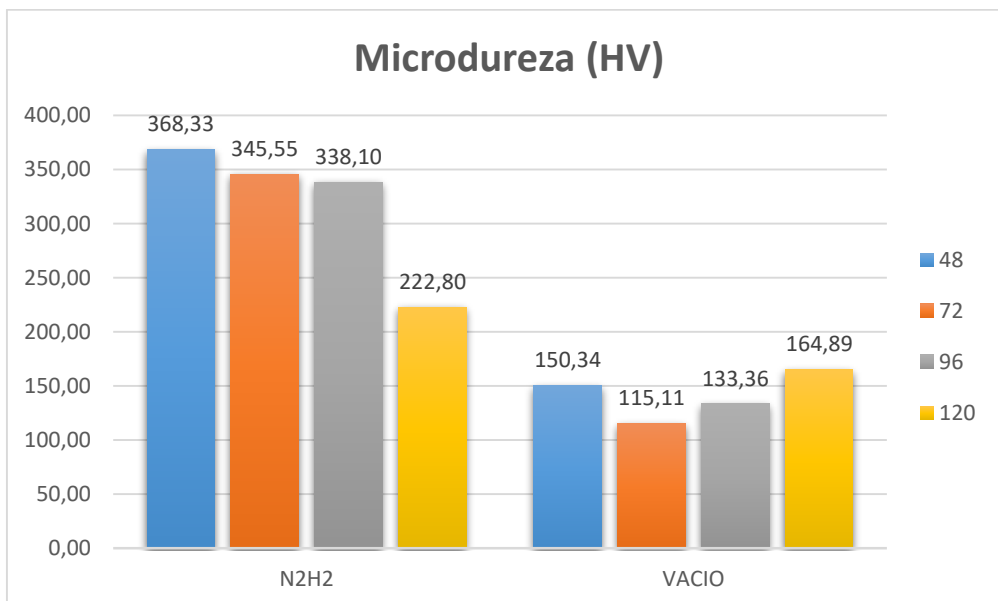


Figura 5.19: Comparativa de microdureza de las muestras estudiadas.



Los resultados indican claramente que son las nuestras sinterizadas en nitrógeno las que presentan dureza claramente superior lo que podemos relacionar con la precipitación de nitruros y carbonitruros de cromo. La microdureza disminuye a medida que aumenta el tiempo de molienda y van disminuyendo la cantidad y tamaño de las islas y es la muestra con 120 horas de molienda en la que hemos observado una microestructura más homogénea la que presenta una microdureza inferior que podemos relacionar con una menor tasa de precipitación.

En las muestras sinterizadas en vacío la microdureza es notablemente menor, lo cual es lógico al no contar con el efecto endurecedor de nitrógeno, y son menores las variaciones con el tiempo de molienda. La muestra con 120 horas es la que presenta una microestructura más homogénea y una mayor microdureza ligeramente superior pero las diferencias son poco importantes.

5.4.1. Ensayo de macrodureza

En vista de la comparativa que se muestra en la figura 5.20 observamos que sigue la misma línea que la microdureza, las muestras sinterizadas en atmósfera de N_2H_2 tienen mayor dureza que las sinterizadas en vacío. En cambio, al analizarlo por tiempo de molienda, dentro de la misma atmósfera, sí que vemos algunos cambios. En este caso la probeta de 96h es la que cuenta con mayor dureza dentro de las sinterizadas en N_2H_2 siendo la muestra con 120 horas de molienda la de dureza claramente inferior tal y como se observó también en los ensayos de microdureza. Respecto a las muestras sinterizadas en vacío, la evolución con el tiempo de molienda sigue la misma cinética que la microdureza, la mayor dureza corresponde a la probeta de 120h. Esto indica que es la microestructura más que el grado de porosidad el factor más relevante en lo relativo a la influencia del tiempo de molienda y del tipo de atmósfera empleada en la sinterización.

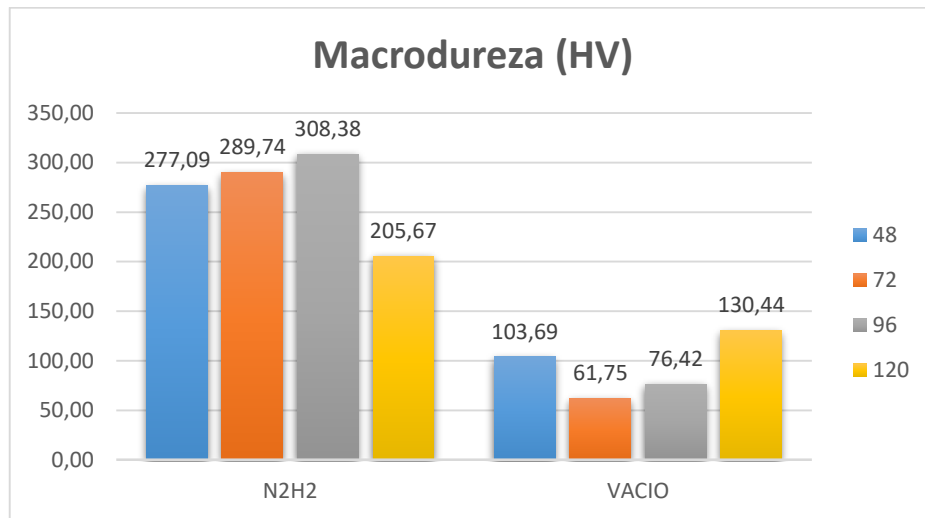


Figura 5.20: Comparativa de macrodureza Vickers de las muestras estudiadas.

Por tanto, podemos concluir que la sinterización en nitrógeno es la que proporciona muestras con una macro/microdureza claramente superior. La macrodureza aumenta a medida que aumenta el tiempo de molienda hasta alcanzar un máximo para la muestra de 96 horas, esto es consecuencia de la disminución de la porosidad. Sin embargo, a partir de 96 horas, aunque la porosidad disminuye la macro y microdureza disminuyen como consecuencia de los cambios microestructurales observados en el material. En el caso de las muestras sinterizadas en vacío excepto para la probeta más heterogénea que es la de 48 horas para el resto se observa que la macro/microdureza aumenta con el tiempo de molienda.

5.5. Resultados ensayos de corrosión

A continuación, se exponen los resultados de los ensayos de tribocorrosión realizados sobre las distintas muestras en sus diferentes condiciones de procesado. Se realizará la misma comparativa en las tres metodologías de ensayos realizadas: Ensayos a circuito abierto, Ensayos de polarización anódica y Ensayos a potencial constante.

En primer lugar, compararemos las probetas obtenidas por aleación mecánica para los diferentes tiempos de molienda, eligiendo la que presente mejor comportamiento para cada atmosfera de sinterización, nitrógeno-hidrógeno y vacío (figura 5.21) para las sucesivas comparativas.

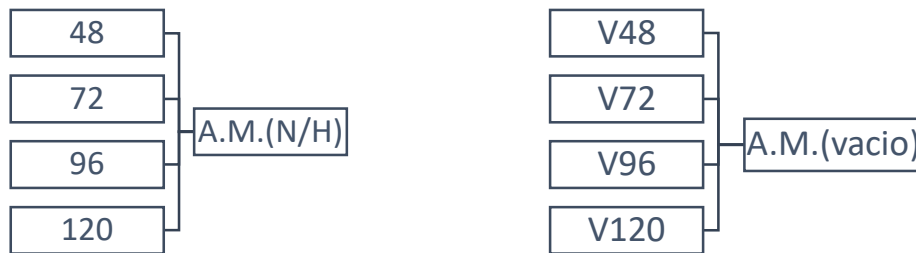


Figura 5.21: Esquema del procedimiento de selección seguido para las probetas de aleación mecánica.

Seguidamente estudiaremos las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional, comparando las probetas obtenidas en la misma atmosfera de sinterización (nitrógeno-hidrógeno y vacío), siendo la diferencia entre ellas el contenido en carbono (las probetas con la letra F contienen mayor cantidad de carbono) de los polvos prealeados utilizados en su síntesis.

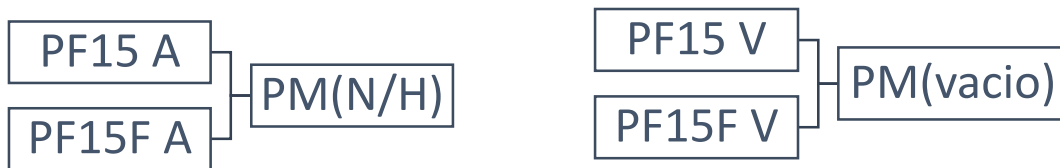


Figura 5.22: Esquema del procedimiento de selección seguido para las probetas de pulvimetalurgia convencional.

Por ultimo comparamos las probetas obtenidas por moldeo por inyección, igual que en el caso anterior la diferencia entre ellas es el porcentaje de carbono de los polvos de partida, en este caso todas las muestras se han sinterizado en vacío.

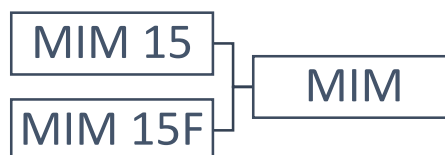


Figura 5.23: Esquema del procedimiento de selección seguido para las probetas de MIM.

Una vez que tenemos las mejores muestras de cada procedimiento de obtención (aleación mecánica, pulvimetalurgia convencional o moldeo por inyección) las compararemos entre ellas para determinar el procedimiento óptimo.

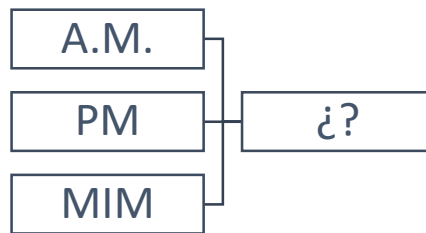


Figura 5.24: Esquema del procedimiento de selección seguido para la determinación del procedimiento óptimo de obtención de las muestras.

5.5.1. Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

En este apartado se exponen los resultados del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto en medio fisiológico, que se ha llevado a cabo durante 7400 segundos. Se realizará la comparativa como se acaba de comentar en el apartado anterior. Se ha registrado el potencial de corrosión en el potenciostato-galvanostato a la vez que los datos del coeficiente de fricción en el tribómetro. Además, se estudiará la pérdida en peso y el volumen perdido por desgaste a partir de la huella generada sobre la muestra. Analizamos en primer lugar los resultados electroquímicos y en segundo lugar los resultados de fricción y desgaste.

.5.1.1. Curvas de potencial a circuito abierto

Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

Podemos observar en la figura 5.25 la evolución del potencial antes, durante y después de la aplicación de la carga. Antes de la aplicación de la carga el potencial es el propio de un material en su estado pasivo, la capa pasiva de óxido metálico generada espontáneamente sobre su superficie le protege.

Una vez aplicada la carga observamos una caída del potencial bastante acusada debido a la rotura de la capa pasiva en la zona de contacto con el pin. El potencial toma valores más negativos ya que el material al menos parcialmente pasa a estado activo, en la zona que está desgastándose en contacto con el pin. En las cuatro muestras se observa esta caída de potencial, aunque en el caso de la muestra de 48h la caída es visiblemente menor que en el resto de las probetas, además



podemos apreciar como en las probetas de mayor tiempo de molienda, 96h y 120h, el potencial tiende a aumentar durante los últimos tramos de aplicación de la carga, al contrario que las muestras de 48 y 72 que se mantienen constante o incluso disminuye su potencial con el tiempo a medida que este se desgasta.

Al finalizar la aplicación de la carga los valores del potencial se recuperan hasta alcanzar los valores del potencial iniciales, antes de la aplicación de la carga. Esto se produce porque la capa pasiva vuelve a aparecer de forma espontánea en contacto con el medio de ensayo y protege las muestras de un ulterior ataque. La probeta de 96h (curva azul) acaba con un potencial más noble que el resto además de presentar el valor de potencial más noble y estable al inicio del ensayo, en condiciones de no desgaste.

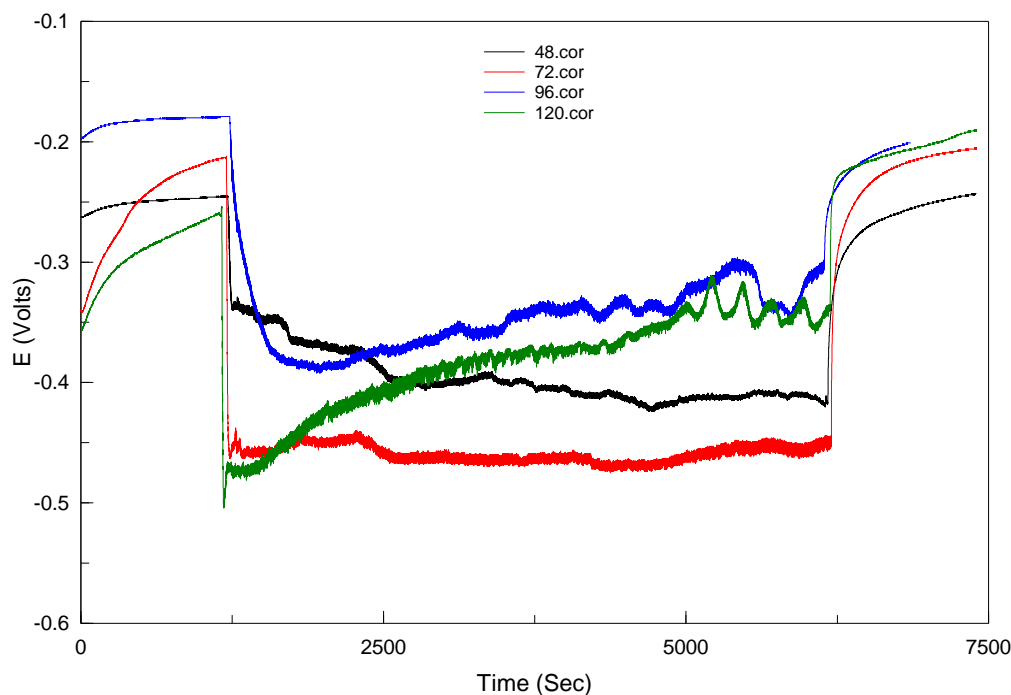


Figura 5.25: Registro del potencial a circuito abierto de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en N/H

Sinterización en vacío

En la siguiente gráfica, figura 5.26, vemos la evolución de las muestras obtenidas por aleación mecánica, pero en este caso sinterizadas en vacío. En principio vemos que los valores del potencial que alcanzan estas muestras son más nobles que lo alcanzados por las muestras sinterizadas en N/H, esto indica mejor comportamiento frente al medio desde el punto de vista termodinámico.

En la primera parte del ensayo vemos como los valores del potencial inicial siguen el orden inverso del tiempo de molienda de las probetas: la probeta de 120V presenta el valor más noble, seguida de la de 96V, y por detrás de ellas, con valores más negativos, las probetas de 72V y 48V. A partir de la aplicación de la carga observamos en las cuatro muestras una caída del potencial, típica de la combinación de los procesos de corrosión y desgaste, que hacen que la capa protectora se rompa localmente, siendo la probeta de 48V la que presenta la caída más acusada de todas, en las otras tres la caída es bastante pequeña y en el caso de las probetas de 72V y 120V en potencial aumenta ligeramente durante el deslizamiento, lo que indicaría que la muestra es incluso capaz de pasivarse en condiciones de desgaste.

Finalmente, cuando se retira la carga se produce una recuperación de los valores iniciales del potencial al volver a formarse una capa pasiva estable sobre toda la superficie del material. Observamos, por tanto, que en este caso el tiempo de molienda de los polvos es un aspecto crucial para el comportamiento tribológico de las muestras. La muestra de 120V presenta los valores más nobles del potencial tanto al principio como al final del ensayo, además su caída de potencial durante el deslizamiento no es tan acusada como en las muestras con menores tiempos de molienda. Por el contrario, la muestra fabricada con polvos de molienda de 48 horas (curva negra) muestra potenciales mucho más negativos en las tres fases del ensayo.

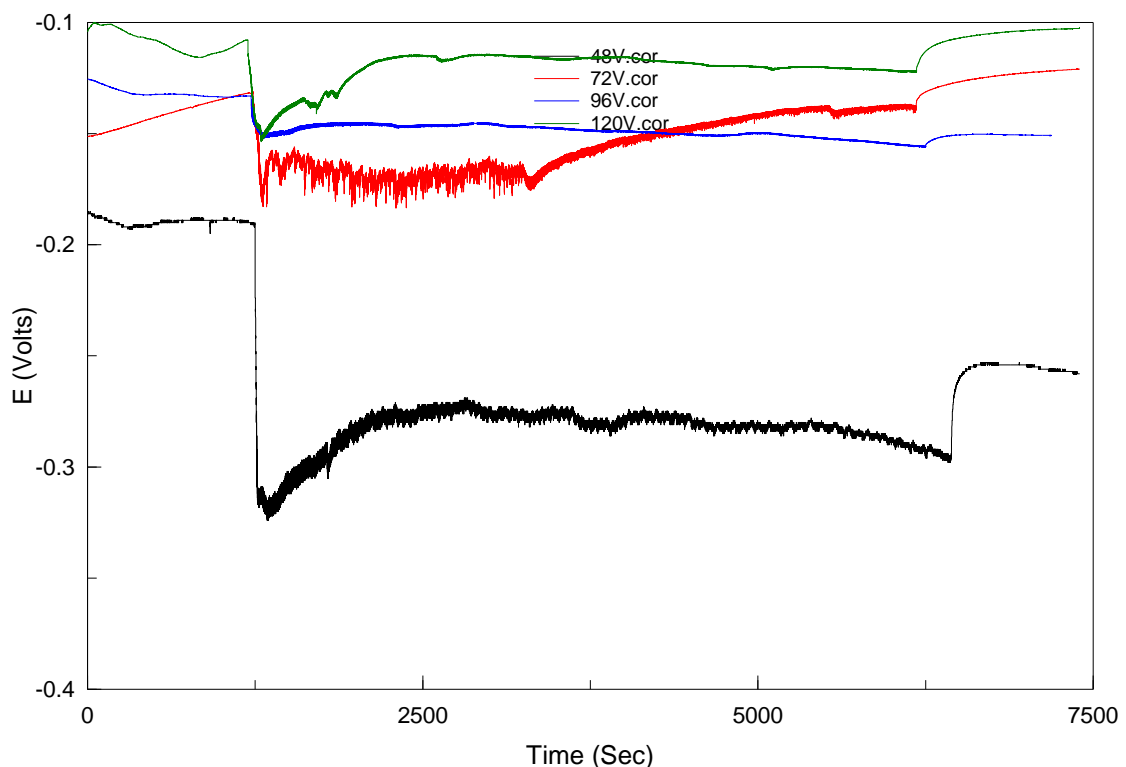


Figura 5.26: Registro del potencial a circuito abierto de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en N/H



Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En la comparativa realizada en la figura 5.27 vemos que el potencial inicial para las dos muestras que han seguido idéntico procesado y que difieren en los polvos de partida cuya composición difiere en el porcentaje en carbono, es similar. Al realizar la aplicación de la carga la caída de potencial que sufren ambas muestras también es la misma.

La diferencia entre ambas muestras se observa a partir de los 3000 segundos, cuando en la probeta con mayor contenido en carbono, PF15F A, comienza a aumentar los valores del potencial, mientras que en la otra el potencial sigue disminuyendo hacia valores más negativos durante todo el proceso de aplicación de la carga. Aun así, cuando finaliza el deslizamiento la probeta PF15 A recupera casi el valor del potencial inicial, quedando prácticamente igualado a la PF15F A.

Por tanto podemos concluir que la probeta con mayor porcentaje de carbono (PF15F A) presenta mejor comportamiento desde el punto de vista del potencial electroquímico cuando se somete el material a la acción combinada de desgaste y corrosión ya que, aunque los valores del potencial en el inicio y final del ensayo son prácticamente iguales para ambas, esto es en condiciones de corrosión puras, durante el deslizamiento su comportamiento es más noble, sin llegar a alcanzar valores tan negativos como los observados en la muestra con menor porcentaje en carbono.

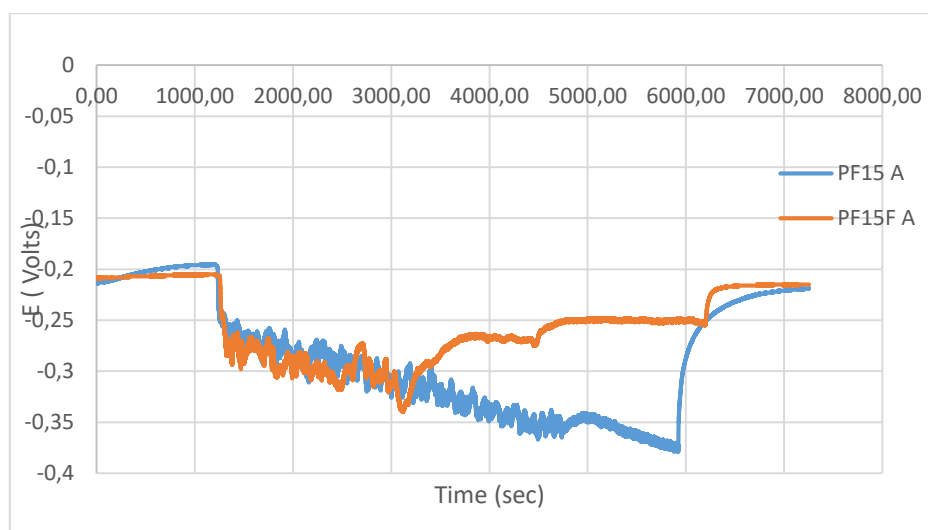


Figura 5.27: Registro del potencial a circuito abierto de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en N/H

Sinterización en vacío

En la gráfica siguiente, figura 5.28, se muestra la comparación entre las muestras obtenidas mediante pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío, para las dos composiciones químicas. Las diferencias entre las dos composiciones son pequeñas cuando no hay aplicación de carga mientras que como en el caso anterior ante la acción simultánea de corrosión y desgaste el potencial medio se mantiene en valores más nobles, aunque hay importes oscilaciones de potencial.

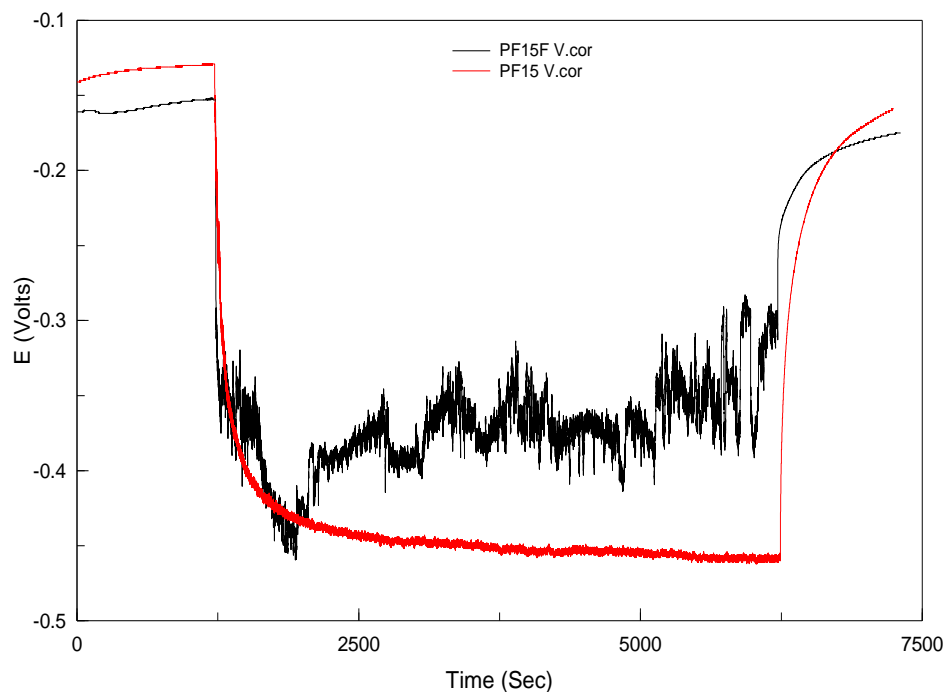


Figura 5.28: Registro del potencial a circuito abierto de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío

En este caso también se observa que la muestra fabricada a partir de polvos con mayor porcentaje en carbono presenta potenciales ligeramente más nobles cuando se aplica carga, aunque las diferencias no son tan significativas como en las muestras sinterizadas en nitrógeno.



Muestras obtenidas por moldeo por moldeo por inyección

Observamos en la figura 5.29 la comparación de las probetas de diferente contenido en carbono obtenidas por moldeo por inyección y sinterizadas en vacío. Es evidente la gran diferencia entre ambas muestras. La muestra con mayor porcentaje en carbono 15F MIM presenta valores más nobles de potencial tanto al inicio como al final del ensayo. Además, la caída de potencial durante el deslizamiento es mucho menos acusada que la probeta 15 MIM fabricada a partir de polvo con menor porcentaje de carbono.

Por tanto, la muestra de mayor contenido en carbono no sólo muestra un mejor comportamiento termodinámico en condiciones de corrosión simple, sino que también presenta un comportamiento tribológico mejor en todos los aspectos la probeta 15F MIM, la caída de potencial es menor, el potencial en condiciones simultáneas de corrosión y desgaste es más noble y estable

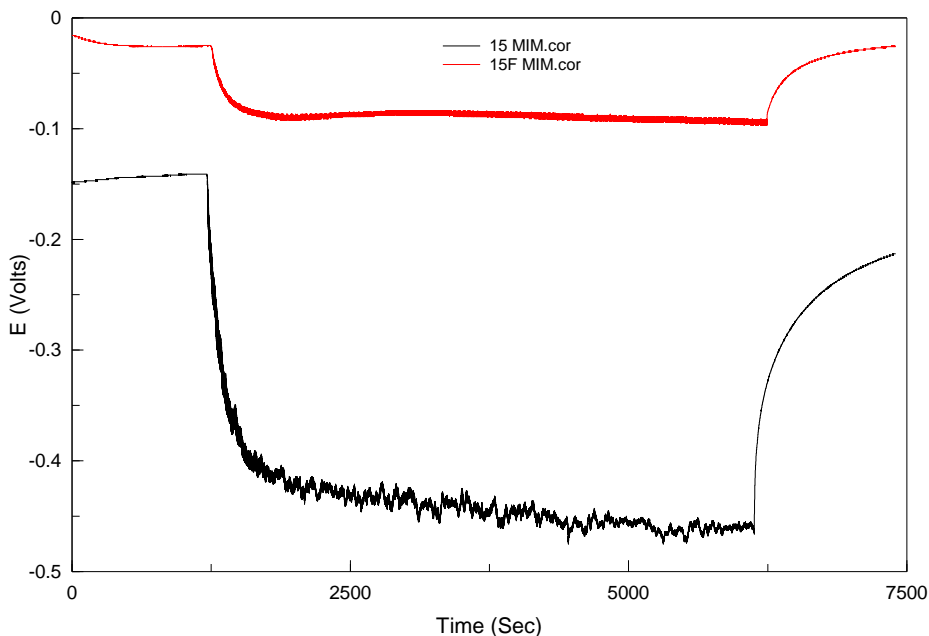


Figura 5.29: Registro del potencial a circuito abierto de las muestras de moldeo por inyección.

Comparativa global

En la figura 5.30 se muestra una comparativa global de las muestras que mejores resultados han dado para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (96), aleación mecánica sinterizada en vacío (V120), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15F A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM), todas estas últimas fabricadas a partir de polvos de mayor contenido en carbono.

En la primera parte del ensayo, en condiciones de corrosión puras, observamos que las probetas obtenidas por pulvimetalurgia convencional y la probeta obtenida por aleación mecánica sinterizada en N/H presentan unos potenciales más negativos que el resto de muestras, además también se observa en estas muestras una caída del potencial mayor durante la aplicación de la carga.

Por otro lado, la probeta obtenida por MIM y la probeta de aleación mecánica sinterizada en vacío presentan unos valores del potencial al principio del ensayo más nobles, y una caída de potencial en el momento de aplicación de la carga menor. Podemos concluir que la muestra obtenida por moldeo por inyección presenta mejor comportamiento cuando se somete a la acción combinada de desgaste y corrosión ya que presenta valores del potencial más nobles y estables que el resto durante todo el ensayo. También podemos concluir que considerando los procesos convencionales de metalurgia de polvos resulta preferible la utilización de polvos fabricados por aleación mecánica que los convencionales especialmente para condiciones de vacío.

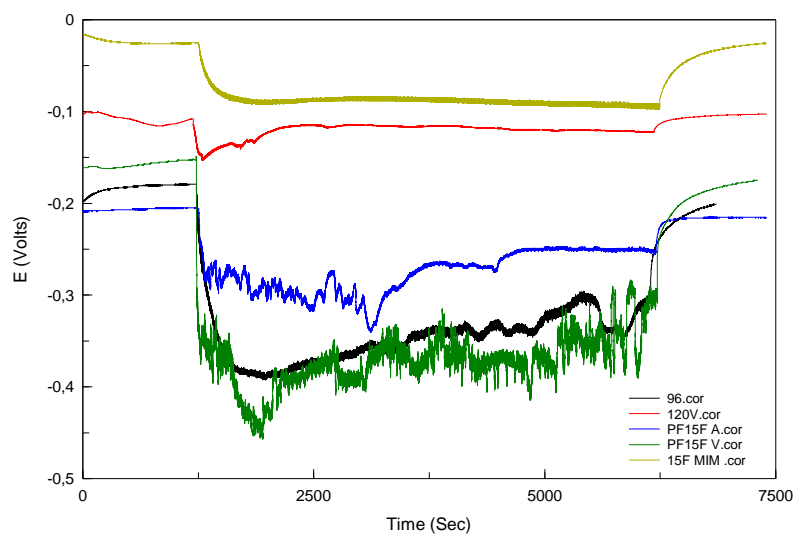


Figura 5.30: Comparativa global del registro del potencial a circuito abierto de las muestras que mejores resultados han dado.



5.5.1.2. Curvas de coeficiente de fricción

En este apartado analizamos los resultados registrados en el tribómetro en cuanto a resistencia a fricción para las diferentes muestras en sus diferentes condiciones de procesado.

Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

Se observa que las muestras con tiempos de molienda superiores, 96 y 120 presentan un coeficiente de fricción muy similar entre 0.25 y 0.30. En cambio, la muestra de 48h presenta el mayor coeficiente de fricción, superior a 0.30 y la muestra de 72h es la muestra con mejores resultados en este aspecto, con un coeficiente de fricción alrededor del 0.20. Este comportamiento podría estar relacionado con la porosidad y la dureza del material. Las muestras con menor porosidad y especialmente con menor microdureza observada en las muestras fabricadas a partir de polvos con mayores tiempos de molienda tienen menor coeficiente de fricción.

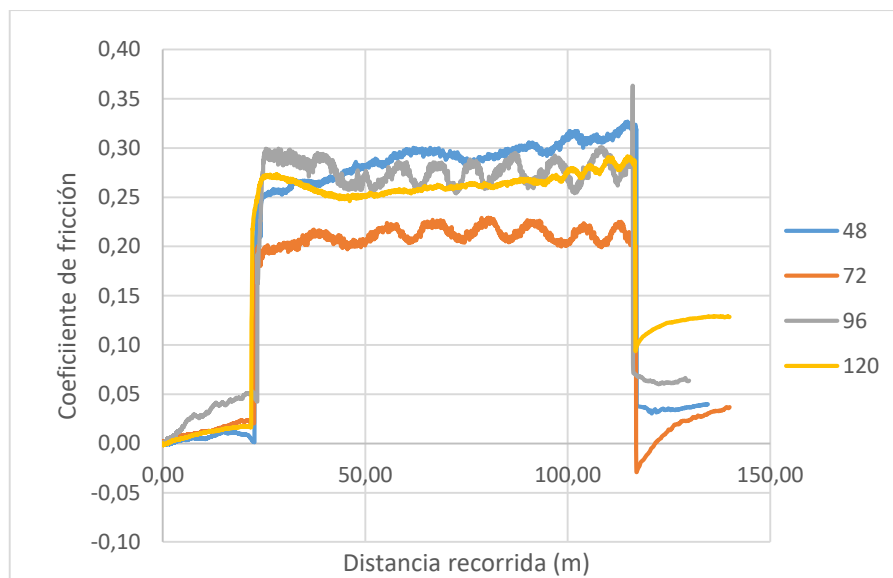


Figura 5.31: Registro del coeficiente de fricción de las muestras obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en N/H

Sinterización en vacío

El coeficiente de fricción en este caso se mueve entre valores muy parecidos a los mostrados anteriormente si bien en este caso se observa que el coeficiente de fricción aumenta forma medida que lo hace el tiempo de molienda de las muestras, la muestra que presenta mayor coeficiente de es la de V120 y se observa una mayor diferencia de esta con las otras tres. Entre las muestras de V72 y V96 no hay apenas diferencia, en el caso de la primera, al aplicar la carga se ve cómo va aumentando hasta alcanzar un valor de coeficiente de fricción de 0.25 igual que la muestra de V96, aunque ésta fluctúa más alrededor de ese valor. La muestra de V48 presenta el valor del coeficiente de fricción más pequeño y con una tendencia de disminución al aplicar la carga.

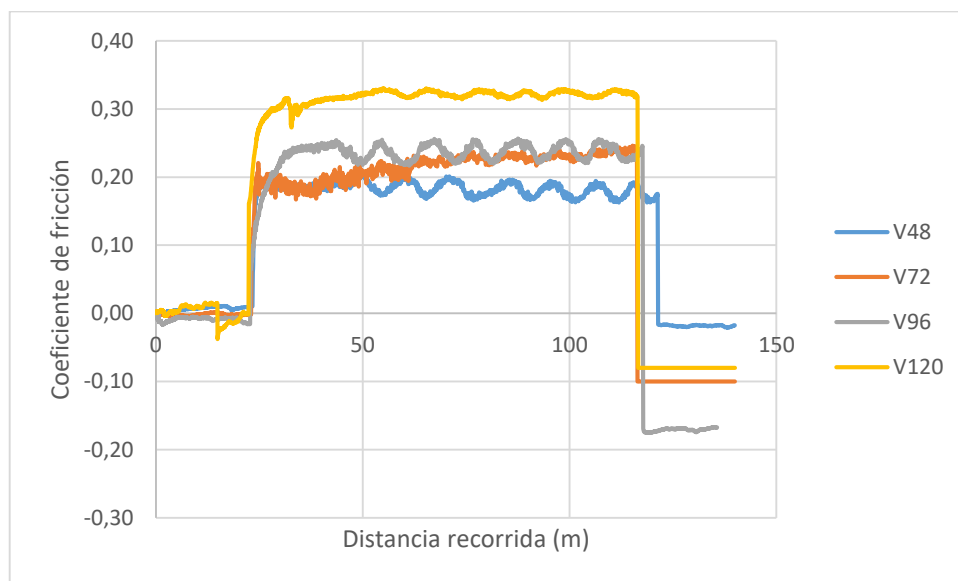


Figura 5.32: Registro del coeficiente de fricción de las muestras obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en vacío.

Los datos confirman por tanto que la muestra fabricada con polvos con menor tiempo de molienda que corresponde a las muestras con una porosidad mucho mayor muestra resistencia a la fricción más alta lo que indicaría que la porosidad tiene un efecto positivo al respecto.



Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En el caso de las muestras sinterizadas en nitrógeno a partir de polvos prealeados se observa una importante diferencia en relación con el contenido de carbono de estos polvos.

Se observan grandes diferencias entre las dos muestras, la muestra con menos contenido en carbono (PF15 A) presenta un coeficiente de fricción de cerca de 0.29, mientras que el coeficiente de la muestra que contiene más carbono es de la mitad, el más bajo de los detectados hasta el momento. En la PF15F A (con mayor contenido en carbono) se observa una fluctuación mucho mayor durante la aplicación de la carga, obteniéndose de media valores por debajo de 0.10.

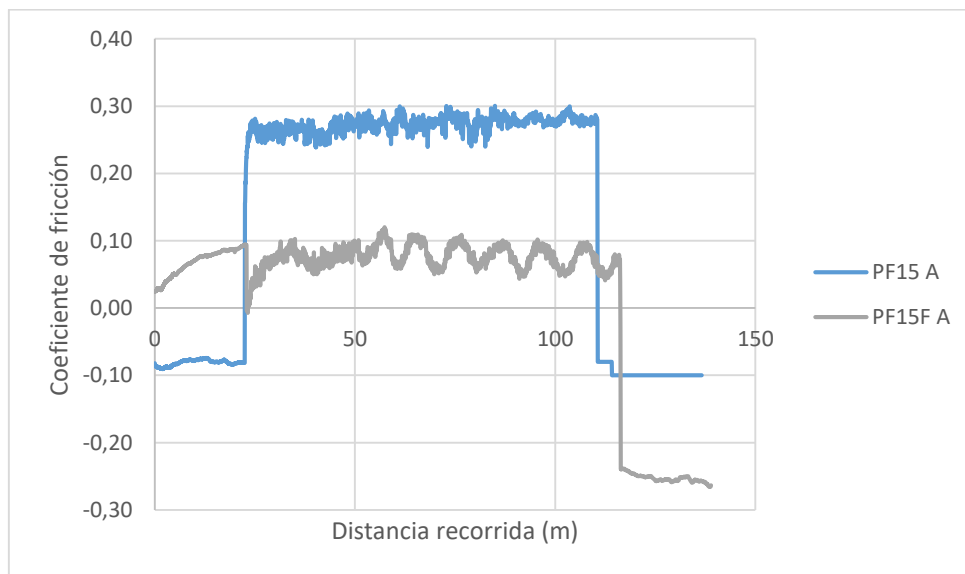


Figura 5.33: Registro del coeficiente de fricción de las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional sinterizadas en N/H

Sinterización en vacío

Los coeficientes de fricción registrados en las muestras sinterizadas en vacío a partir de polvos prealeados Observamos, la misma tendencia que en las muestras anteriores, la muestra que contiene menos contenido de carbono (PF15 V) presenta un coeficiente de fricción mayor. Esta muestra también presenta una fluctuación grande durante la aplicación de la carga, la PF15F V también muestra fluctuación durante la aplicación de la carga, pero en este caso está más acotada entre unos valores de coeficiente de fricción de 0.20 y 0.22, ligeramente más altos que los obtenidos para las muestras sinterizadas en nitrógeno.

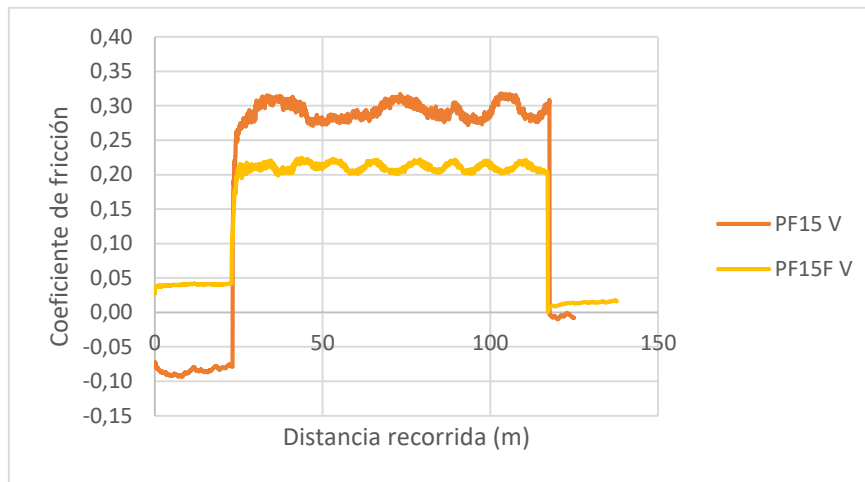


Figura 5.34: Registro del coeficiente de fricción de las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío

Concluimos por tanto que a circuito abierto el uso de polvos de mayor contenido en carbono parece ser beneficioso en la resistencia a la fricción de las muestras obtenidas por metalurgia de polvos convencional.

Muestras obtenidas por moldeo por inyección

Se aprecia en la gráfica de la figura 5.35, que en el caso de las muestras obtenidas por moldeo por inyección se confirma también que las probetas con menos porcentaje en carbono presentan peor comportamiento ante la fricción, es decir, un coeficiente de fricción más alto que las que contienen más carbono (15F MIM). Observamos además que la fluctuación de la muestra 15 MIM es mayor. Los valores son ligeramente superiores que los obtenidos para esta misma composición, pero mayor porosidad.

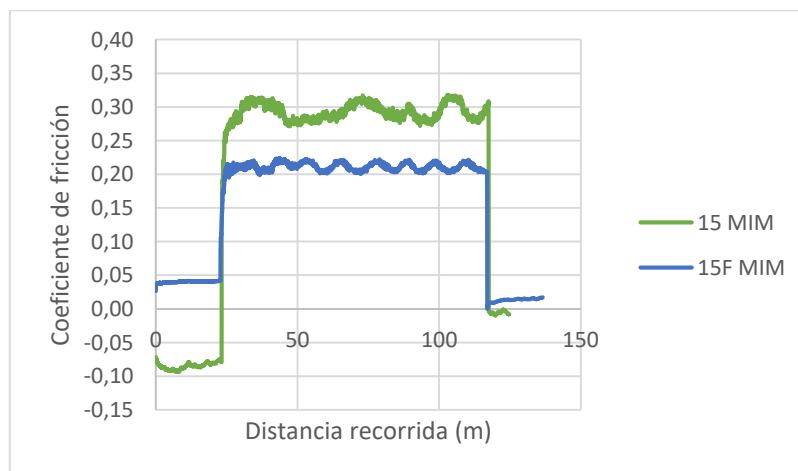


Figura 5.35: Registro del coeficiente de fricción de las muestras obtenidas por moldeo por inyección



Comparativa global

En la figura 5.36 se muestra una comparativa global del coeficiente de fricción de las muestras que mejores resultados han dado para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (96), aleación mecánica sinterizada en vacío (V120), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15F A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

Se puede observar en la gráfica que las muestras de MIM y de aleación mecánica sinterizada en nitrógeno presentan un valor de coeficiente de fricción muy similar en torno a 0.27, la muestra de aleación mecánica sinterizada en vacío presenta unos valores de coeficiente de fricción superiores al resto llegando a alcanzar los 0.33.

Por otro lado, la muestra que mejores resultados en cuanto a desgaste presenta y, por tanto, el coeficiente de fricción menor es la muestra obtenida por pulvimetalurgia convencional sinterizada en nitrógeno que cuenta con unos valores acotados entre 0.05 y 0.1.

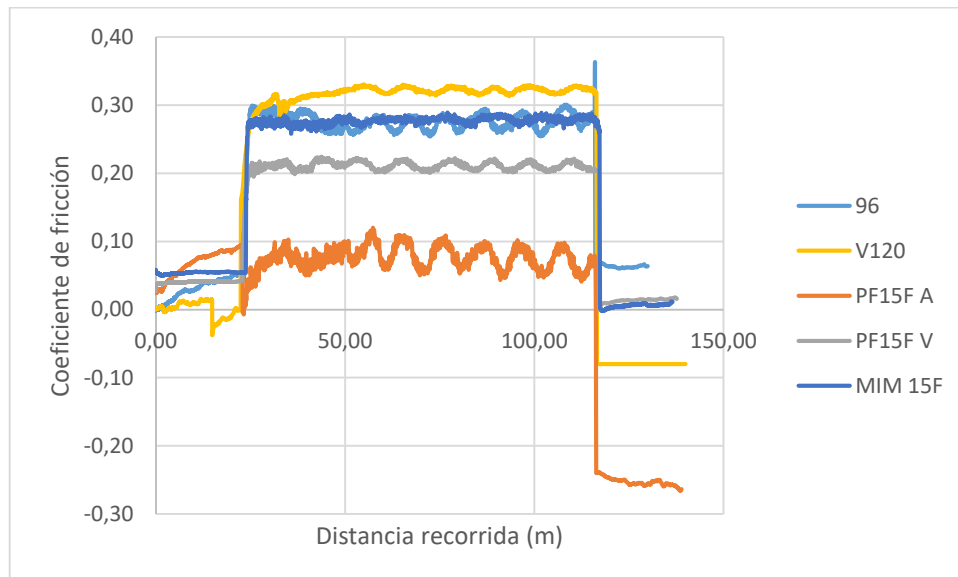


Figura 5.36: Comparativa del registro del coeficiente de fricción de las muestras con mejores resultados.

5.5.1.3. Pérdida en peso

Finalmente, para el control de la resistencia al desgaste en condiciones de circuito abierto evaluaremos las pérdidas de peso y el volumen desgastado al final del ensayo. El gráfico de barras que se muestra en la figura 5.37 representa el peso perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto. Para obtener estos datos hemos realizado la pesada de las probetas antes y después de la realización del ensayo.

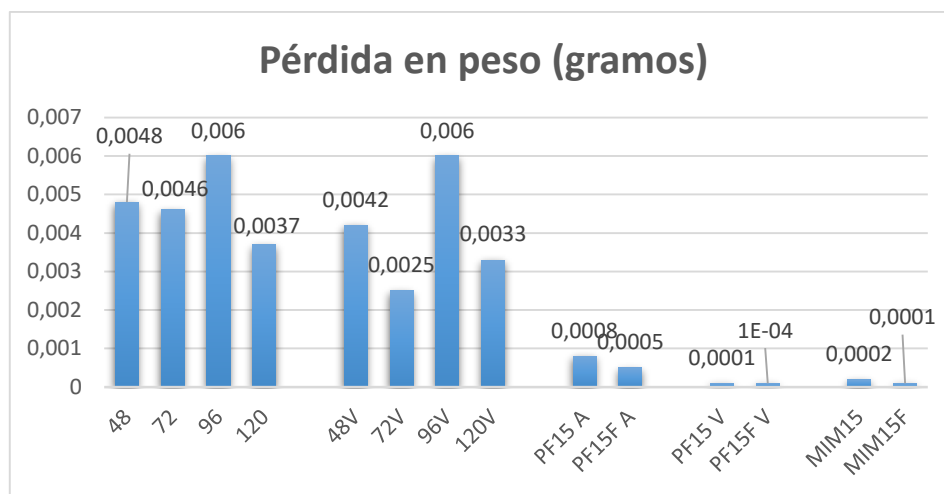


Figura 5.37: Peso en gramos perdido en cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto.

A la vista del gráfico observamos que las muestras obtenidas por aleación mecánica tienen una pérdida en peso mucho mayor que las obtenidas por pulvimetalurgia convencional y por moldeo por inyección. Dentro de las muestras de aleación mecánica las probetas que menos peso pierden son las de 120 y la de 72V. Las diferencias en función de la atmósfera de sinterización no son significativas.

En las probetas de pulvimetalurgia convencional se aprecia diferencia entre las atmosferas de sinterización, mostrando mejores resultados de pérdida en peso las sinterizadas en vacío.

Las muestras obtenidas por MIM presentan ambas una pérdida de peso muy pequeña, siendo aún menor en la muestra con más contenido con carbono (MIM 15F). En este sentido podemos concluir que las muestras con mayor resistencia a los procesos combinados de corrosión y desgaste sería las muestras menos porosas es decir las muestras procesadas por MIM, mientras que las muestras obtenidas por aleación mecánica que son las más porosas son también las que presentan mayor volumen de desgaste por pérdida en peso.



La porosidad de las muestras puede ser un factor negativo y difícil de controlar en la evolución de la pérdida de peso ya que es imposible distinguir el proceso tribocorrosivo que ocurre en la superficie en contacto con el pin de la debida a la disolución por corrosión exclusivamente. Por tanto, analizaremos la resistencia al desgaste mediante otro factor más fiable que es la pérdida de volumen a partir de la pista de desgaste generada por el pin en la superficie de las muestras.

5.5.1.4. Pérdida en volumen

Para la obtención del volumen desgastado hemos seguido los pasos y utilizado las fórmulas que aparecen en el capítulo de desarrollo experimental. En este caso debemos tener en cuenta que se mide la resistencia al desgaste exclusivamente en la zona que ha sido sometida a la acción de desgaste circular al medir la huella generada sobre la superficie, mientras que en el caso anterior se consideraban las pérdidas de peso ocasionadas en toda la superficie tanto la sometida a desgaste-corrosión como el resto de la probeta sometida exclusivamente a corrosión.

Observamos en la gráfica que los valores de volumen desgastado más pequeños los tienen las muestras obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en N/H y, por el contrario, los mayores los presentan las muestras de moldeo por inyección. Es necesario destacar que este efecto de pérdidas es el resultado combinado de desgaste y corrosión, evitando efectos individuales de corrosión en la superficie que no está sometida a la acción de la carga. En cualquier caso podemos señalar el buen comportamiento en cuanto a desgaste de las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional y sinterizadas en vacío (PF15 V y PF15F V).

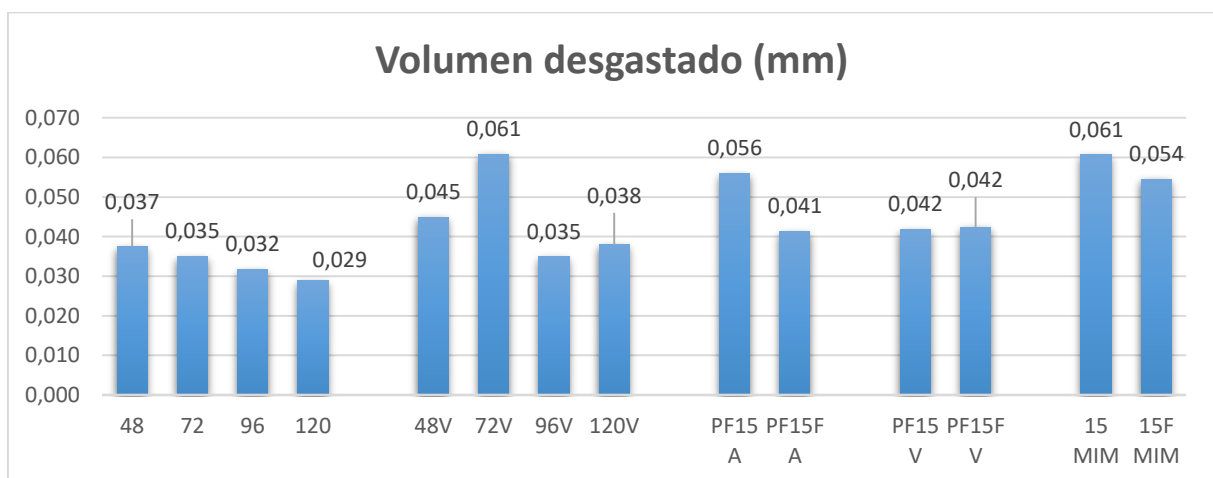


Figura 5.38: Volumen desgastado en cada probeta durante el ensayo de potencial a circuito abierto.

Las diferencias por tanto obtenidas en estos dos ensayos indican que en general las muestras procesadas por MIM son mucho más resistentes a la corrosión al presentar un grado de porosidad muy bajo mientras que las muestras obtenidas por aleación mecánica que son mucho más porosas tendrían peor comportamiento frente a la corrosión, pero mejor cuando se someten a la acción combinada de corrosión y desgaste. Las muestras sinterizadas a partir de polvos prealeados tendrían un comportamiento intermedio. Respecto a la atmósfera de sinterizado la atmósfera de nitrógeno-hidrógeno es recomendable especialmente cuando se usan los polvos obtenidos por aleación mecánica. En polvos prealeados el aumento del contenido en carbono parece que también resulta positivo respecto a la resistencia al desgaste. Este buen comportamiento puede relacionarse con la mayor microdureza observada en las muestras sinterizadas en nitrógeno respecto a las de vacío.

5.5.2. Ensayo de tribocorrosión de polarización anódica (PA)

En este apartado analizaremos los resultados registrados en los ensayos de corrosión que se han realizado en condiciones potenciocinéticas. Se han realizado dos tipos de ensayos, uno sin aplicación de carga y el otro aplicando la carga de 5N como en el resto de ensayos de desgaste, el objetivo de estos ensayos es valorar la influencia de la aplicación de carga y del deslizamiento sobre las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. Las comparaciones entre las diferentes muestras se realizan de la misma manera que en apartado anterior, como se explica al inicio de este apartado 5.5. Se realizará también el análisis de las curvas de coeficiente de fricción para conocer la resistencia a la fricción a lo largo del ensayo de polarización anódica con carga. Finalmente se examinará la pérdida en peso y el volumen desgastado para conocer la resistencia al desgaste.

5.5.2.1. Curvas de polarización anódica sin carga

A continuación, se muestran los resultados del ensayo de polarización anódica en medio fisiológico sin aplicación de carga, lo que indica la respuesta de los materiales en sus diferentes condiciones de procesado ante los procesos de corrosión localizada. Como en otros apartados se realiza un estudio en función del proceso de fabricación utilizado para su obtención.



Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

En la figura 5.39 se muestra el comportamiento durante el ensayo de polarización anódica sin aplicación de carga de las probetas obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en N/H. Observamos que las muestras de mayor tiempo de molienda: 96 y 120 tienen un potencial de corrosión más noble, además la muestra de 120 tiene una densidad de corriente menor durante el ensayo. La muestra de 72 es la que peor comportamiento muestra ya que su potencial de corrosión es bastante inferior que los demás y tiende a densidades de corriente más elevadas. La muestra con 48 horas si bien su potencial de corrosión es similar a las de mayor tiempo de molienda presenta una pasividad muy inestable y el mayor incremento de densidad de corriente con el tiempo.

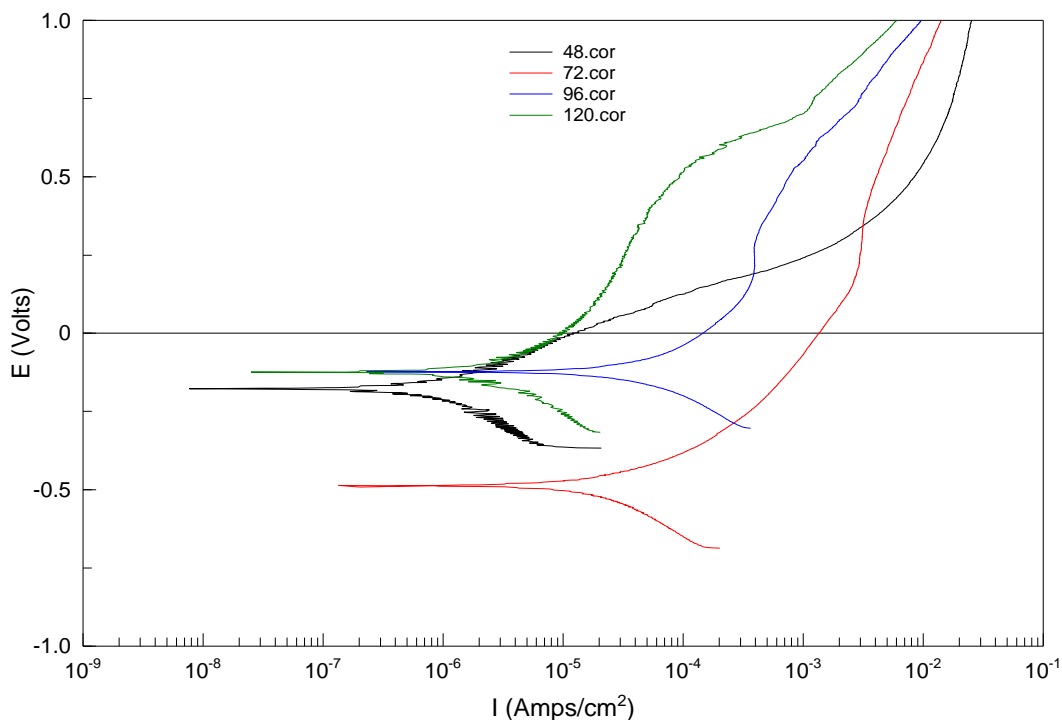


Figura 5.39: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras aleación mecánica sinterizadas en N/H.

Por tanto, la muestra de 120 horas es la que presenta un potencial más noble, una pasividad más estable, un potencial de picaduras más elevado y menor densidad de corriente durante todo el barrido con lo que esta composición sería la más resistente a los procesos de corrosión localizada en este medio

Sinterización en vacío

La figura 5.40 nos muestra el estudio comparativo para las mismas composiciones, pero sinterizadas en vacío. En esta comparación de las muestras sinterizadas en vacío vemos como la muestra que da peor resultado es la de 120V con un potencial de corrosión más negativo que el resto.

La muestra 48V presenta buen comportamiento ya que su potencial de corrosión es más noble y además muestra menor densidad de corriente, pero la pasividad es más estable para la muestra de 96 horas y el potencial de picaduras más noble.

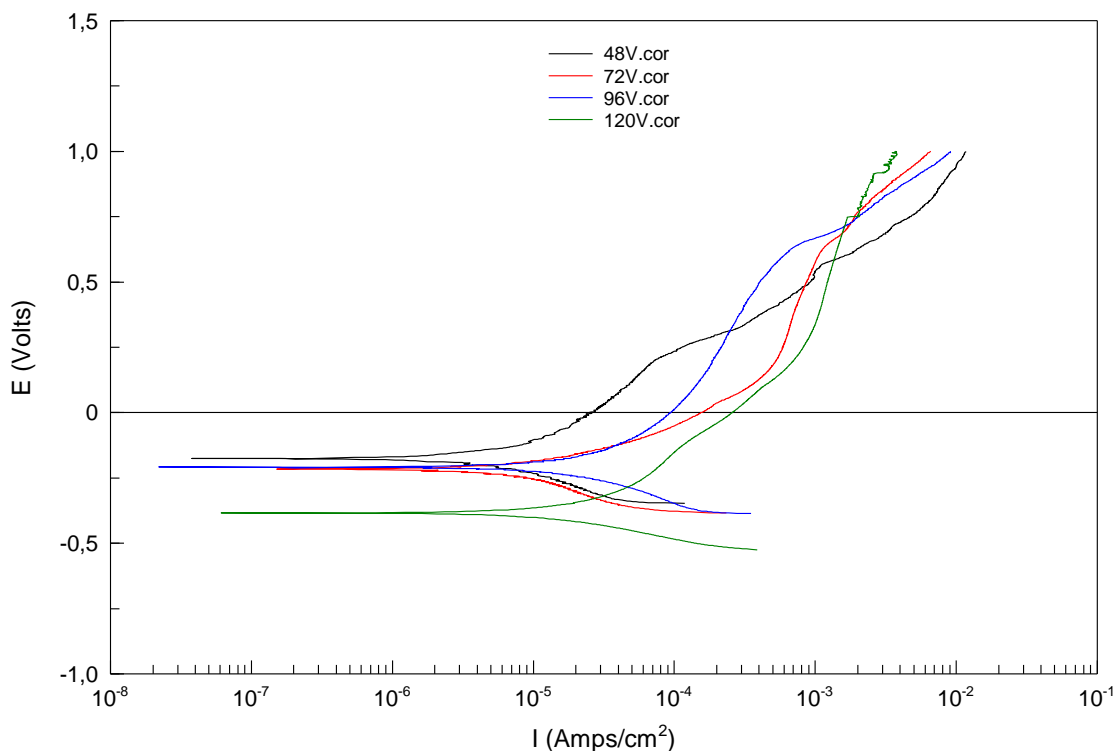


Figura 5.40: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en vacío.



Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En este apartado realizamos la comparativa de los resultados del ensayo para las probetas de polvos prealeados obtenidas por PM convencional sinterizadas en N/H. En la figura 5.41. Vemos como la probeta con menos porcentaje de carbono, PF15 A, muestra un mejor resultado ya que presenta un potencial de corrosión menos negativo que y además cuenta con una densidad de corriente menor durante el ensayo, aunque en ambos casos la pasividad no es tan estable como la observada en las muestras de aleación mecánica y las diferencias entre las dos composiciones son escasas especialmente a potenciales más altos

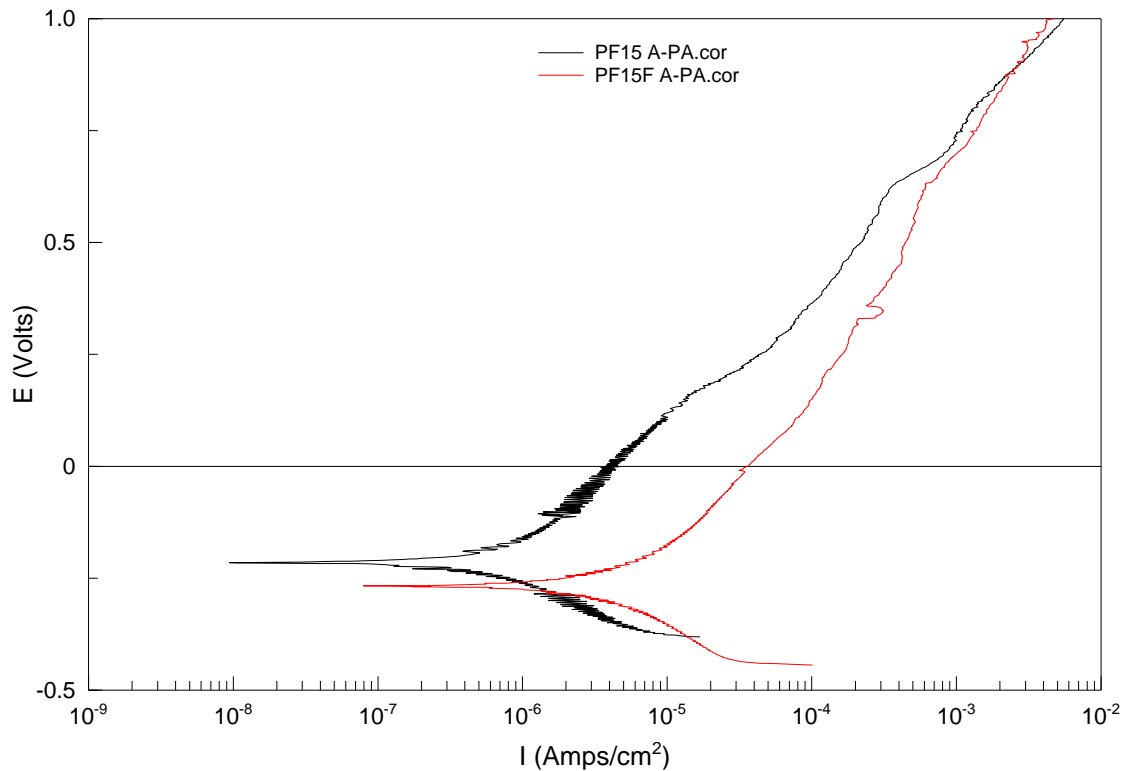


Figura 5.41: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

En el caso de las muestras sinterizadas en vacío, como podemos ver en la figura 5.42, tampoco hay grandes diferencias, la pasividad no es totalmente estable, pero en este caso la muestra con mayor contenido en carbono es la que tiene un potencial ligeramente más noble y una densidad de corriente menor durante el ensayo y una pasividad más estable.

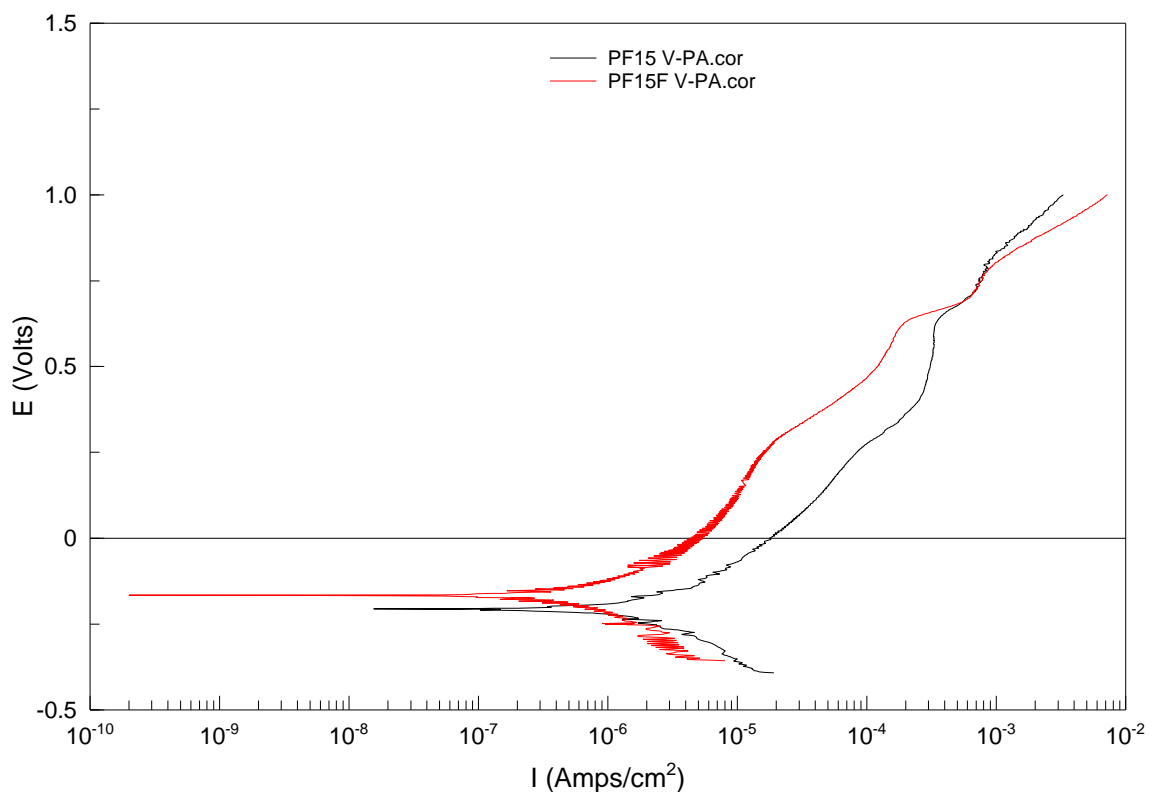


Figura 5.42: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por moldeo por moldeo por inyección

Observamos en la gráfica de la figura 5.43 que las muestras obtenidas por la técnica MIM tienen un comportamiento en el ensayo de polarización anódica sin carga prácticamente idéntico durante todo el ensayo para las dos composiciones, lo que indica que el incremento en el contenido de carbono no origina cambios importantes en el comportamiento anódico. Ambas muestran un potencial de corrosión con un valor noble, una densidad de corriente pequeña y además una pasividad mucho más estable que para el resto.

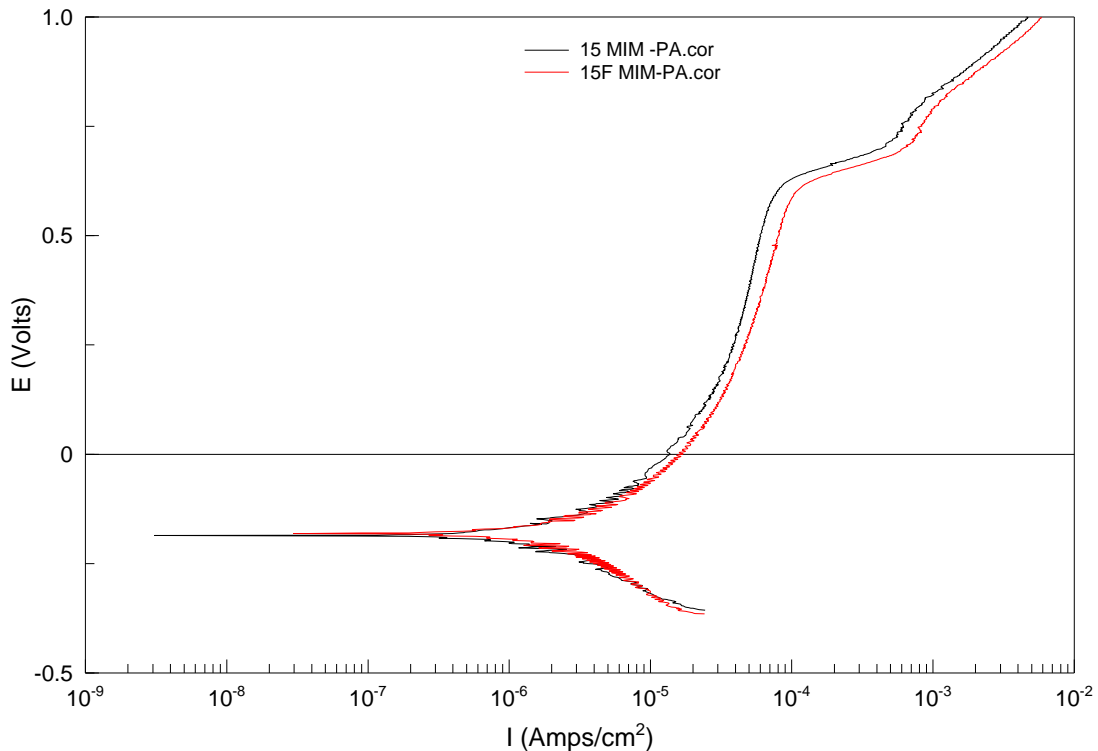


Figura 5.43: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras de moldeo por inyección.

Comparativa global

Observamos en la figura 5.44 la comparación del registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras con mejores resultados para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (120), aleación mecánica sinterizada en vacío (96V), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15 A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

Observamos una gran diferencia dentro de las muestras obtenidas por aleación mecánica, la probeta sinterizada en vacío presenta el peor comportamiento con el potencial de corrosión inferior al resto de probetas y con una densidad de corriente superior durante la duración del ensayo, sin embargo, la probeta sinterizada en nitrógeno presenta el mejor comportamiento con el potencial de corrosión más noble que el resto de muestras y una densidad de corriente pequeña durante el tiempo del ensayo.

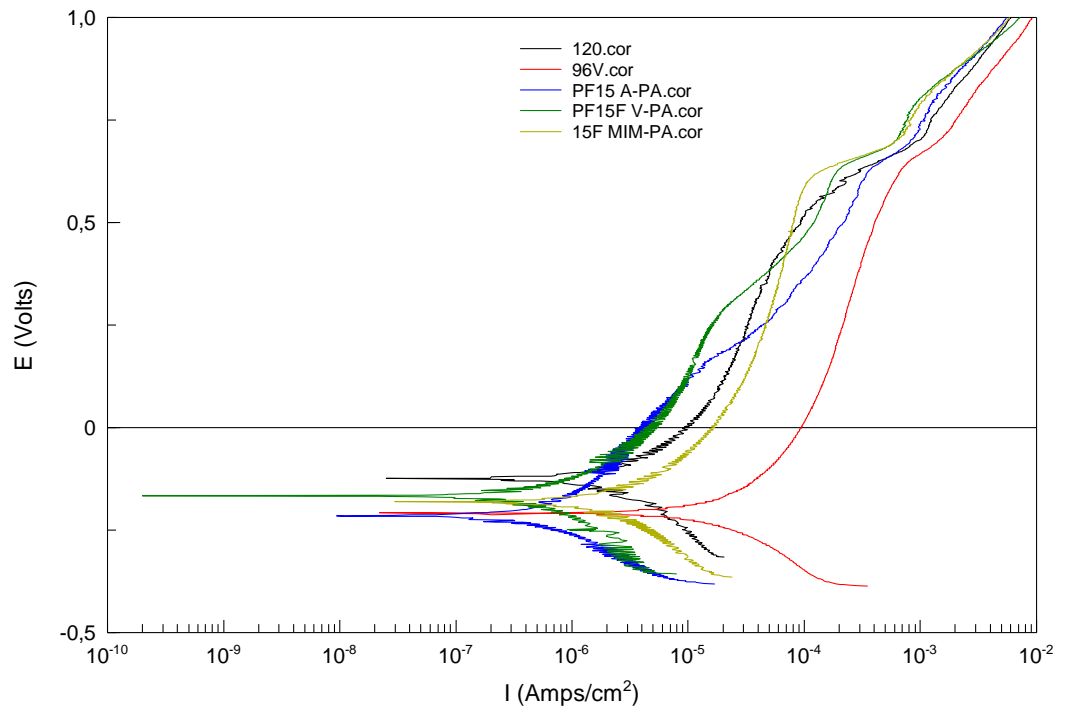


Figura 5.44: Comparativa global del registro del ensayo de polarización anódica sin carga de las muestras con mejores resultados

5.5.2.2. Curvas de polarización anódica con carga Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

En la figura 5.45 se muestra el comportamiento durante el ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en N/H. Vemos en dicha figura que con la aplicación de la carga las diferencias entre las diferentes composiciones se reducen. En cuanto al potencial de corrosión se observa que este disminuye ligeramente cuando aumenta el tiempo de molienda, pero las densidades de corriente son menores y la pasividad más estable para las muestras con mayores tiempos de molienda. Por tanto, resultan aconsejables la utilización de polvos con mayores tiempos de molienda tanto con carga como sin aplicación de carga.

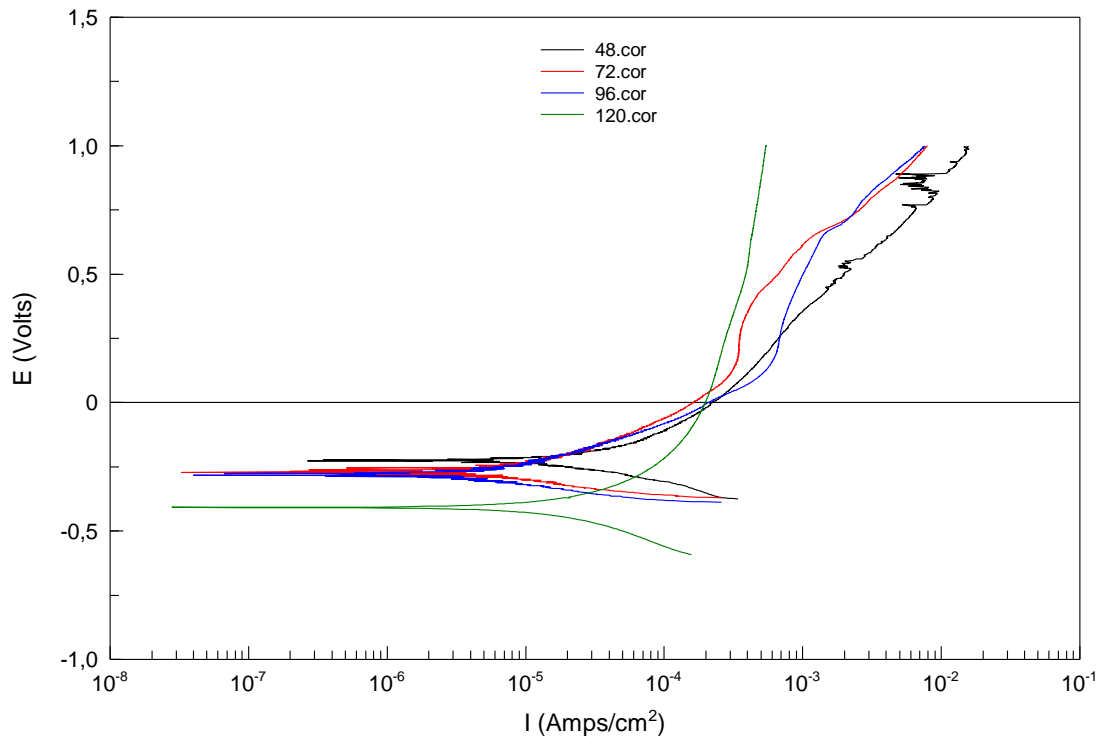


Figura 5.45: Registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

En la figura 5.46 confirmamos como en el caso anterior que con la aplicación de la carga las diferencias entre las distintas composiciones se reducen si bien en este caso se observa que la tendencia es hacia un mejor comportamiento en las muestras con tiempos de molienda más altos. La probeta de 96V presenta el potencial de corrosión más noble y densidad de corriente pequeña durante el ensayo.

La morfología de todas las curvas anódicas es similar y se observa pasividad estable y un claro potencial de picaduras de valor similar para todas las composiciones, sólo la muestra con 120 horas presenta menor densidad de corriente en la zona pasiva. Por el contrario, la probeta de 48V tiene el potencial de corrosión más negativo además de la densidad de corriente más alta, por tanto, el peor comportamiento como también se ha registrado en los ensayos sin aplicación de carga.

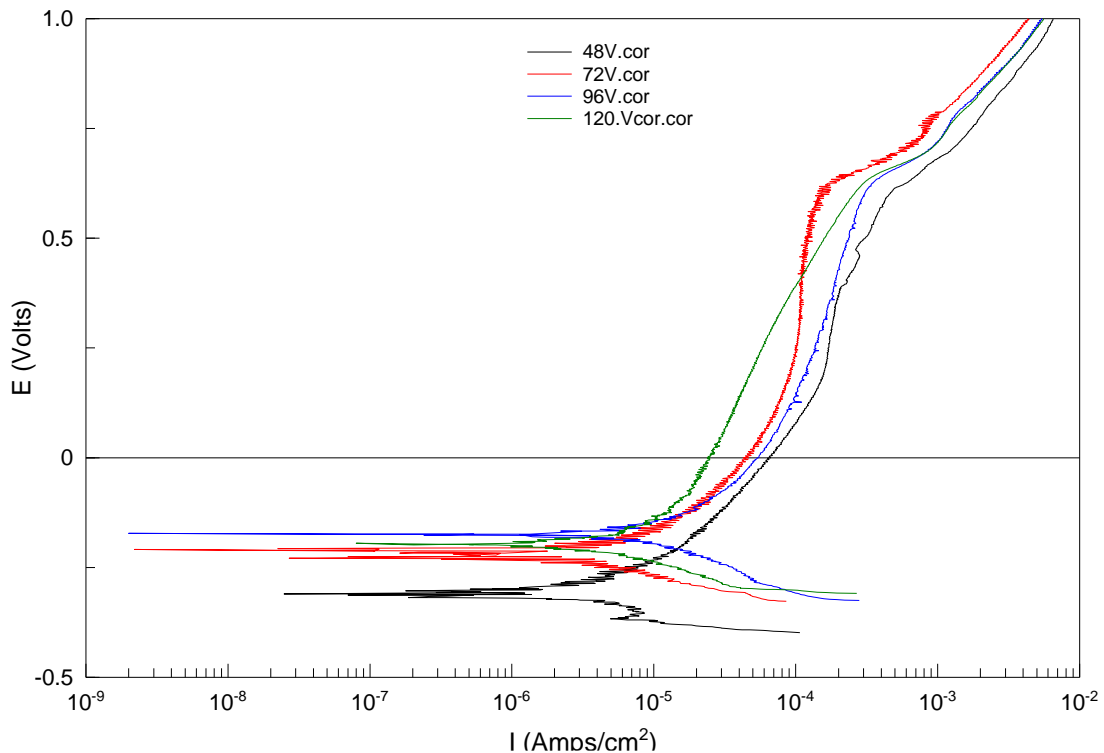


Figura 5.46: Registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En la gráfica inferior podemos ver el comportamiento de las muestras obtenidas por PM convencional a partir de polvos prealeados con diferente contenido en carbono y sinterizadas en N/H. En este caso la probeta con menor contenido en carbono PF15 A muestra mejor comportamiento desde el punto de vista termodinámico, bajo la acción de la carga al presentar un potencial de corrosión menos negativo que la otra muestra con menos carbono. Sin embargo, es la muestra de menor contenido en carbono la que presenta una pasividad más estable. El potencial de picaduras es muy similar en ambas composiciones.

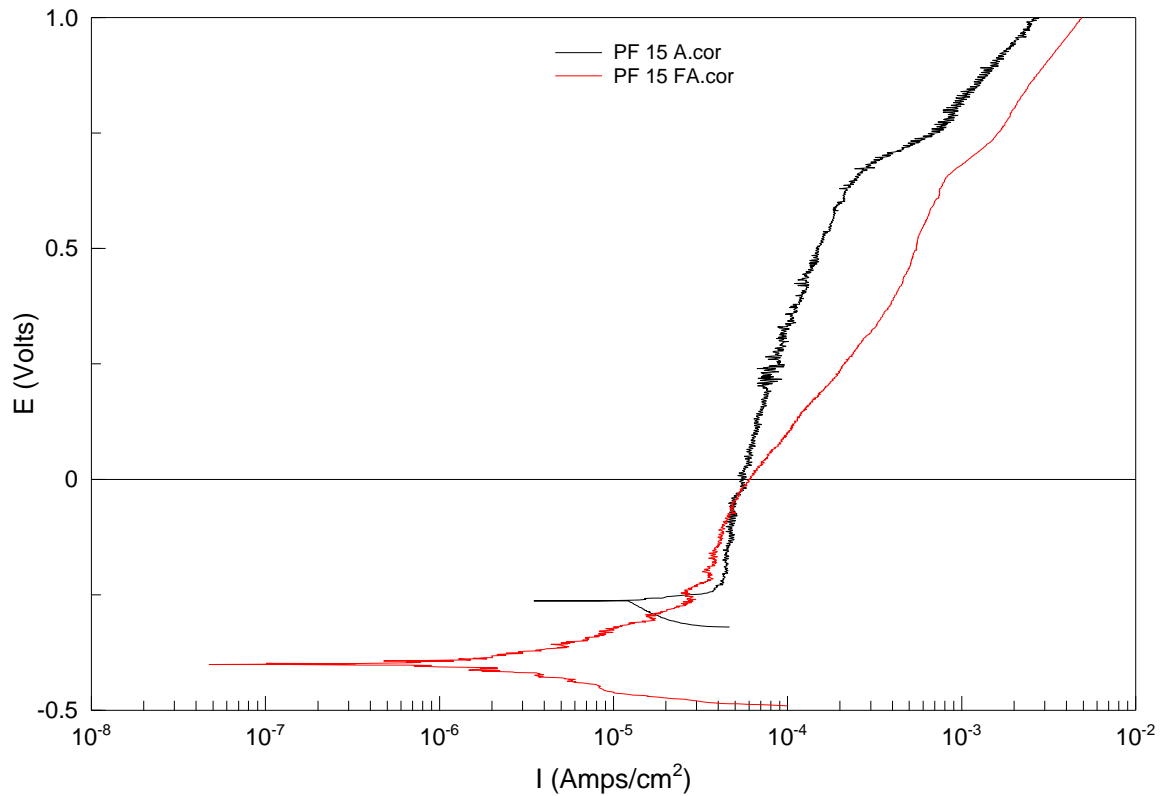


Figura 5.47: Registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

En este caso, comparando las muestras anteriores obtenidas por PM convencional, pero sinterizadas en vacío observamos en la figura 5.48 que la probeta con mayor contenido en carbono (PF15F V) tiene una gran capacidad para formar una capa pasiva estable, sin embargo, muestra un potencial de corrosión más negativo que la otra muestra, aunque la densidad de corriente es claramente menor durante todo el barrido anódico a excepción de la zona de potenciales más elevados

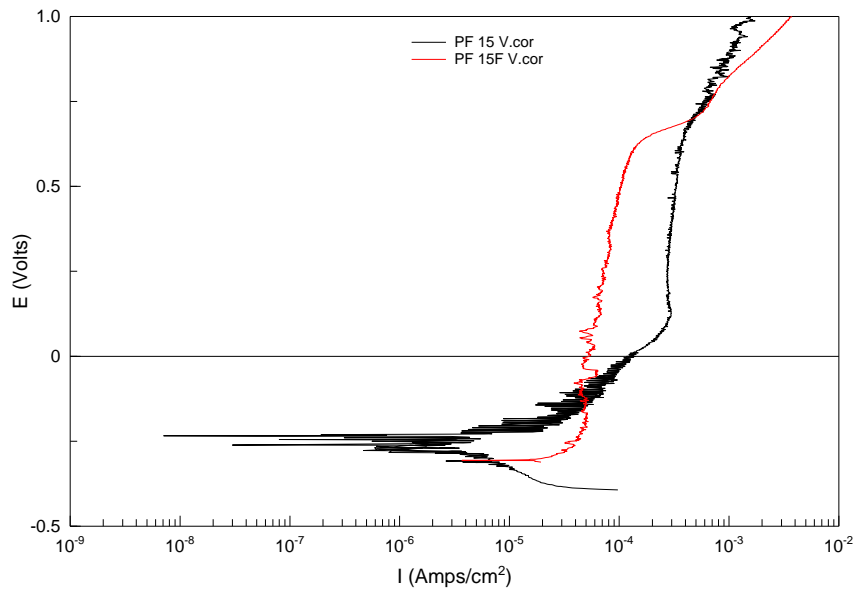


Figura 5.48: Registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por moldeo por inyección

Al igual que ocurría en los ensayos sin carga en la figura 5.49 observamos que en el caso de las muestras procesadas por MIM su comportamiento es prácticamente idéntico para las dos composiciones, En ambos casos se observa una pasividad muy estable un claro potencial de picaduras y bajas densidades de corriente.

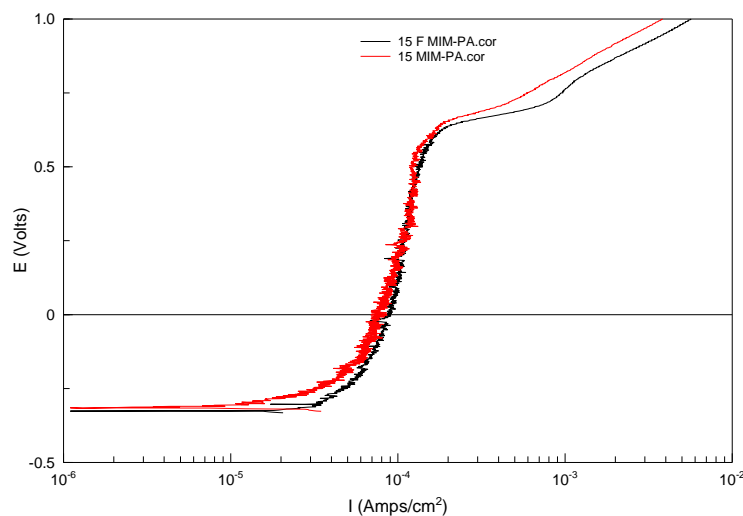


Figura 5.49: Registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras de moldeo por inyección.



Comparativa global

En la figura 5.50 se muestra la comparación del registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras con mejores resultados para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (120), aleación mecánica sinterizada en vacío (120V), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15 A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

Se observa el comportamiento similar de las muestras obtenidas por moldeo por inyección y pulvimetalurgia convencional con potenciales de corrosión con valores intermedios que los mostrados por las muestras obtenidas por aleación mecánica y gran capacidad para formar capa pasiva estable. La probeta obtenida por aleación mecánica y sinterizada en nitrógeno presentan un potencial de corrosión más negativo y una intensidad de corriente inferior durante el ensayo además de una pasividad más estable. En cambio, la probeta de aleación mecánica sinterizada en vacío es la muestra con mejor comportamiento, un potencial más noble y una densidad de corriente inferior al resto de muestras.

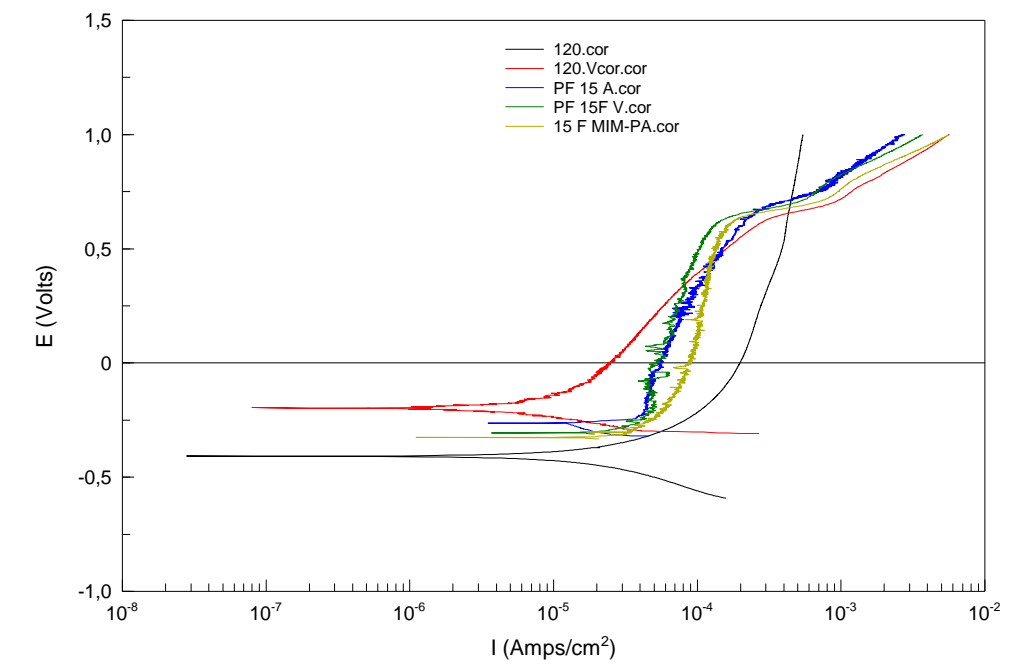


Figura 5.50: Comparativa global del registro del ensayo de polarización anódica con carga de las muestras con mejores resultados.

Comparativa de los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

En esta parte compararemos los ensayos con y sin carga de varias probetas obtenidas por los distintos métodos con el objetivo de observar la influencia de la aplicación de la carga en el proceso de corrosión por picadura.

En la figura 5.51 se muestran las comparaciones de los ensayos de polarización anódica con y sin carga de las muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en nitrógeno (120), aleación mecánica sinterizadas en vacío (V48), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

En todos los casos se muestra en rojo el ensayo de polarización anódica sin carga y en negro los ensayos de polarización anódica con carga. Como era de esperar, se observa en todos los casos un mejor comportamiento en los ensayos realizados sin carga, los potenciales de corrosión en los ensayos sin carga son más nobles y en los casos de las probetas obtenidas por pulvimetalurgia convencional y moldeo por inyección las intensidades de corriente durante el ensayo también son inferiores. Al aplicar la carga todas las curvas experimentan un desplazamiento hacia abajo y hacia la derecha que indica un potencial de corrosión menos noble y una mayor densidad de corriente. Estos cambios son indicativos del efecto sinérgico entre corrosión y desgaste.

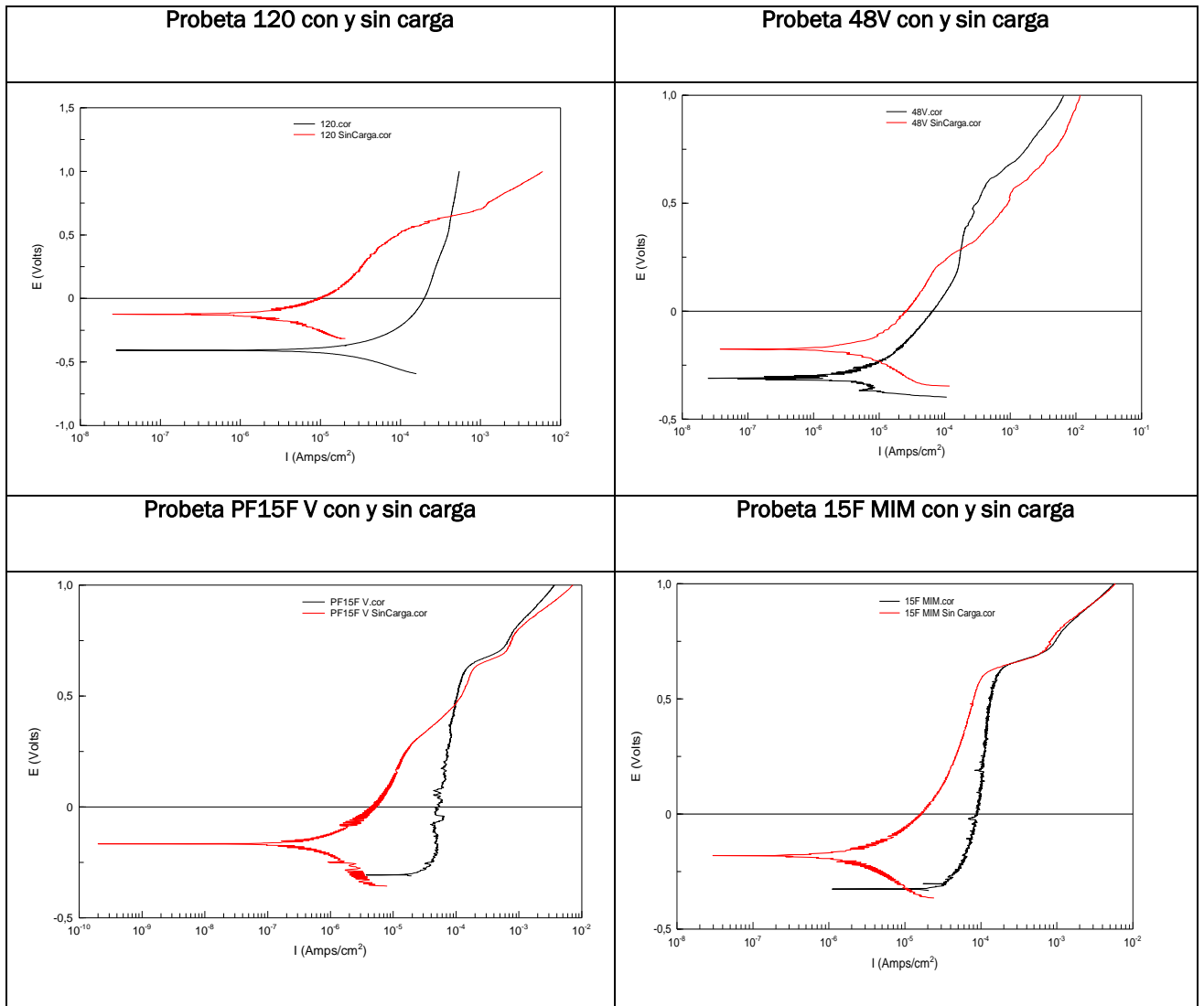


Figura 5.51: Comparativa global del registro del ensayo de polarización anódica con y sin carga de algunas de las muestras.

5.5.2.3. Curvas de coeficiente de fricción

En este apartado analizamos los resultados obtenidos en el tribómetro durante el barrido anódico de las muestras. Como en el resto de apartados hacemos el estudio en función de la técnica de procesado utilizada.

Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

En la figura 5.52 observamos la evolución del coeficiente de fricción para las probetas de polvos obtenidos por aleación mecánica y sinterizadas en N/H. En dicha figura observamos que el tiempo de molienda si induce cambios durante el barrido anódico a partir de una distancia de en torno a 50 metros que supone que se ha superado la zona de potencial de corrosión y se entra en la zona de disolución y pasivación del barrido anódico. Se observa que en general el mejor comportamiento lo tiene la probeta de 120 ya que el coeficiente de fricción es el menor durante la aplicación de la carga, el valor oscila entre 0.1 y 0.15, por otro lado, la probeta con el coeficiente de fricción más alto es la de 72 que supera en la mayor parte de tiempo el 0.30. Las probetas de 48 y 96 se encuentran entre las otras dos con valores entre 0.15 y 0.25. Debemos recordar que la muestra obtenida a partir de polvo de 120 horas de tiempo de molienda era la que presenta una capa pasiva más estable y menores densidades de corriente y que presentaría también una mayor resistencia a la fricción

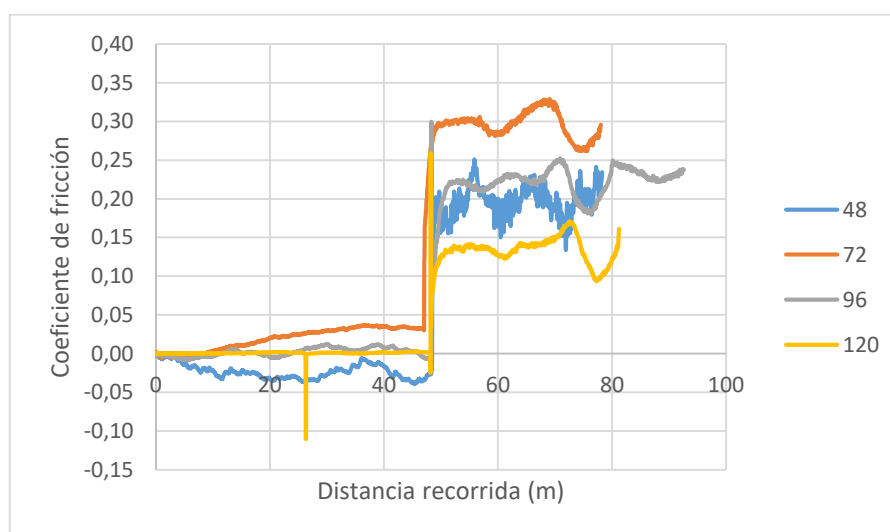


Figura 5.52: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en N/H.



Sinterización en vacío

En cuanto a las probetas sinterizadas en vacío, observamos en la gráfica de la figura 5.53 que después de aplicar la carga la probeta que presenta un coeficiente de fricción inferior es la de V96 a pesar de presentar mucho ruido y pasar de valores del coeficiente de fricción entre 0 y 0.15. La probeta de V72 también presenta un buen comportamiento en cuanto a desgaste ya que el coeficiente de fricción es inferior a 0.15 y además tiene una tendencia descendente durante la aplicación de la carga.

Las muestras que presentan un coeficiente de fricción mayor y por tanto peor comportamiento son las probetas de V48 y V120 que además tienen un comportamiento bastante similar.

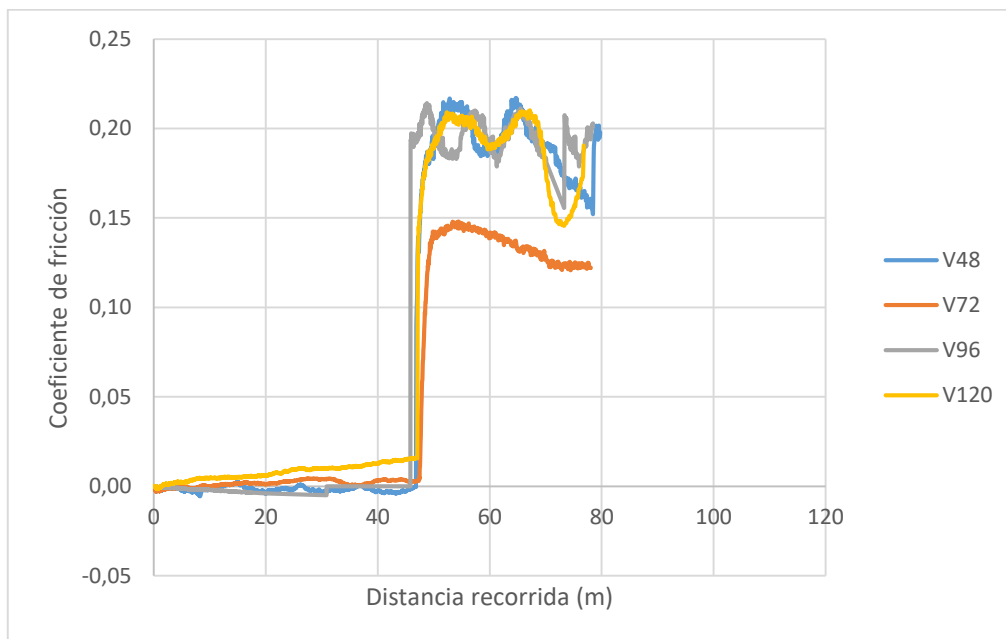


Figura 5.53: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

Analizando el comportamiento de las probetas obtenidas con polvos prealeados y procesadas por e PM convencional y sinterizadas en N/H mediante los coeficientes de fricción podemos observar en la figura 5.54 que el comportamiento frente a la fricción de la probeta con mayor contenido de carbono es mejor, con valores del coeficiente menor, alrededor de 0.25. La otra muestra presenta unos valores que llegan a superar el 0.35.

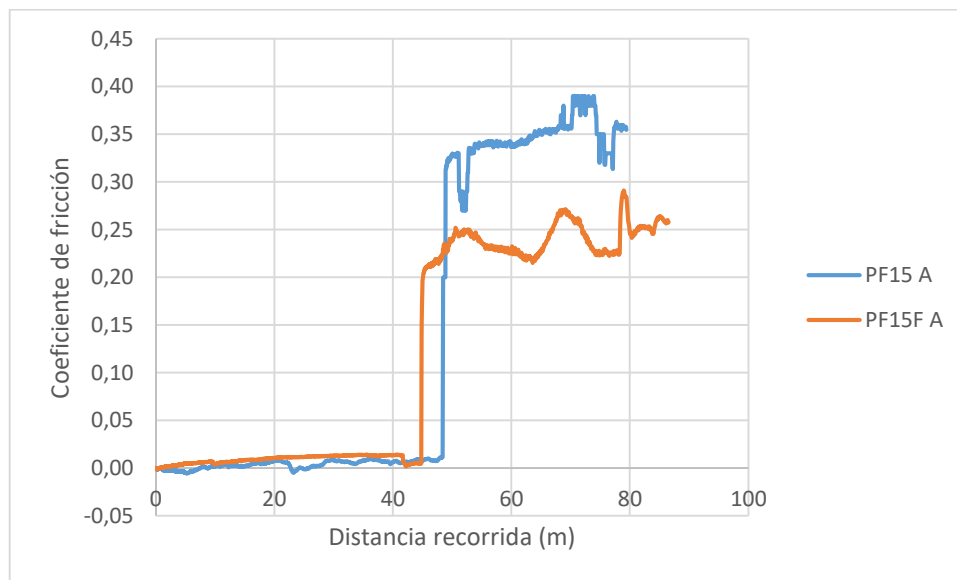


Figura 5.54: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por PM sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

En el caso de las probetas sinterizadas en vacío el coeficiente de fricción presenta la misma tendencia que para las probetas sinterizada en nitrógeno, en la figura 5.55 observamos que la probeta con más contenido en carbono (PF15F V) tiene mejor comportamiento al presentar coeficiente de fricción inferiores entre 0.25 y 0.3. La otra probeta presenta unos valores de coeficiente de fricción entre 0.33 y 0.36.

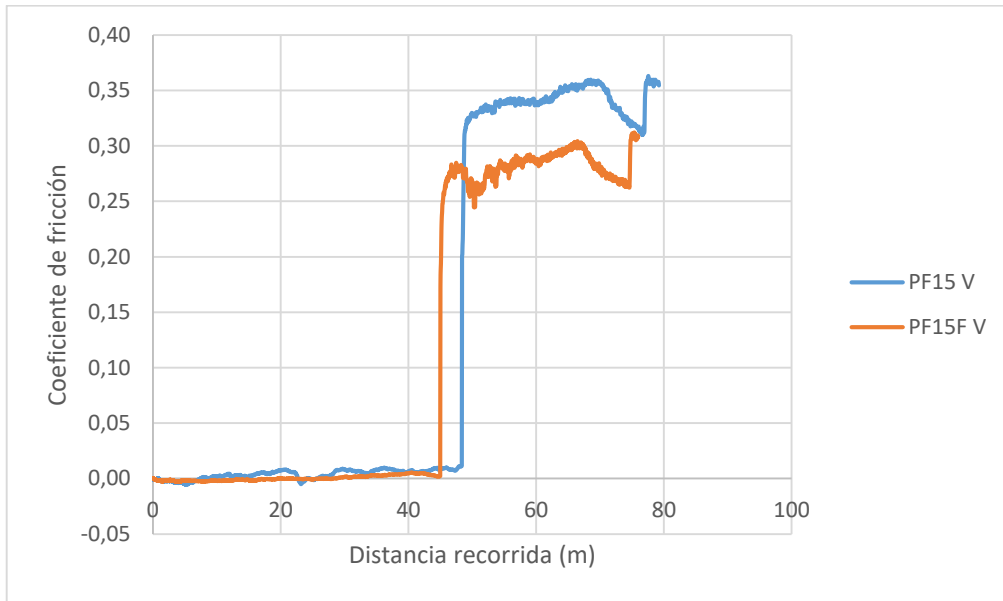


Figura 5.55: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por PM sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por moldeo por inyección

Finalmente, en la figura 5.56 se muestra el comportamiento de las muestras procesadas por MIM en cuanto a la resistencia a fricción. En este caso la composición con menos porcentaje de carbono es la que muestra menores valores del coeficiente de fricción entre 0.2 y 0.24. En cambio, la muestra de 15F MIM tiene valores entre 0.26 y 0.36.

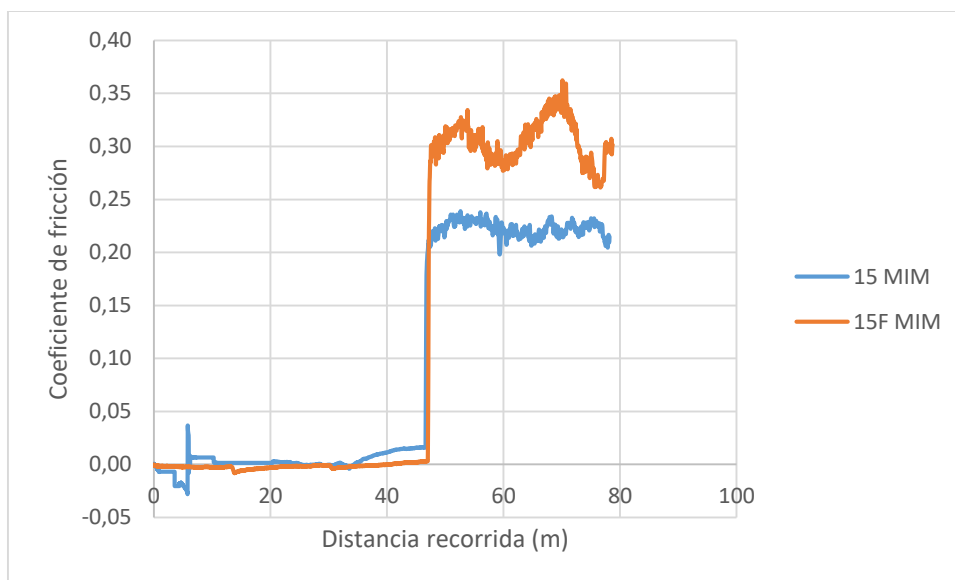


Figura 5.56: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por MIM.

Comparativa global

En la figura 5.57 se muestra una comparativa global del coeficiente de fricción de las muestras que mejores resultados han dado para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (96), aleación mecánica sinterizada en vacío (V72), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15 A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

Se observa en la figura como las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional y moldeo por inyección presentan coeficientes de fricción superiores a las obtenidas por aleación mecánica, la muestra PF15 A tiene el peor comportamiento en cuanto a desgaste ya que cuenta con el coeficiente de fricción más grande siempre superior a 0.30. Por otra parte, la muestra que presenta el coeficiente de fricción inferior es la muestra V72 con unos valores acotados entre 0.10 y 0.15

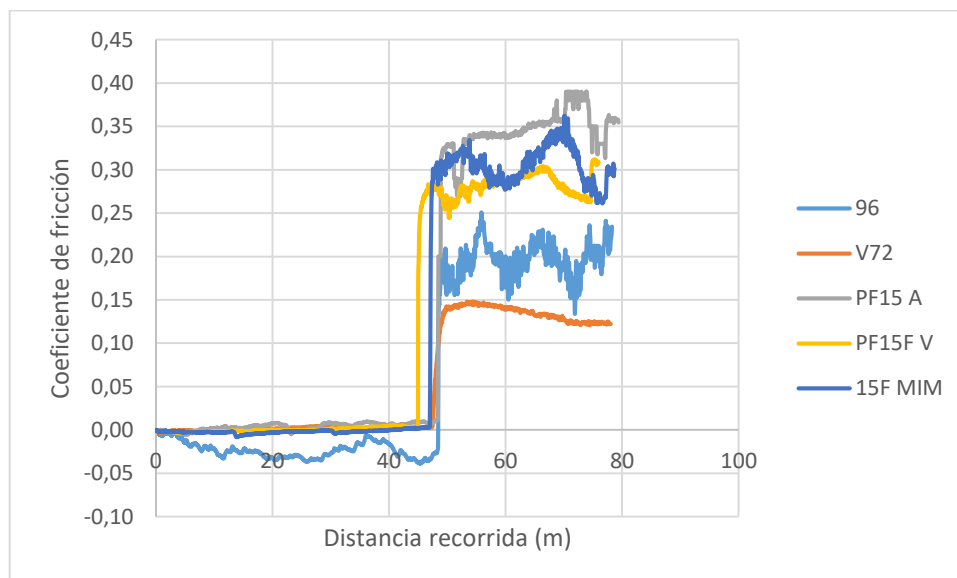


Figura 5.57: Comparativa global del registro del coeficiente de fricción de las muestras con mejores resultados.



5.5.2.4. Pérdida en peso

En último término analizamos el comportamiento de las diferentes muestras frente al desgaste a partir de un ensayo gravimétrico, por diferencia de peso antes y después del ensayo de desgaste. La figura 5.58 nos muestra la comparativa de la pérdida de peso durante el ensayo de polarización anódica de todas las probetas analizadas en el trabajo.

Observamos como las mayores pérdidas se dan en las muestras obtenidas por aleación mecánica. Dentro de este grupo las muestras sinterizadas en vacío presentan unas pérdidas mayores, siendo la probeta de V96 la que más peso pierde.

Las probetas obtenidas por pulvimetalurgia convencional tienen pérdidas muy pequeñas, tanto las sinterizadas en N/H como en vacío. Por último, el mejor comportamiento en este ensayo dado que son las muestras que menos pérdidas tiene son las obtenidas por moldeo por inyección. La probeta con menor pérdida de todo el conjunto es la 15 MIM. No hay grandes diferencias en cuanto a la composición de los polvos prealeados desde el punto de vista del contenido en carbono.

Para una correcta interpretación de estos datos debemos considerar que lo registrado es la pérdida de peso global que experimenta la muestra en contacto con el medio de ensayo. Esto significa que además de incluir los resultados de pérdida de peso originados por el desgaste se incluyen los resultados de las pérdidas por corrosión del resto de la superficie no sometida a desgaste. Esto explica que el mejor comportamiento lo exhiban las muestras procesadas por MIM que tienen el menor grado de porosidad y son claramente superiores en cuanto a resistencia a la corrosión y el peor comportamiento el de las muestras sinterizadas en vacío a partir de aleación mecánica que son las más porosas.

Concluir por último que a pesar de lo anterior también las muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en nitrógeno con tiempos de molienda superiores a 48 horas, así como las de pulvimetalurgia convencional dan resultados del mismo orden que la muestra procesada por MIM de mayor contenido en carbono.

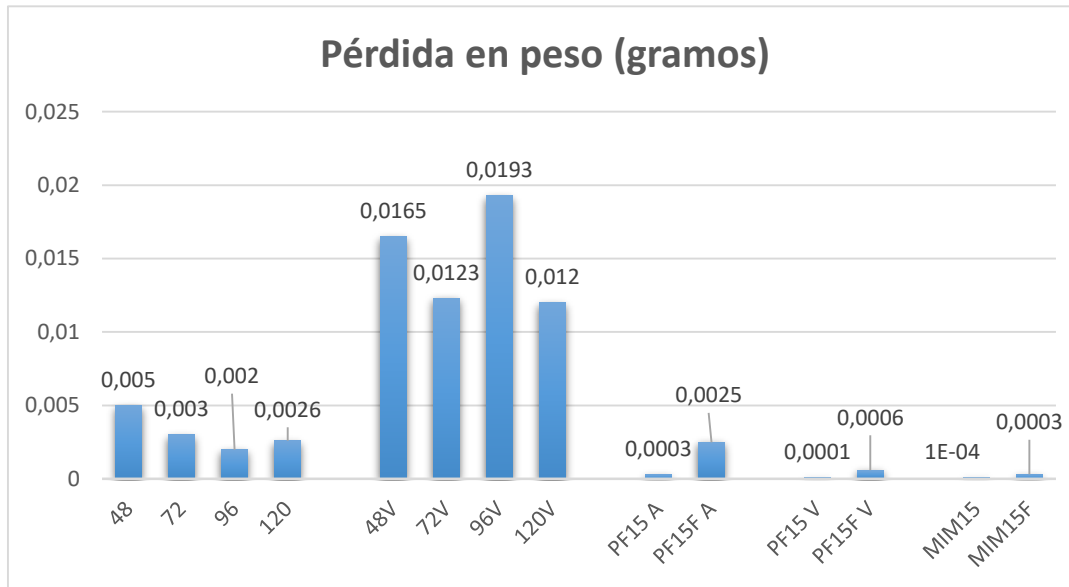


Figura 5.58: Peso en gramos perdido en cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión de polarización anódica.

5.5.2.5. Pérdida en volumen

Otro método más indicativo para determinar la resistencia al desgaste es la pérdida de volumen a partir de la determinación de la anchura de la pista de desgaste. En este apartado se compara el volumen desgastado de todas las probetas analizadas. Como podemos ver en la gráfica inferior, figura 5.59, las diferencias entre las muestras procesadas por MIM y las más porosas se reducen drásticamente lo que es indicativo de que en la pérdida de peso se engloban los efectos de tribocorrosión y de corrosión. A pesar de ello la probeta que más volumen pierde es la V96, resultado que coincide con la pérdida en peso y que es la de menor resistencia al desgaste.

Las muestras con los valores de volumen desgastado menores son las obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en N/H y entre ellas las de 72 y 120 son las que mejores resultados dan.

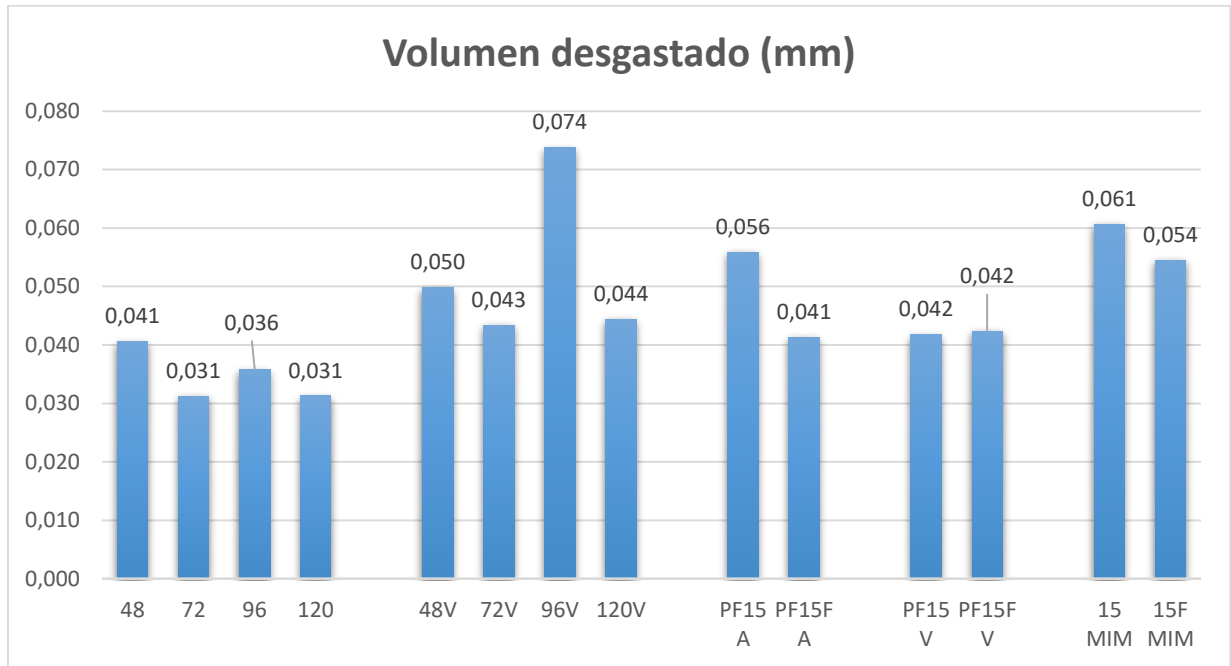


Figura 5.59: Volumen desgastado en cada probeta durante el ensayo de polarización anódica.

Por tanto, podemos concluir que la resistencia al desgaste de las muestras procesadas por nuestro polvo obtenido por aleación mecánica muestra valores de resistencia a los procesos combinados de desgaste y corrosión del mismo orden de magnitud o incluso menores que los observados en muestras con polvos comerciales e incluso las procesadas por MIM lo que demuestra su viabilidad.

5.5.3. Ensayo de tribocorrosion a potencial constante(PC)

En este apartado se exponen los resultados obtenidos durante el ensayo de tribocorrosion a potencial constante en medio fisiológico. Este ensayo se realiza de la misma forma que el ensayo de OCP (ensayo a circuito abierto), dura 7400s, los primeros 1200s sin aplicación de carga, hasta 6200s con fenómeno de deslizamiento y finalmente los 1200s sin carga. La diferencia con el ensayo de OCP es que este ensayo se realiza a un potencial constante de 0V y se registra la densidad de corriente mientras que en el ensayo de OCP el potencial era el de circuito abierto, mucho más negativo.

El potencial seleccionado es 0V porque es un potencial en el que todos los materiales analizados están en estado pasivo, si bien ya hemos observado en el ensayo de polarización anódica que la pasividad no es muy estable.

5.5.3.1. Curvas de potencial a 0V.

Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

En la figura 5.60 se muestran los datos registrados de intensidad de corriente frente al tiempo para las muestras sinterizadas en nitrógeno, observamos como en todos los casos durante la aplicación de la carga la intensidad aumenta, esto significa que la influencia del desgaste sobre el proceso de corrosión es decisiva; por tanto, se verifica la sinergia entre desgaste y corrosión. De las cuatro probetas la que presenta mejor comportamiento es la probeta con un tiempo de molienda elevado de 96horas, esta es la muestra que presenta intensidades menores que el resto y también se observa un aumento de la intensidad al aplicar la carga menos acusado. La muestra de 120 presenta una intensidad de corriente alta en el inicio del ensayo y el aumento es mucho más acusado cuando se aplica la carga. Las probetas de 48 y 72 tienen comportamientos intermedios entre las otras dos muestras.

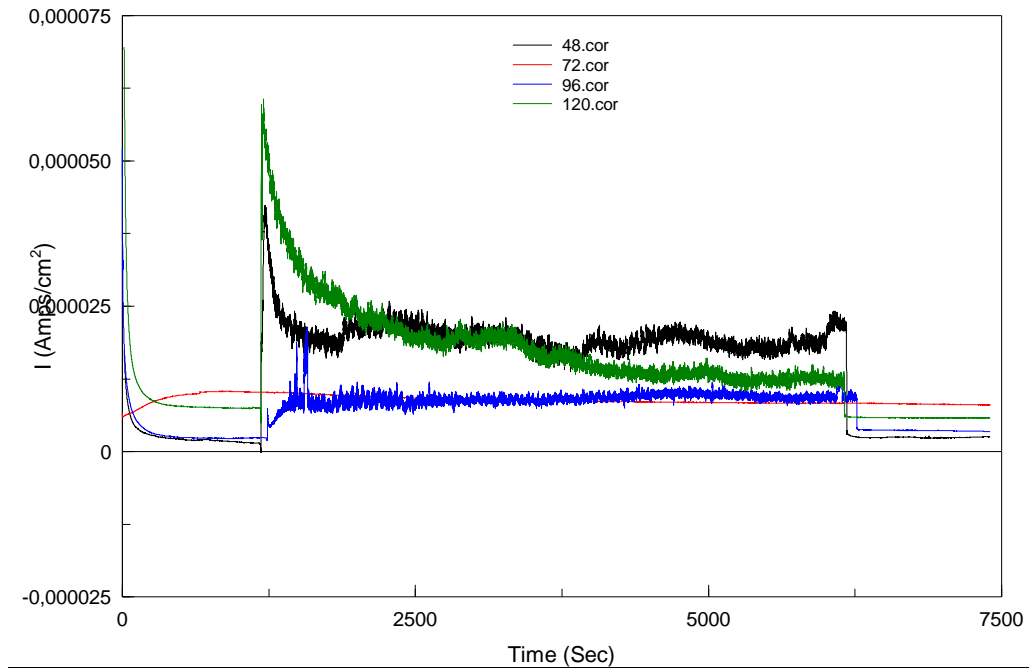


Figura 5.60: Registro de la intensidad a potencial constante de muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

El comportamiento de las muestras de aleación mecánica sinterizadas en vacío se muestra en la figura 5.61. También se observa que la probeta que presenta mejor comportamiento es la V72, presenta la intensidad de corriente más baja antes y después de la aplicación de la carga, además durante el deslizamiento la intensidad de corriente no aumenta tanto como en el resto de muestras. La muestra V48 es la que peor comportamiento tiene, tiene la intensidad de corriente más alta durante todo el ensayo. En el caso de la probeta de V120 observamos cómo va aumentando la intensidad de corriente con el tiempo, eso significa que el material no es capaz de formar una capa pasiva que lo proteja del medio corrosivo y se comporta de una manera activa a lo largo de todo el ensayo.

Los datos de densidad de corriente observados son más elevados que los registrados en las muestras sinterizadas en nitrógeno con lo que parece que tanto con como sin aplicación de carga la atmósfera de nitrógeno es recomendable.

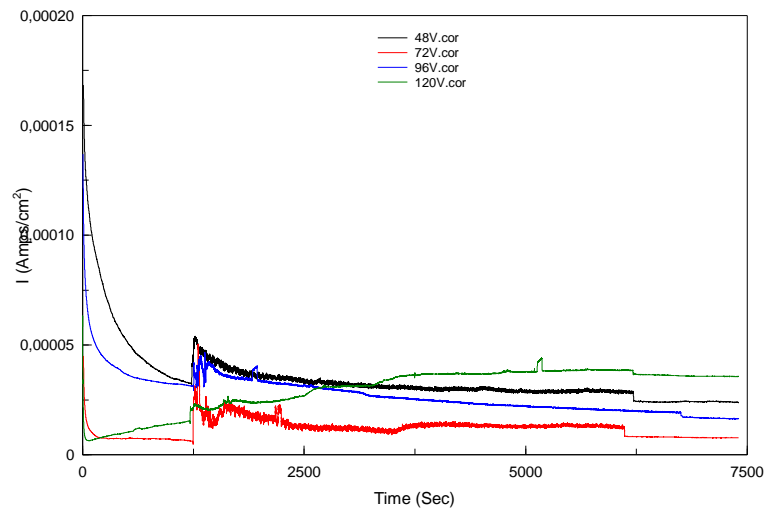


Figura 5.61: Registro de la intensidad a potencial constante de muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En la figura 5.62 se representa el comportamiento de las muestras de pulvimetalurgia obtenidas a partir de polvos prealeados sinterizadas en N/H. En ella vemos como la PF15 A tiene mejor comportamiento con una intensidad de corriente inferior a la probeta con mayor contenido en carbono durante todo el ensayo, incluso durante la aplicación de la carga. Los datos de densidad de corriente también se incrementan al aplicar la carga, aunque estos incrementos son mucho menores que los registrados en las muestras obtenidas por aleación mecánica.

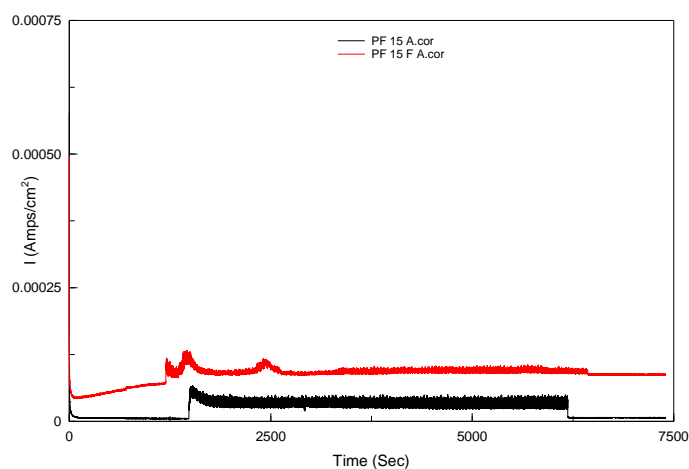


Figura 5.62: Registro de la intensidad a potencial constante de muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional sinterizadas en N/H.



Sinterización en vacío

En este caso que las muestras sinterizadas en vacío el incremento de densidad de corriente que supone la aplicación de carga es mucho mayor que en las sinterizadas en nitrógeno. Las dos probetas correspondientes a las dos composiciones tienen un comportamiento muy similar, con una intensidad de corriente pequeña antes de aplicar la carga. Una vez aplicada la carga la intensidad aumenta y se mantiene de forma constante, aunque con variaciones más notables que en las muestras sinterizadas en nitrógeno, hasta que se retira la carga y la intensidad vuelve a descender. Aun así, somos capaces de distinguir fácilmente que la PF15F V tiene densidades de corriente menores tanto “con” como “sin” carga, lo que en principio indica un mejor comportamiento, ya que, aunque el patrón es el mismo, su intensidad es menor durante todo el ensayo.

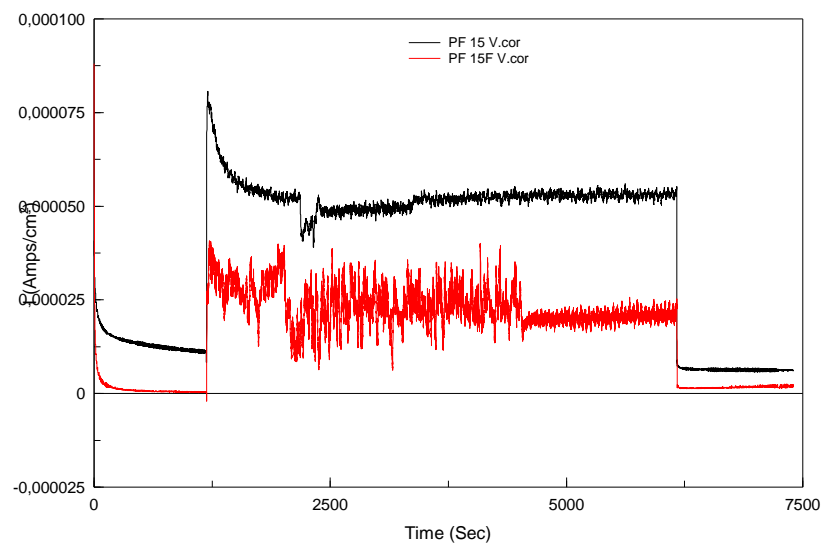


Figura 5.63: Registro de la intensidad a potencial constante de muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por moldeo por inyección

Como se ve en la figura 5.64 en el caso de las probetas obtenidas por MIM los datos de densidad de corriente son claramente superiores a los observados por pulvimetalurgia convencional. Se observa un fuerte incremento de la corriente con la aplicación de fricción, en cuanto a la composición la muestra que tiene mejor comportamiento con la intensidad de corriente más baja durante todo el ensayo es la que contiene más porcentaje en carbono 15F MIM, aquí las diferencias son más notables que en otros casos.

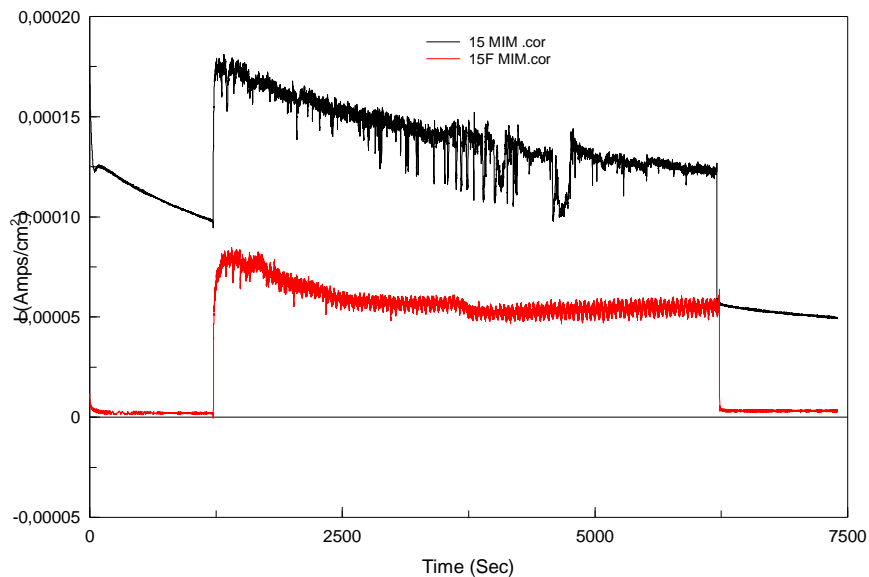


Figura 5.64: Registro de la intensidad a potencial constante de muestras obtenidas por moldeo por inyección.

Comparativa global

En la figura 5.65 se muestra una comparativa global de las muestras que mejores resultados han dado para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (96), aleación mecánica sinterizada en vacío (V72), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15 A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (15F MIM).

Observamos en la gráfica como, en el comienzo del ensayo, el comportamiento es muy similar para todas las muestras, sin embargo, en el momento de aplicación de la carga las muestras obtenidas por moldeo por inyección y por pulvimetalurgia convencional presentan valores de intensidad de corriente mayores que las obtenidas por aleación mecánica, en el momento de retirar la carga los valores de intensidad de corriente de las muestras vuelven a alcanzar los valores iniciales.

Podemos concluir, por tanto, que las muestras con mejor comportamiento son las obtenidas por aleación mecánica, en concreto la probeta sinterizadas en nitrógeno. Dicha muestra presenta la intensidad de corriente menor durante todo el ensayo además de un aumento de intensidad de corriente en el momento de aplicación de la carga menor que el resto de muestras. La muestra procesada por MIM a pesar de tener a potencial OV menor densidad de corriente que el resto tiene una densidad de corriente claramente superior que el resto en condiciones de desgaste.

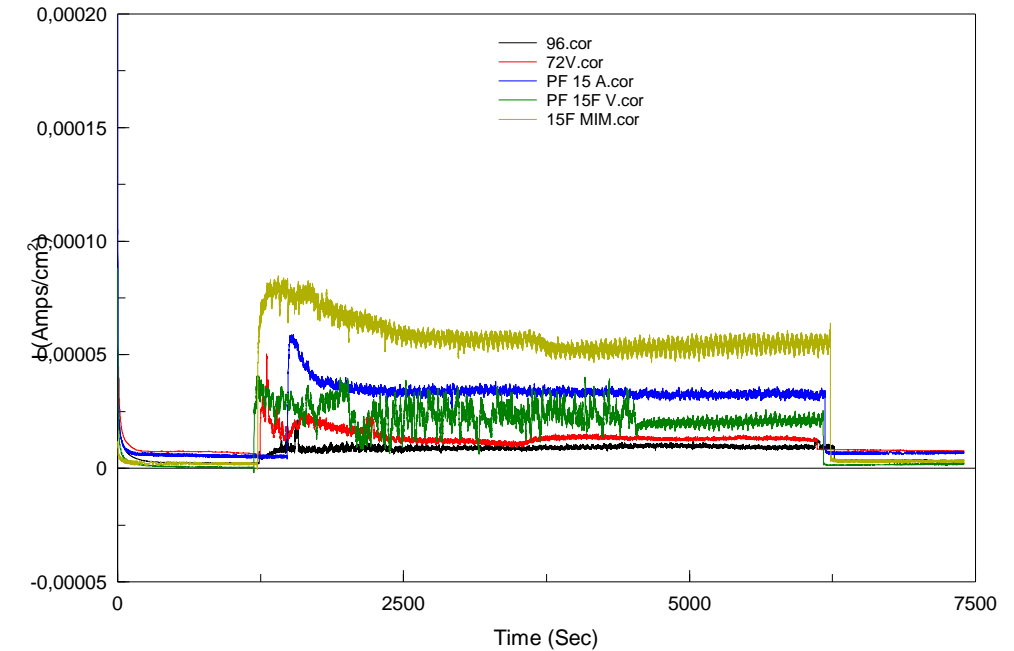


Figura 5.65: Comparativa global del registro de la intensidad a potencial constante de muestras con mejores resultados.

5.5.3.2. Curvas de coeficiente de fricción

Una vez analizados los resultados obtenidos en el potencióstato analizamos los resultados registrados en el tribómetro respecto al coeficiente de fricción y de desgaste.

Muestras obtenidas por aleación mecánica

Sinterización en N/H

Los coeficientes de fricción de las muestras obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en N/H se muestran en la figura 5.66. Podemos ver como la muestra de 48 es la que presenta mayor coeficiente de fricción llegando a superar 0.3, además describe una trayectoria ascendente durante la aplicación de la carga por lo que la fuerza de fricción va aumentando. El resto de probetas tienen un comportamiento muy similar entre ellas con valores del coeficiente de fricción entre 0.15 y 0.20, sin embargo, observamos que la probeta obtenida a partir de polvos con tiempos de molienda de 120 horas muestra una tendencia descendente durante la aplicación de la carga y por tanto mejor comportamiento. En cualquier caso, las diferencias entre potenciales son menos notables que las observadas a potencial abierto.

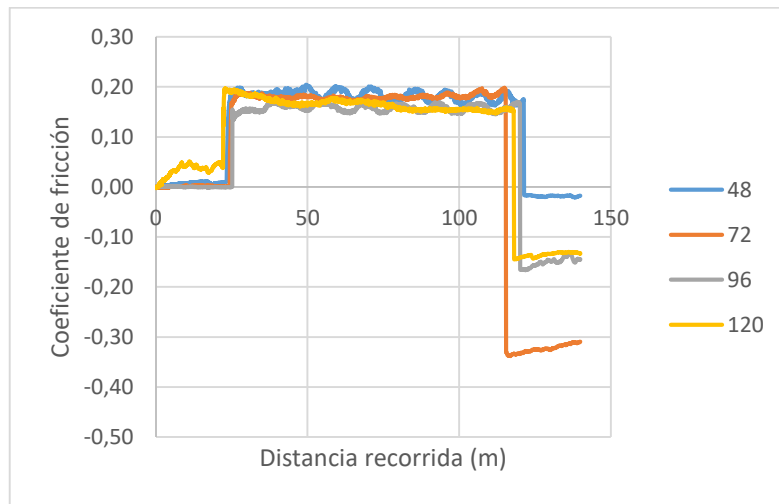


Figura 5.66: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

En el registro de los coeficientes de fricción que se muestra en la figura 5.67 podemos apreciar como las cuatro muestras obtenidas por aleación mecánica pero sinterizadas en vacío tienen un comportamiento muy similar en cuanto a resistencia a fricción, destaca la probeta de V96 con valores del coeficiente de fricción por encima del resto y muy cerca de 0.3, sin embargo, el resto de muestras oscilan constantemente alrededor de 0.25. En todo caso los valores son ligeramente más elevados lo que también sugiere que la sinterización en nitrógeno es preferible para las muestras obtenidas a partir de aleación mecánica. Las diferencias entre los distintos tiempos de molienda son menos importantes también que a circuito abierto.

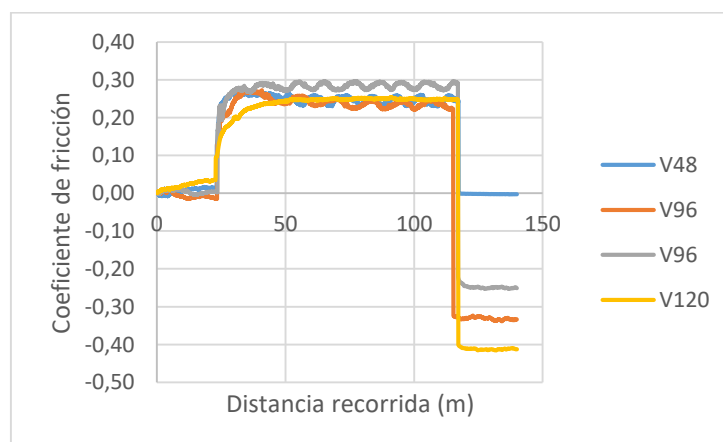


Figura 5.67: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en vacío.



Muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional

Sinterización en N/H

En la figura 5.68 observamos el registro del coeficiente de fricción para las probetas de PM convencional obtenidas a partir de polvos prealeados y sinterizadas en N/H, en ella podemos apreciar el mejor comportamiento de la probeta con menos contenido en carbono PF15 A que muestra un coeficiente de fricción menor durante todo el ensayo con valores que oscilan alrededor de 0.25. La probeta PF15F A presenta valores muy cercanos a 0.3 y en ocasiones llega a superar este valor de coeficiente de fricción. Los valores indican resistencia a fricción en general más elevados que en las muestras obtenidas por aleación mecánica.

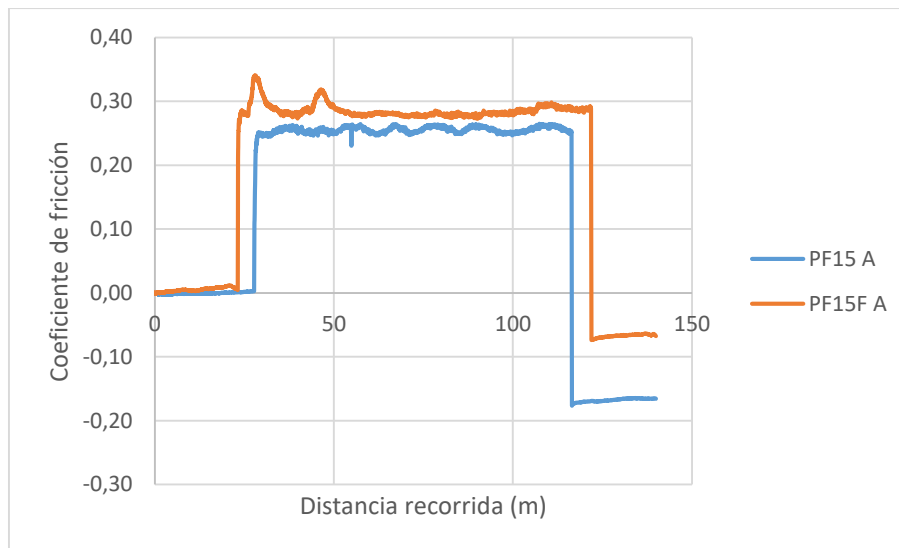


Figura 5.68: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por PM convencional sinterizadas en N/H.

Sinterización en vacío

El registro para las probetas de PM sinterizadas en vacío se muestra en la figura inferior, en ella podemos ver como la probeta con mayor contenido en carbono PF15F V presenta valores del coeficiente de fricción inferiores a pesar de que oscilan entre 0.16 y 0.27 son siempre valores inferiores a los que presenta la otra muestra.

Los coeficientes de fricción son muy parecidos para las dos atmósferas de sinterización.

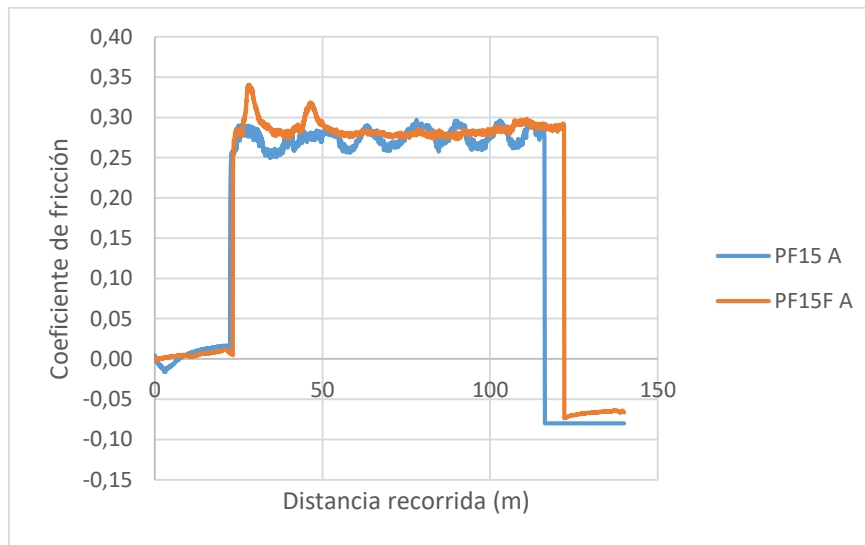


Figura 5.69: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por PM convencional sinterizadas en vacío.

Muestras obtenidas por moldeo por inyección

En la figura 5.70 observamos que la resistencia a la fricción es menor para las muestras obtenidas por MIM. El comportamiento más adecuado en cuanto a desgaste lo presenta la muestra con mayor porcentaje de carbono 15F MIM, ya que tiene valores del coeficiente de fricción inferiores a la otra muestra durante todo el ensayo, esta probeta presenta valores prácticamente constantes alrededor de 0.3, en cambio la 15 MIM oscila entre 0.3 y 0.4.

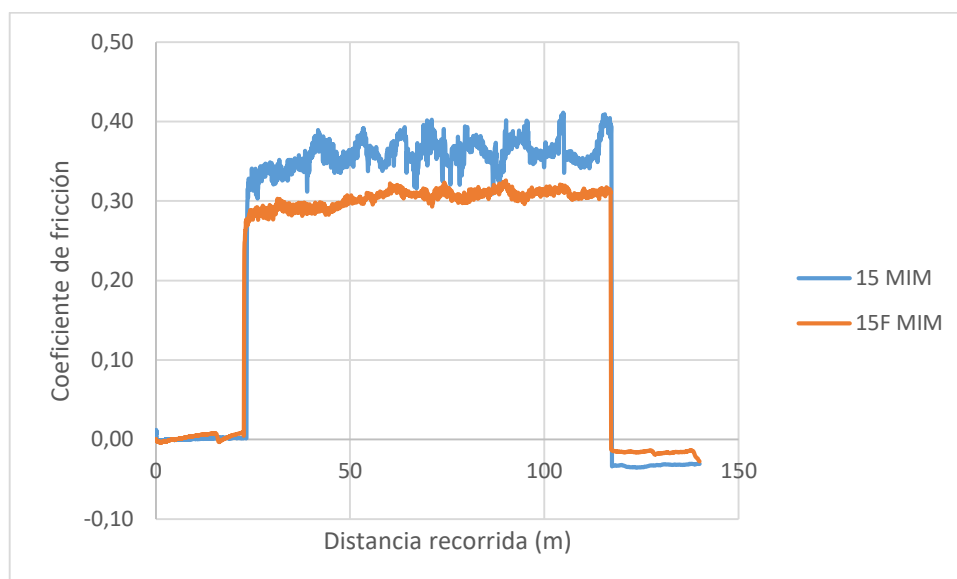


Figura 5.70: Registro del coeficiente de fricción para muestras obtenidas por MIM.



Comparativa global

En la figura 5.71 se muestra una comparativa global del coeficiente de fricción de las muestras que mejores resultados han dado para cada procedimiento de obtención: aleación mecánica sinterizada en N/H (96), aleación mecánica sinterizada en vacío (V72), pulvimetalurgia convencional sinterizada en N/H (PF15 A), pulvimetalurgia convencional sinterizada en vacío (PF15F V) y moldeo por inyección (MIM 15F).

Observamos que la mayor parte de las muestras presentan unos valores de coeficiente de fricción similar que oscila alrededor de 0.23, solo dos de las muestras presentan una tendencia diferente, con valores por encima y por debajo de la mayoría.

Por un lado, la muestra obtenida por moldeo por inyección presenta unos valores de coeficiente de fricción superiores a 0.30. Por otro lado, la muestra que presenta el coeficiente de fricción menor y, por tanto, el mejor comportamiento en cuanto a fricción es la muestra obtenida aleación mecánica y sinterizada en nitrógeno con valores del coeficiente alrededor de 0.15.

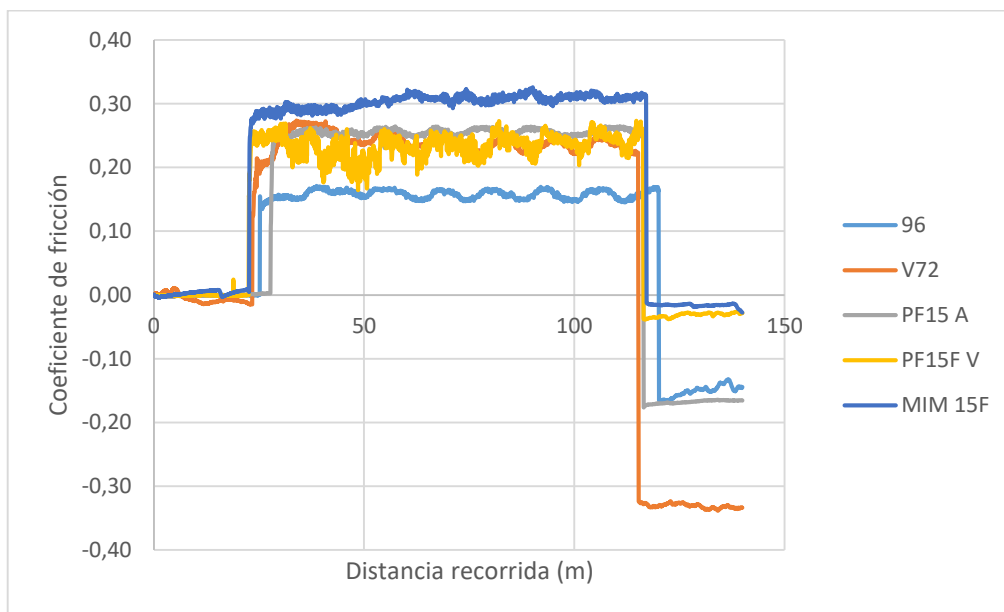


Figura 5.71: Comparativa del registro del coeficiente de fricción para muestras con mejores resultados.

5.5.3.3. Pérdida en peso

En este último apartado analizamos el comportamiento frente al desgaste mediante las medidas de pérdida de peso. Se observa en la figura 5.72 la comparativa de la pérdida de peso durante el ensayo a potencial constante de las probetas analizadas en el trabajo.

Observamos en la gráfica que las pérdidas más grandes se dan en las probetas de aleación mecánica. Dentro de este grupo las muestras sinterizadas en vacío presentan unas pérdidas mayores, y entre ellas, la muestra de V72 es la que más pérdida en peso sufre de todas las muestras.

Las muestras que menos pérdidas tienen y por tanto mejor comportamiento son las obtenidas por moldeo por inyección, por último, las probetas obtenidas por pulvimetalurgia convencional tienen un comportamiento intermedio, tanto las sinterizadas en N/H como en vacío, aunque con pérdidas también pequeñas.

De acuerdo con estos resultados podríamos decir que son las muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en vacío son las que presentan menores valores de resistencia al desgaste que el resto, pero como ya hemos comentado en el resto de metodologías de ensayo debemos considerar que la pérdida de peso es sobre toda la superficie de la probeta y no se circunscribe a la zona de desgaste con lo que es muy probable que los datos reflejen el comportamiento frente a la corrosión más que a los procesos combinados de corrosión y desgaste. Para corroborar esto analizamos los resultados de desgaste obtenidos a partir del volumen perdido en función de la pista de desgaste generada.

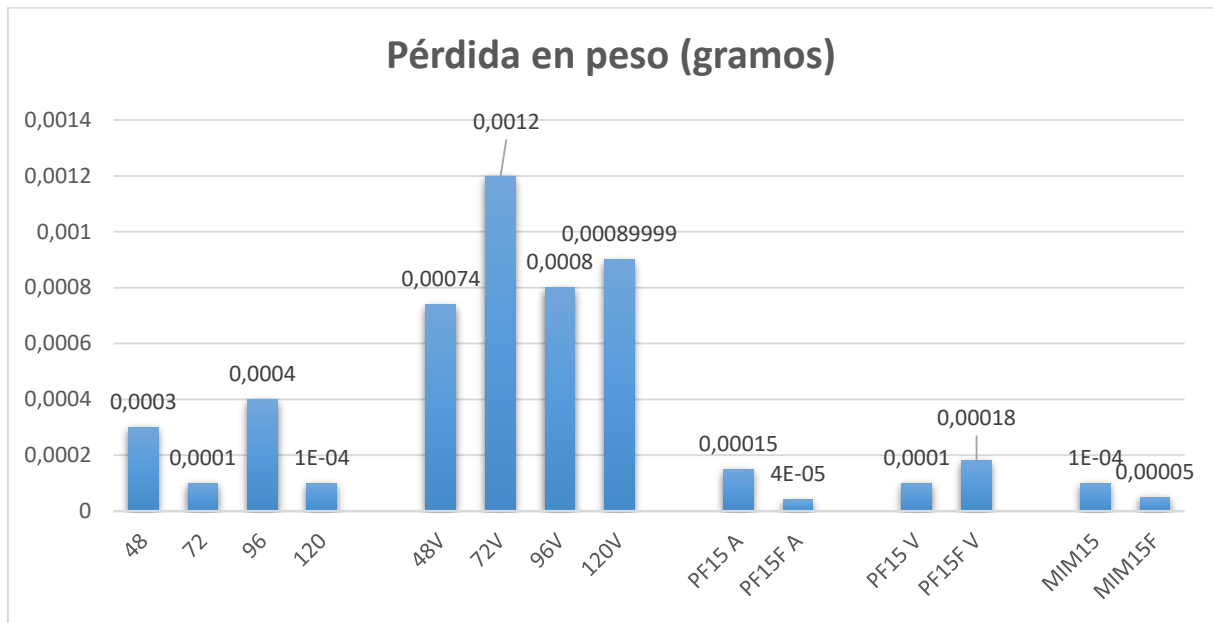


Figura 5.72: Peso en gramos perdido en cada probeta durante la realización del ensayo de tribocorrosión a polarización constante.

5.5.3.4. Pérdida en volumen

A continuación, se muestra la comparación del volumen desgastado de todas las probetas ensayadas para las diferentes composiciones y diferentes técnicas de procesado. En este caso la figura 5.73 observamos que las diferencias son menos acusadas y a diferencia de lo observado en pérdida en peso las muestras obtenidas por MIM tienen valores de resistencia al desgaste similares o incluso superiores a las observadas por otros métodos. Esto ya se ha observado en otros ensayos e indica que la porosidad influye decisivamente en los resultados de pérdida de peso y lo que visualizan estos registros es más un proceso de disolución general del material que el verdadero proceso de tribocorrosión que queremos visualizar.

Como en otros ensayos, las muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en vacío tienen menor resistencia al desgaste que las sinterizadas en atmosfera de nitrógeno. Igualmente, este tipo de atmósfera es preferible en las muestras obtenidas por polvos prealeados por metalurgia convencional.

Las muestras que presentan mejor comportamiento son las obtenidas por el proceso de aleación mecánica sinterizadas en nitrógeno y entre ellas, las probetas de 72 y 96 son las que presentan tasas de desgaste menores como también se han registrado en los ensayos a circuito abierto

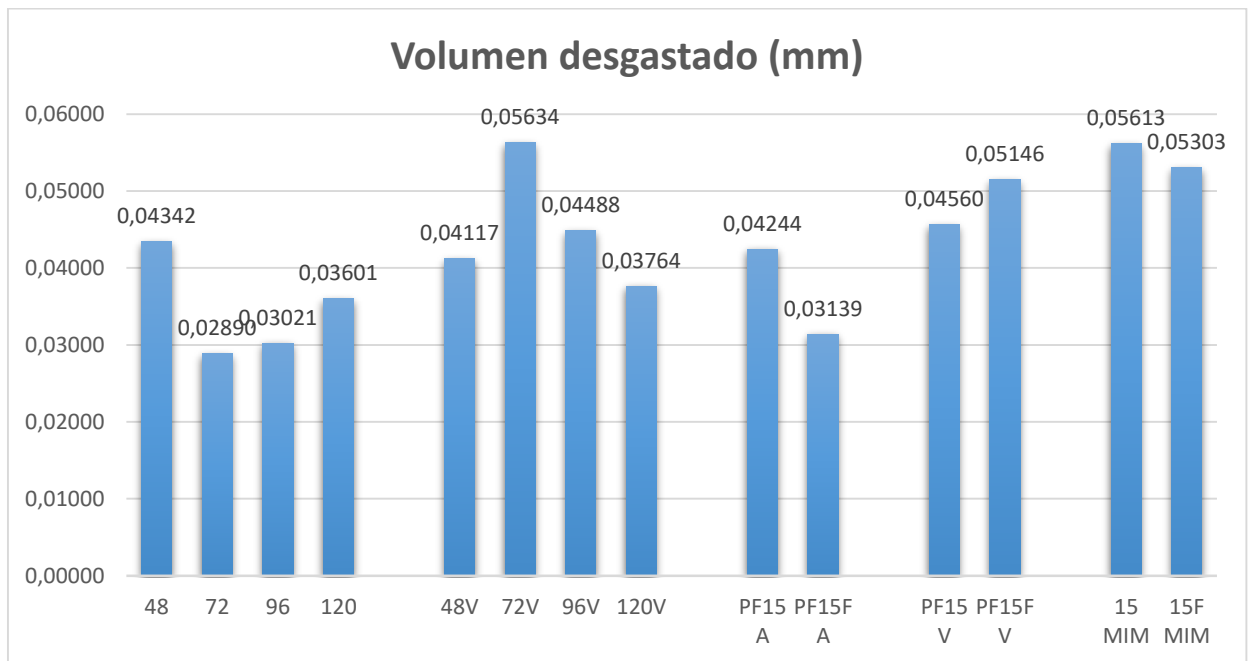


Figura 5.73: Volumen desgastado en cada probeta durante el ensayo a potencial constante OV.



6. CONCLUSIONES

- El aumento del tiempo de molienda tiene un efecto beneficioso en las muestras obtenidas por aleación mecánica, tanto en las muestras sinterizadas en nitrógeno como en vacío.

La porosidad de las muestras obtenidas por aleación mecánica es menor que la observada en las muestras obtenidas por PM convencional a partir de polvos prealeados y lógicamente superiores que los que presentaban las muestras obtenidas por MIM a partir de polvos prealeados.

- El incremento en el tiempo de molienda aumenta la homogeneidad microestructural de las muestras obtenidas por aleación mecánica, para las dos atmósferas de sinterización.

Todas las muestras presentan un grano muy fino, mucho menor que los observados en las muestras de PM y MIM obtenidos a partir de polvos prealeados.

Se observa también una alta tasa de precipitación inter-transgranular que probablemente se corresponda con óxidos metálicos.

- Las muestras obtenidas por aleación mecánica y sinterizadas en nitrógeno presentan una micro y macrodureza claramente superior.

La macrodureza aumenta al aumentar el tiempo de molienda hasta un máximo en 96h debido a la disminución de la porosidad. Para tiempos mayores el efecto de la porosidad es menor y son los cambios microestructurales los de mayor influencia en la dureza.

- En el proceso de tribocorrosión de potencial a circuito abierto la muestra obtenida por moldeo por inyección presenta mejor comportamiento termodinámico cuando se somete a la acción combinada de desgaste y corrosión ya que presenta valores del potencial más nobles y estables que el resto durante todo el ensayo. Respecto a los procesos convencionales de metalurgia de polvos resulta preferible la utilización de polvos obtenidos mediante aleación mecánica, especialmente para condiciones de vacío.

Las muestras fabricadas a partir de polvos prealeados con mayor contenido en carbono presentan mejor comportamiento.

- Las muestras de aleación mecánica con tiempos de molienda mayores resultan aconsejables desde el punto de vista del comportamiento anódico tanto en presencia como en ausencia de carga.

La aplicación de carga origina un fuerte desplazamiento de las curvas de polarización hacia abajo y hacia la derecha indicativo del efecto sinérgico entre corrosión y desgaste.

Los mayores tiempos de molienda y la sinterización en nitrógeno mejoran el comportamiento anódico de las muestras obtenidas por aleación mecánica en condiciones de carga.

- Las muestras obtenidas por aleación mecánica sinterizadas en nitrógeno son las que poseen mejor comportamiento tribocorrosivo presentan menor intensidad de corriente durante todo el ensayo además de un menor incremento de intensidad de corriente en el momento de aplicación de la carga
- La pérdida de volumen es el parámetro seleccionado para evaluar la resistencia al desgaste. Las muestras procesadas con nuestro polvo obtenido por aleación mecánica muestran valores de resistencia a los procesos combinados de desgaste y corrosión del mismo orden de magnitud o incluso menores que los observados en muestras con polvos comerciales e incluso las procesadas por MIM lo que demuestra la viabilidad de este proyecto.

En polvos prealeados el aumento del contenido en carbono resulta positivo respecto a la resistencia al desgaste. Dentro de estas muestras con polvos obtenidos mediante aleación mecánica el uso de nitrógeno en la atmosfera de sinterización y tiempos de molienda superiores son especialmente recomendables. Este buen comportamiento puede relacionarse con la mayor microdureza observada en las muestras sinterizadas en nitrógeno respecto a las de vacío.



6.1. En líneas futuras

Ensayos de tribocorrosión mediante técnicas “no invasivas” como la espectroscopía de impedancias y las técnicas de ruido electroquímico.

Probar con nuevas composiciones para fabricar los polvos obtenidos por aleación mecánica.

Estudio de biocompatibilidad para proponer su uso como biomateriales



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



7. ANEXOS

7.1. Micrografías tras ataque con Mezcla Acida

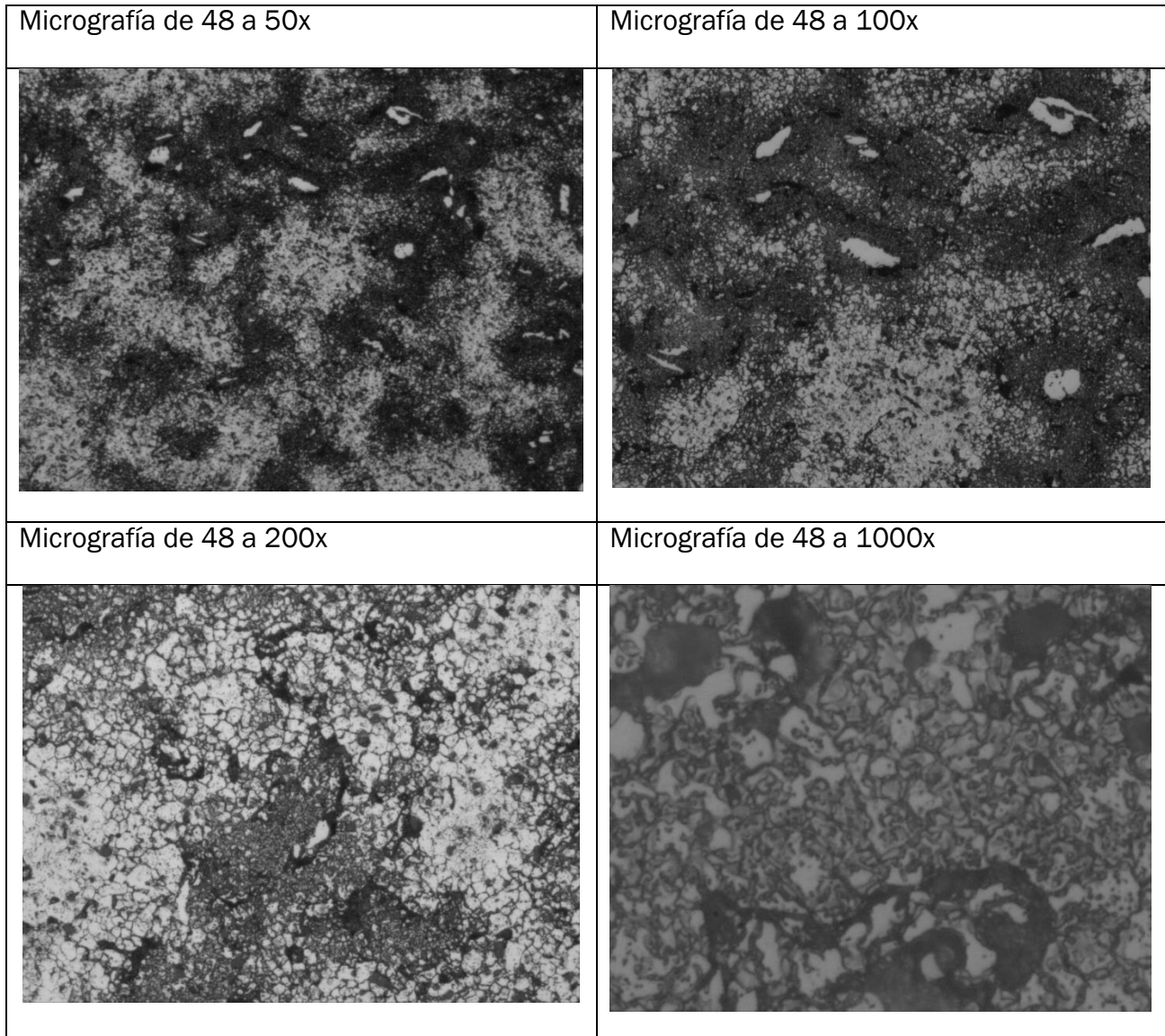


Figura 7.1: Micrografía de 48h sinterizado en N_2H_2 tras ataque con mezcla ácida.

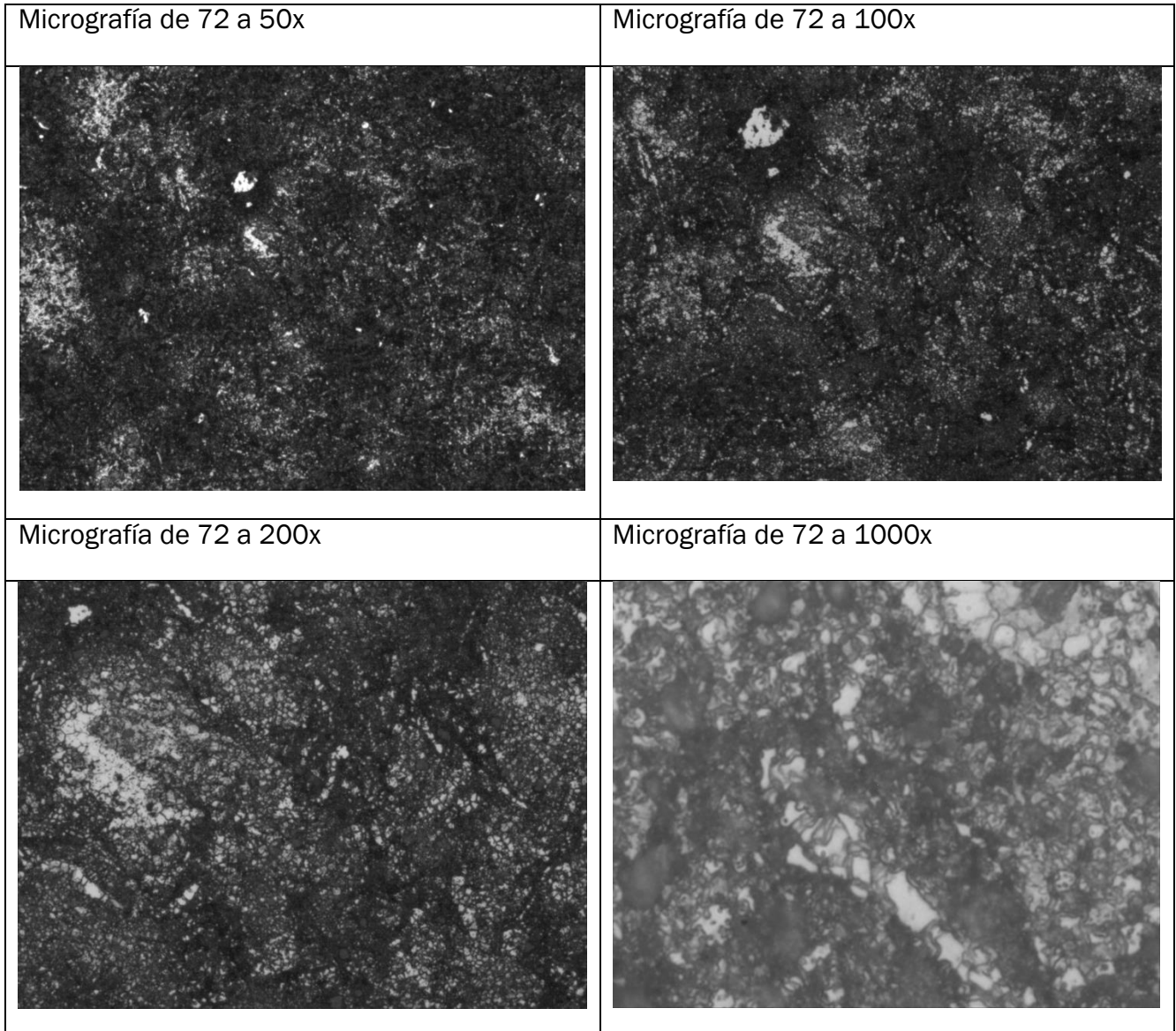


Figura 7.2: Micrografía de 72h sinterizado en N_2H_2 tras ataque con mezcla ácida.

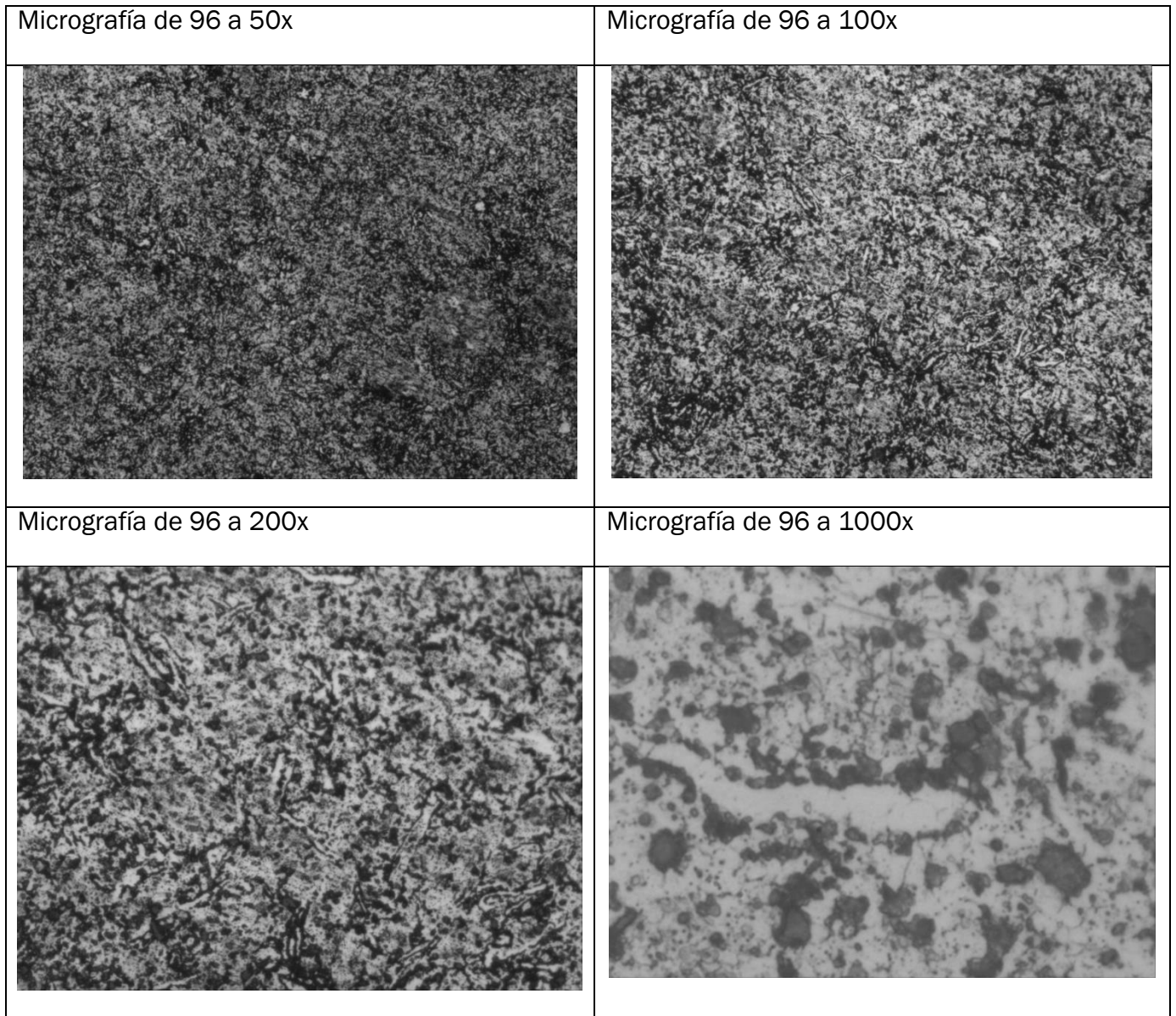


Figura 7.3: Micrografía de 96h sinterizado en N_2H_2 tras ataque con mezcla ácida.

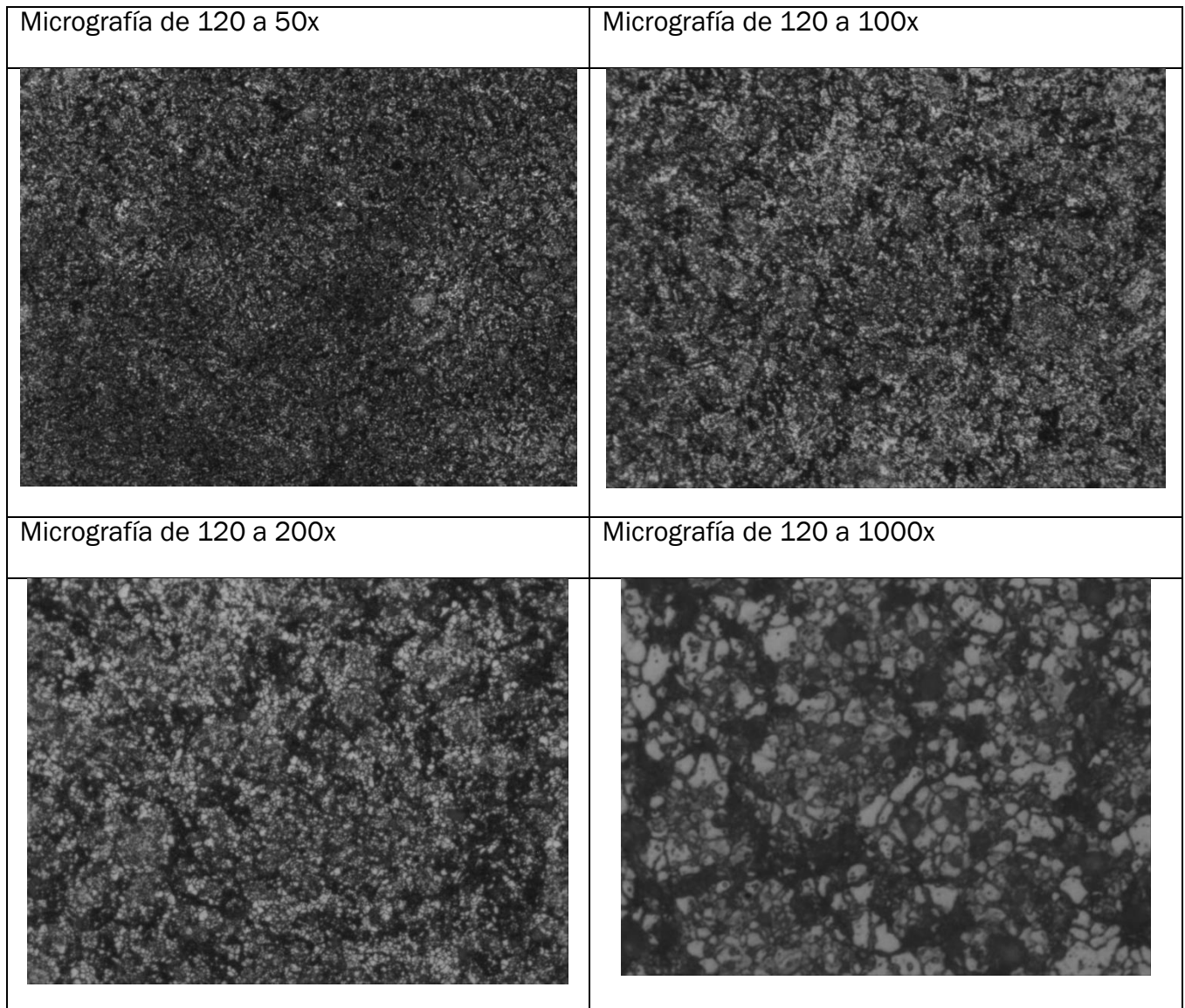


Figura 7.4: Micrografía de 120h sinterizado en N_2H_2 tras ataque con mezcla ácida.



7.2. Micrografías tras ataque con Acido oxálico

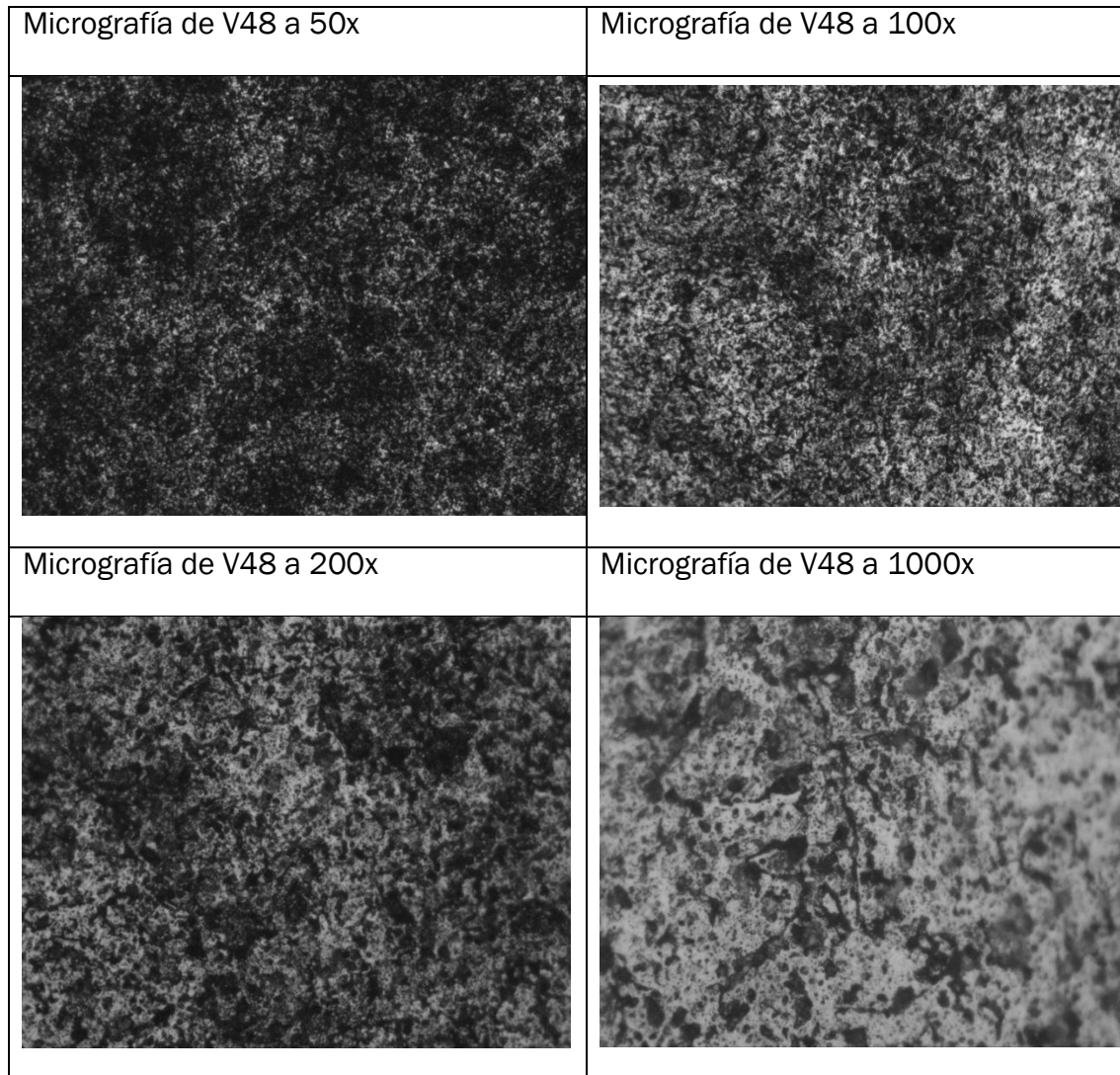


Figura 7.5: Micrografía de 48V sinterizado en vacío tras ataque con ácido oxálico.

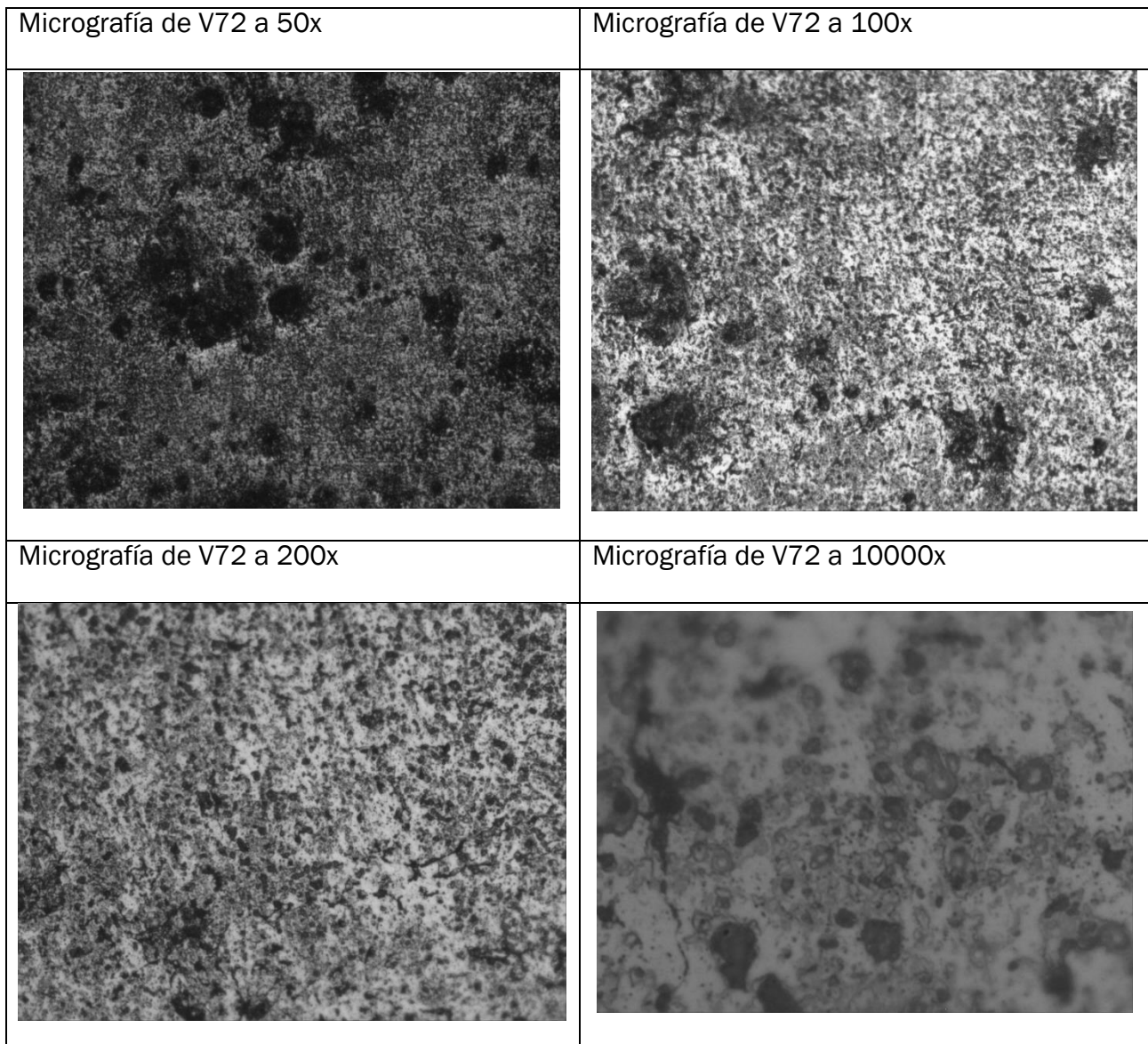


Figura 7.6: Micrografía de 72V sinterizado en vacío tras ataque con ácido oxálico.

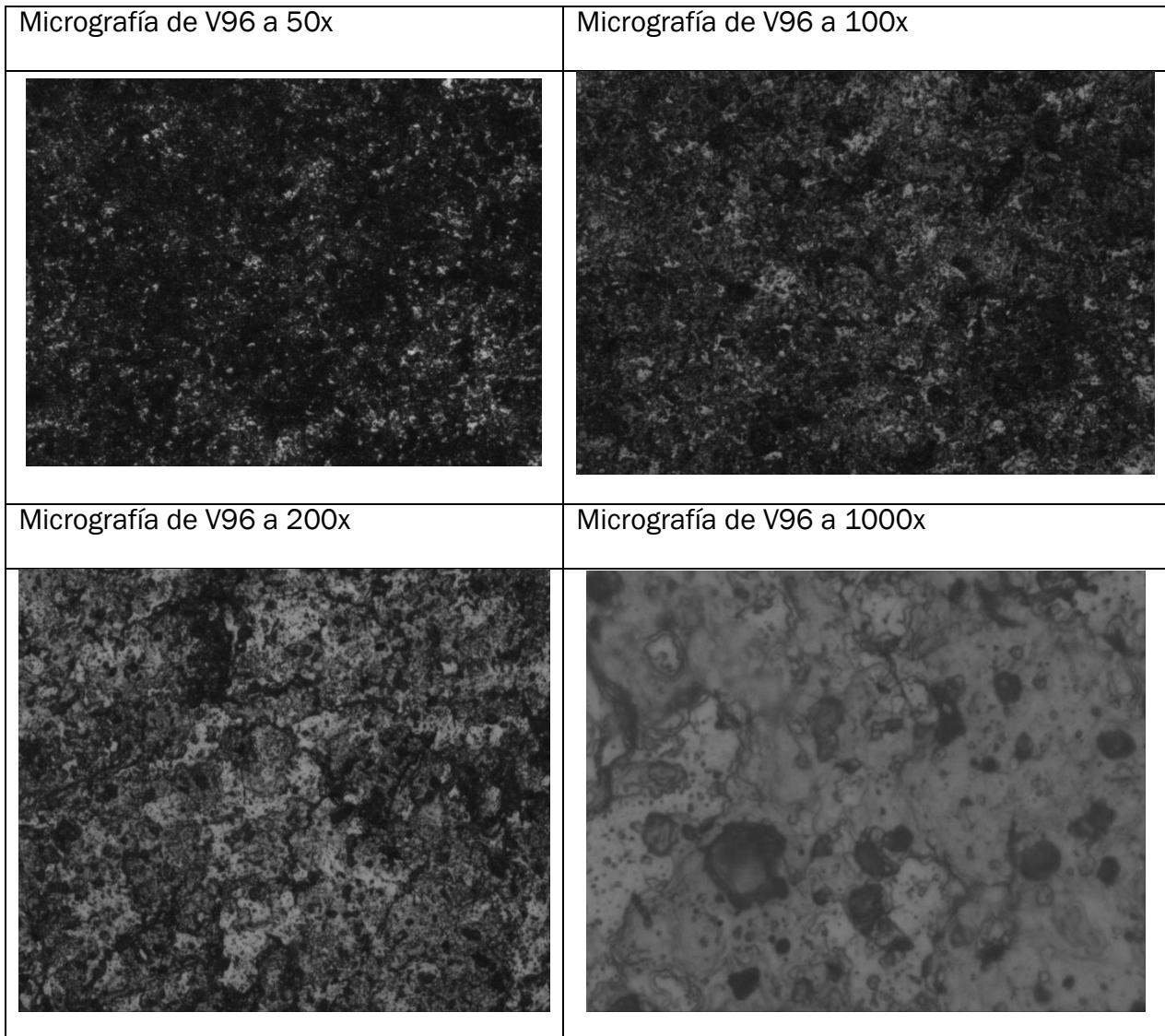


Figura 7.7: Micrografía de 96V sinterizado en vacío tras ataque con ácido oxálico.

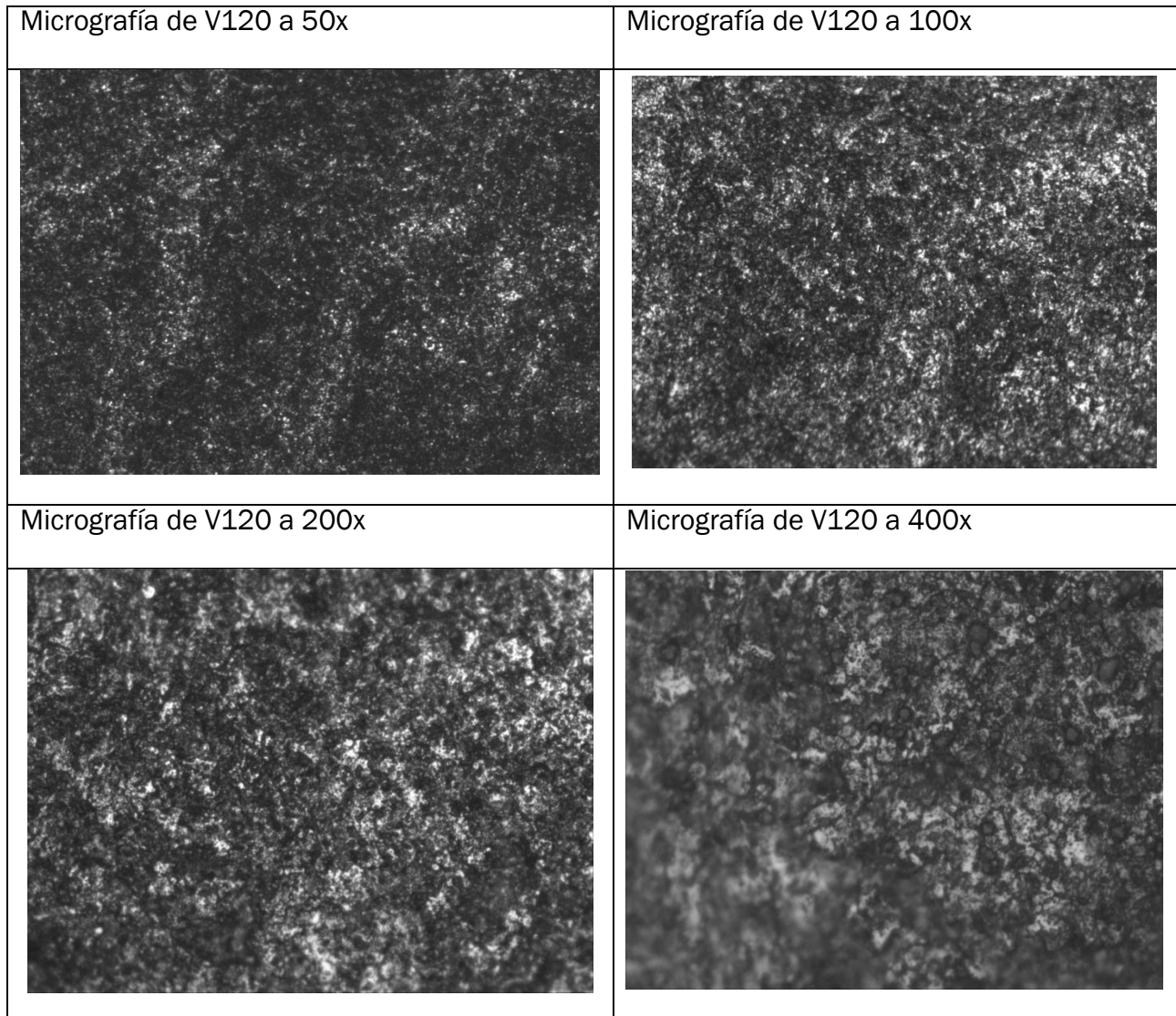


Figura 7.8: Micrografía de 120V sinterizado en vacío tras ataque con ácido oxálico.



7.3. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto

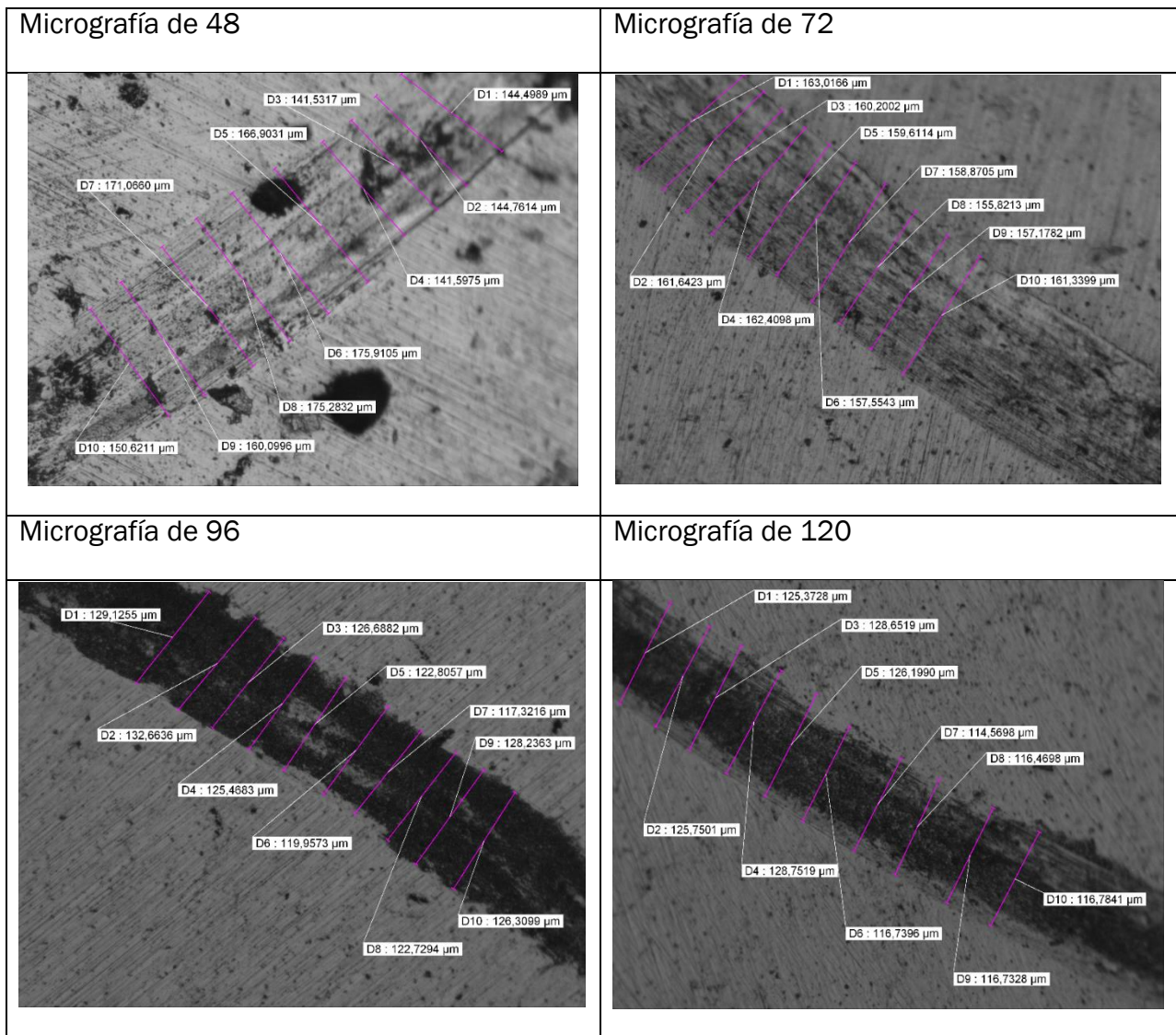


Figura 7.9: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en N_2H_2 tras ensayo de tribocorrosión de OCP.

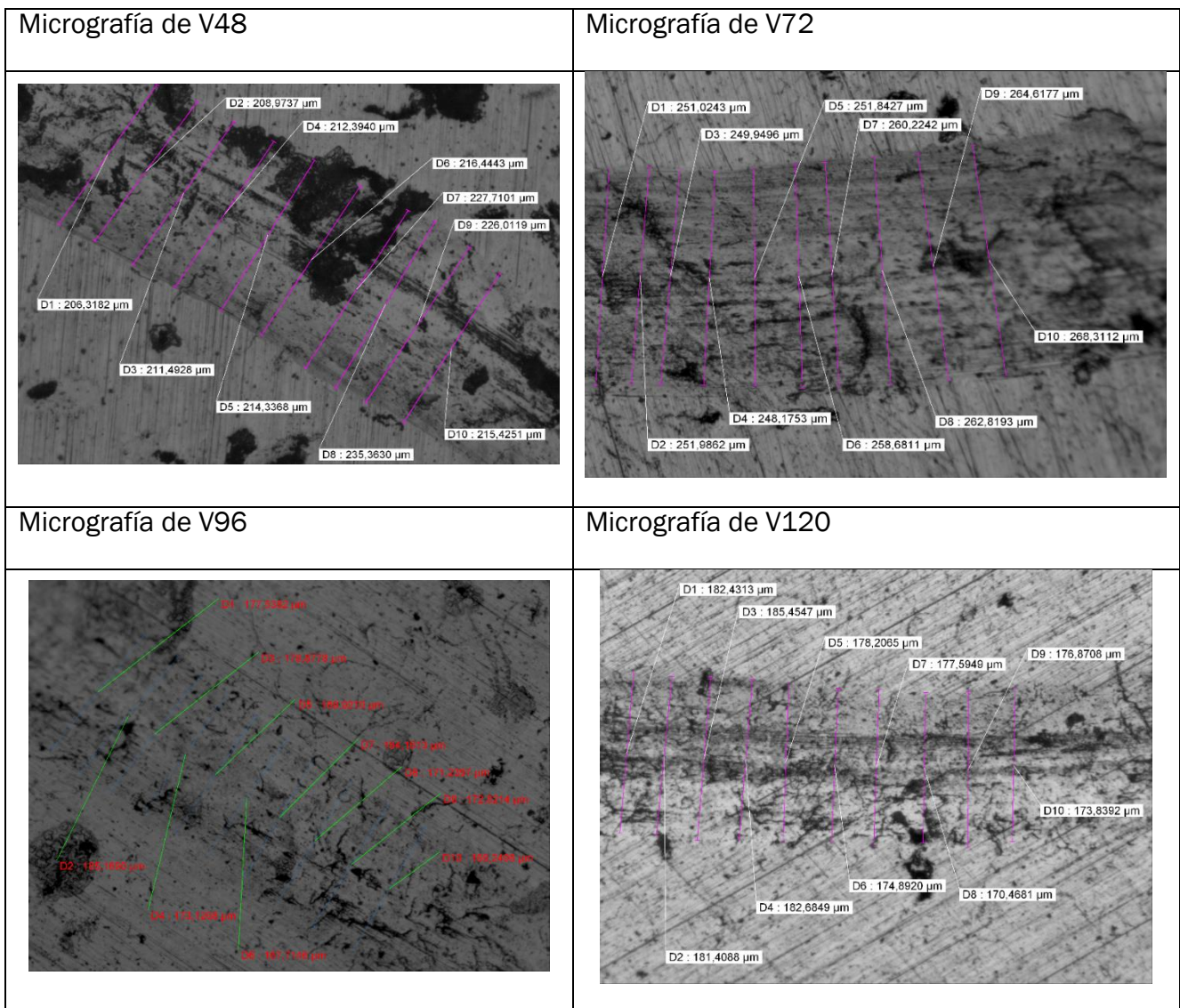


Figura 7.10: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en vacío tras ensayo de tribocorrosión de OCP.

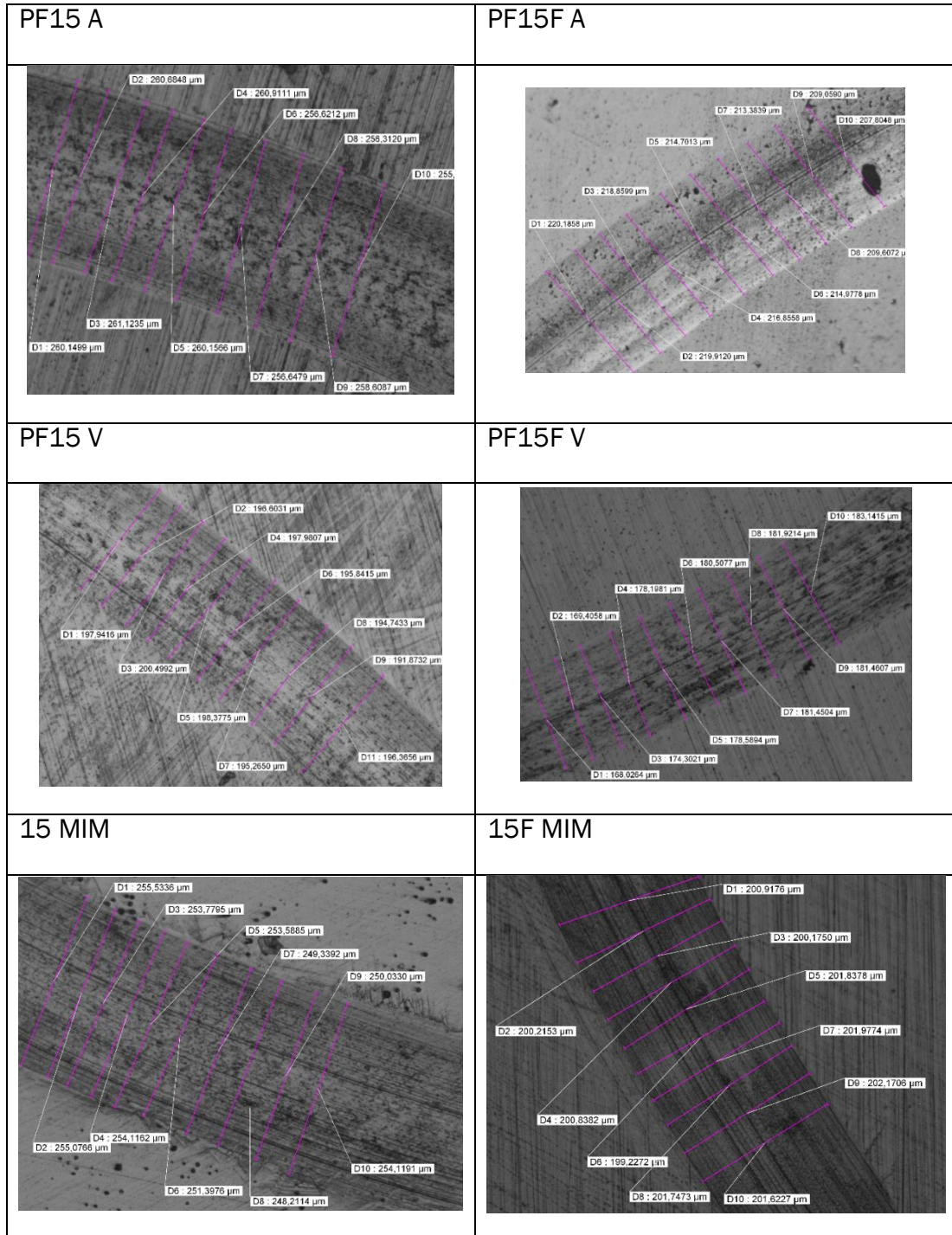


Figura 7.11: Micrografía de las probetas de PM y MIM tras ensayo de tribocorrosión de OCP.

7.4. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica con carga.

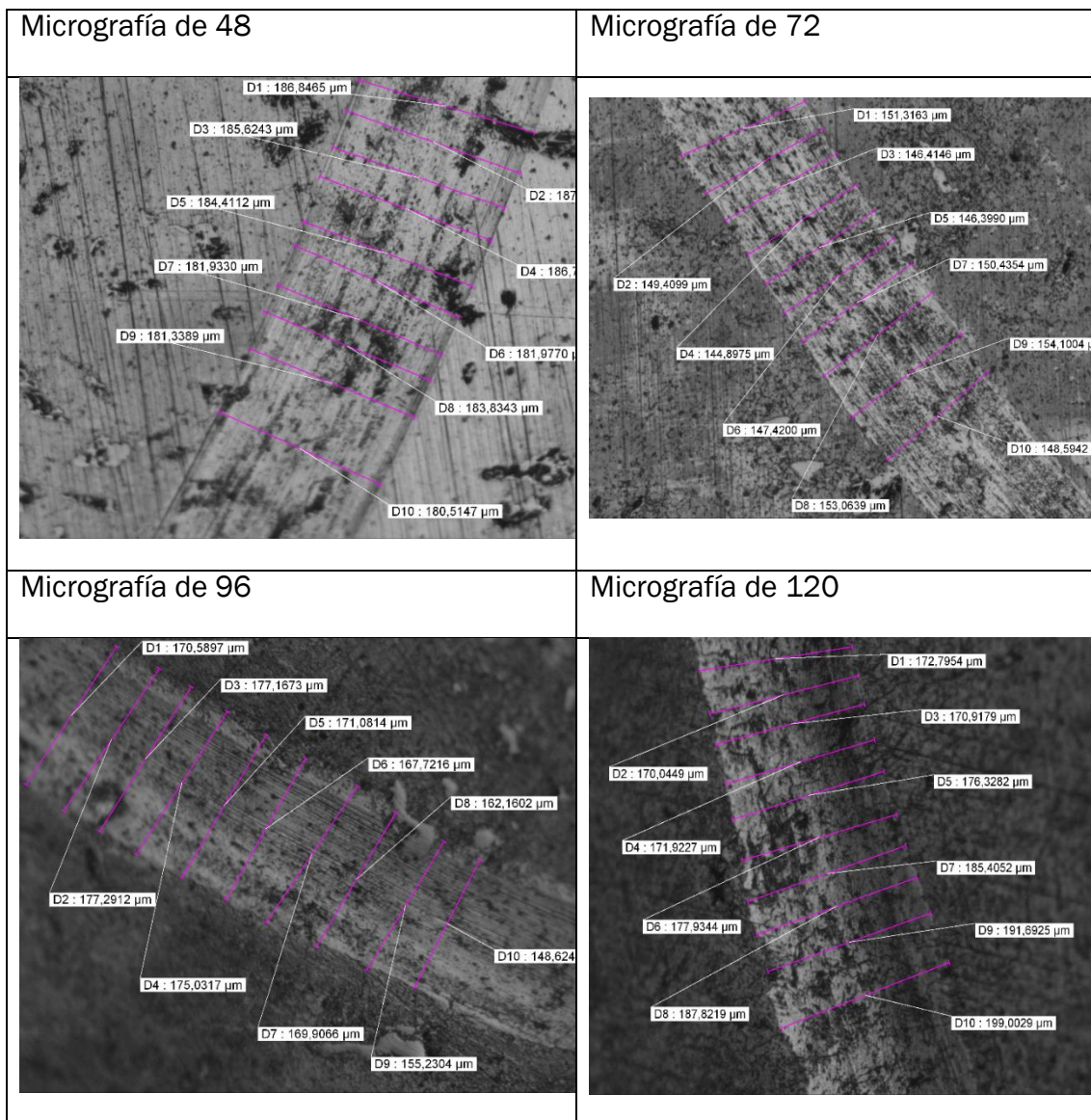


Figura 7.12: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en N_2H_2 tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica con carga.

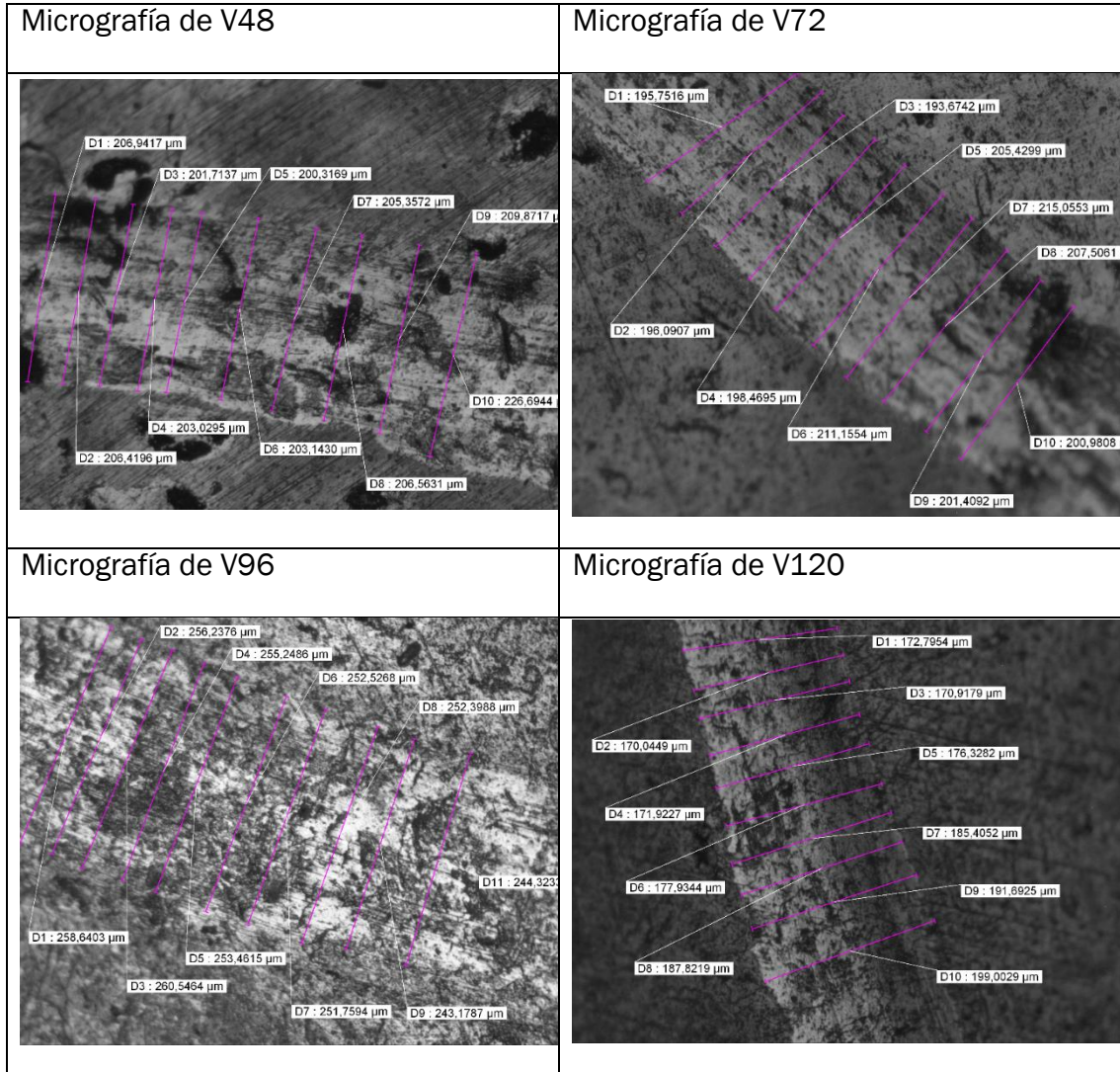


Figura 7.13: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en vacío tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica con carga

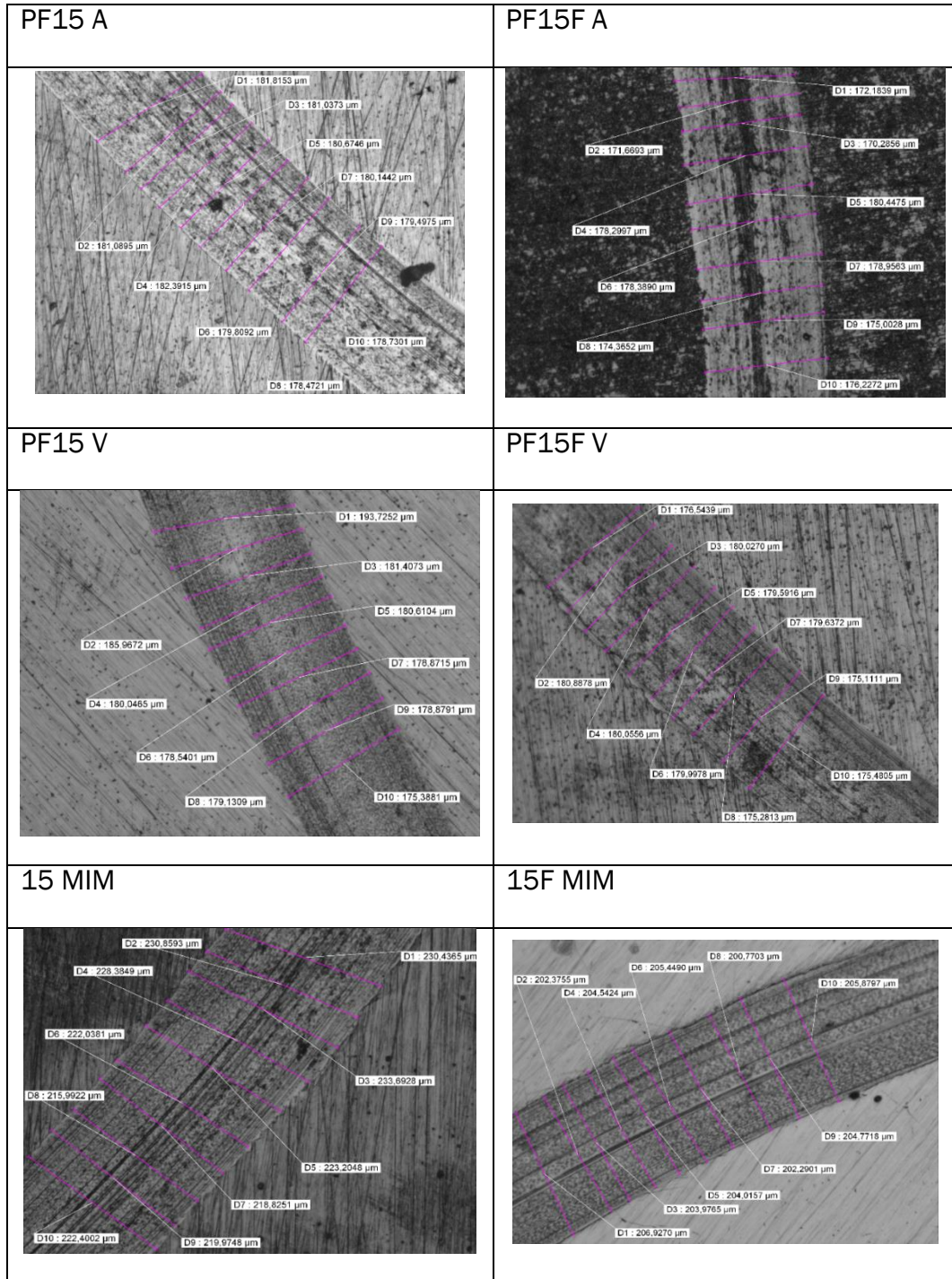


Figura 7.14: Micrografía de las probetas de PM y MIM tras ensayo de tribocorrosión de OCP.



7.5. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante

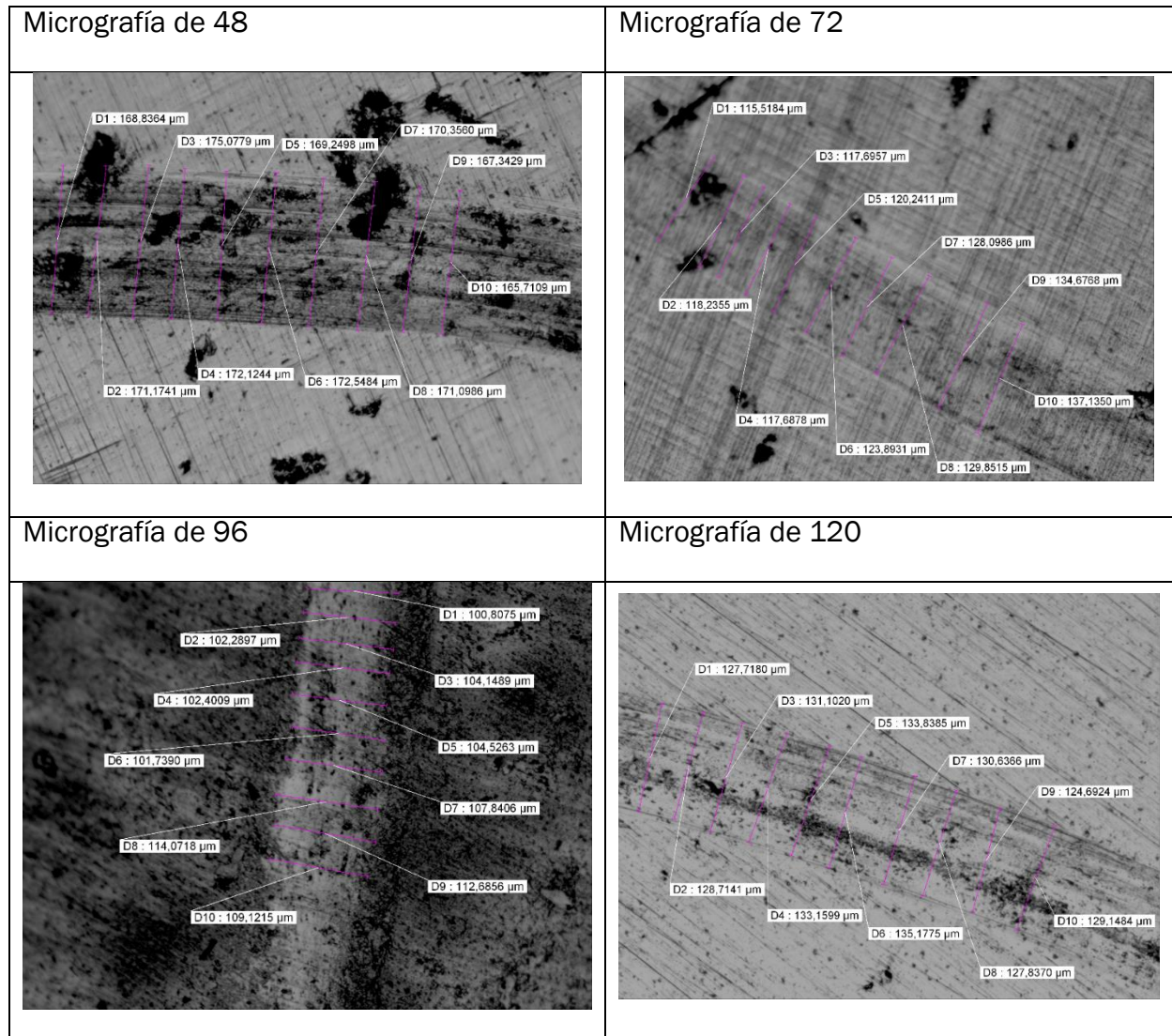


Figura 7.15: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en N_2H_2 tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante.

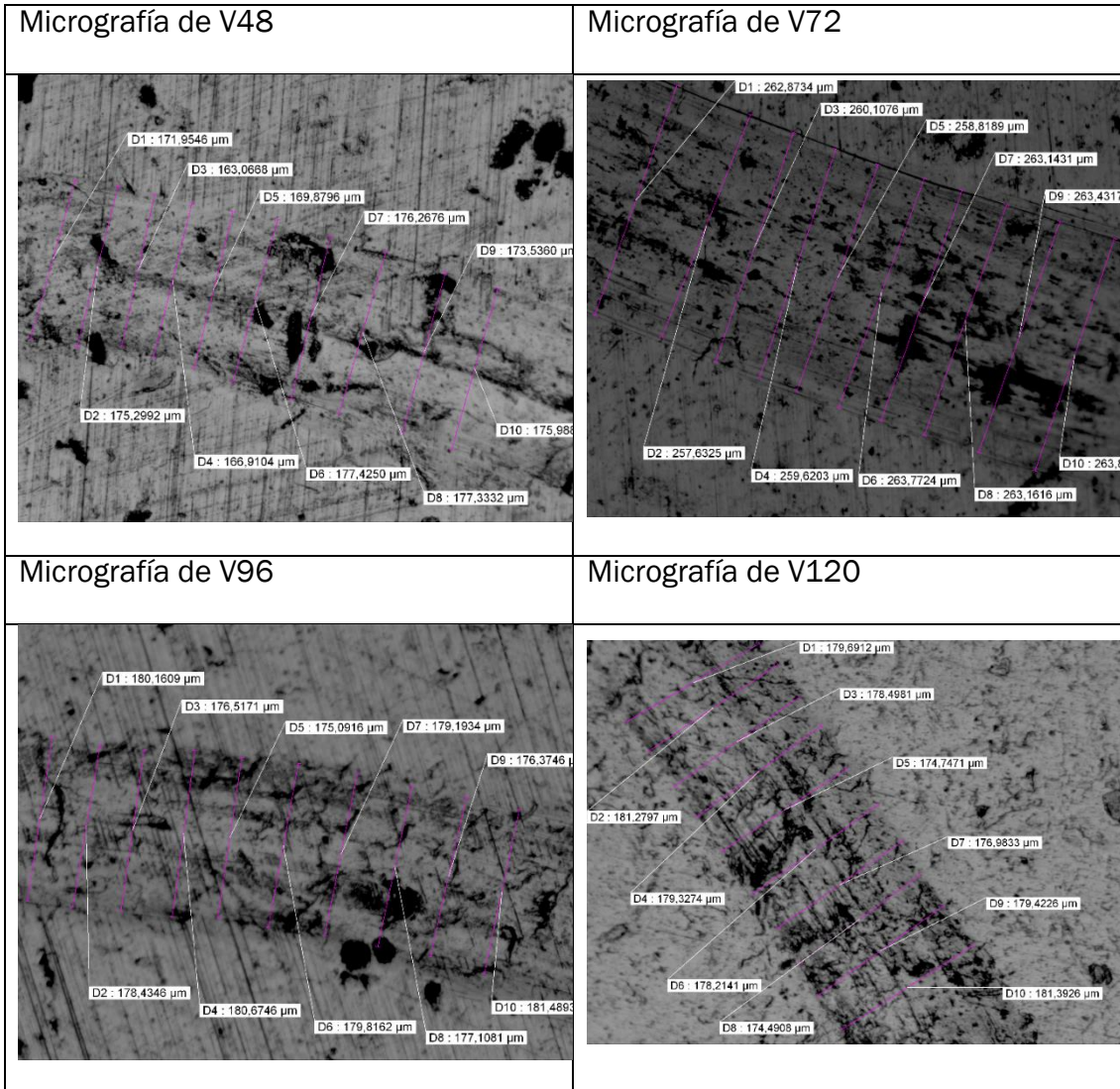


Figura 7.16: Micrografía de las probetas de aleación mecánica sinterizadas en vacío tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante.

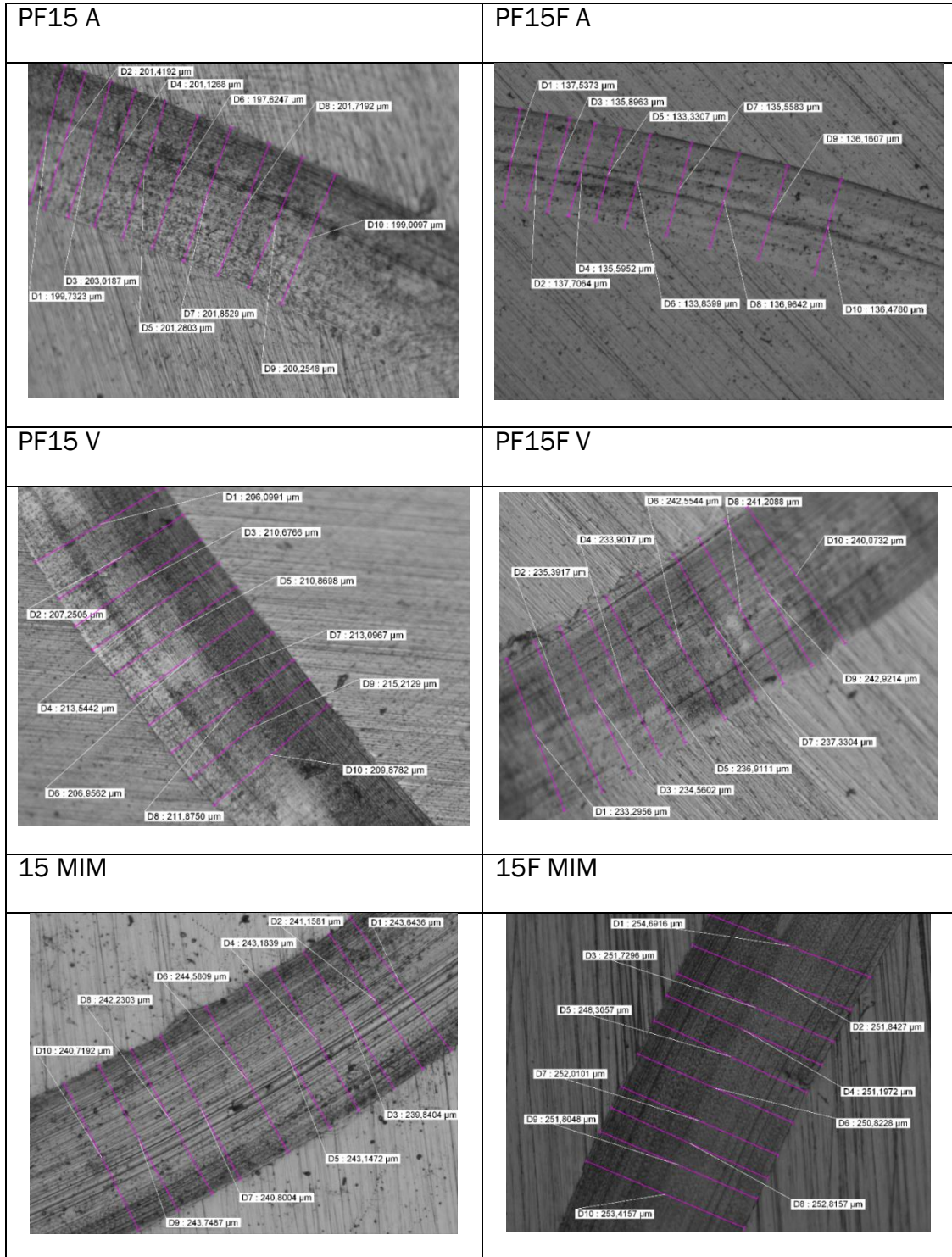


Figura 7.17: Micrografía de las probetas de PM y MIM tras ensayo de tribocorrosión a PC.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F.C. Campbell, “Elements of Metallurgy and Engineering Alloys; Nickel and Cobalt”, ASM International, 2008.
- [2] <http://www.uv.es/~jaguilar/elementos/co.html> [En línea]
- [3] Cobalt Institute, “cobaltinstitute.org” [En línea]
- [4] Universidad de Santiago de Compostela. Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédicas.
- [5] J.R. Davis, “Nickel, Cobalt, and Their Alloys”, ASM International, 2000
- [6] Enrico Mosca. “Powder Metallurgy. Criteria for Desing and Inspection”. AMMA-Mechanical, Metallurgical and Allied Manufacturers Association. Turin, Italy. 1984.
- [7] S.R. Schmidt, Manufactura, ingeniería y tecnología, Pearson Education, 2002.
- [8] E.M. Ru/Z' Navas, CE. Da CJSTA, F. Velasco López y J.M. Torralba Castelló, “Aleación mecánica: Método de obtención de polvos metálicos y de materiales compuestos” Rev. Metal Madrid 36 (2000) 279-286.
- [9] C. Suryanarayana, “mechanical alloying and milling” Pergamon, Progress in Material Science 46, 1-184, 2001.
- [10] D. Borkosky,” Tecnologías y Procesos de producción. Metalurgia de polvos”, Universidad Nacional de Tucumán, 2014.
- [11] A. Ahufinger Muñoz, Trabajo fin de carrera: “Aleaciones base cobalto obtenidas por pulvimetalurgia para su uso como biomateriales”, noviembre 2015
- [12] G 99-95a Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.
- [13] “ASTM G5 – 94” Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements 2004.
- [14] F. Martín n, C. García, Y. Blanco. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance sliding wear of a powder metallurgy austenitic stainless Steel. Editorial: Elsevier 2015.
- [15] Sintered ferrous materials, carburized or carbonitrided – Determination and verification of case-hardening depth by a micro-hardness test.



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
TRABAJO DE FIN DE GRADO