



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Comportamiento tribológico de aleaciones Cobalto-
Cromo para su uso como biomateriales.**

Autor:

Baraja Gómez, Sergio

Tutoras:

**García Cabezón, Cristina
Blanco Val, Yolanda**

Valladolid, Julio 2015.





Resumen

Debido a las condiciones restrictivas exigidas por el cuerpo humano, los materiales utilizados como implantes necesitan biocompatibilidad, es decir, materiales que produzcan un grado mínimo de rechazo en el cuerpo humano a la vez que un buen comportamiento mecánico, tribológico y frente a la corrosión.

En el presente proyecto se ha estudiado un tipo de material que cumple estos requisitos, las aleaciones de Cobalto-Cromo. Las muestras han sido obtenidas por dos métodos de procesado: moldeo por inyección de metales (MIM) y por pulvimetalurgia convencional (PM). Las primeras presentan densificación casi total mientras que las segundas presentan un cierto grado de porosidad que puede ser beneficioso para la fabricación de prótesis al favorecer el crecimiento de tejidos.

Para analizar el comportamiento en servicio que dicho material puede tener una vez implantado en el organismo, se han realizado diferentes ensayos y análisis para su posterior valoración. Estos han sido: análisis microestructural, análisis de porosidad, ensayos de microdureza y macrodureza y ensayos tribológicos, tales como ensayos de desgaste seco, ensayos de desgaste lubricado y finalmente ensayos de tribocorrosión.

Palabras clave

Biomateriales

Pulvimetalurgia

Cobalto

Desgaste

Comportamiento tribológico





ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	7
1.1. Enunciado del proyecto	7
1.2. Objetivos	7
2. MATERIALES	9
2.1. Biomateriales.....	9
2.1.1. Introducción	9
2.1.2. Principales metales para implantes	11
2.1.3. Los materiales porosos como biomaterial	17
2.2. Pulvimetalurgia.....	19
2.2.1. Aplicaciones de la pulvimetalurgia	20
2.2.2. Obtención de los polvos.	20
2.2.3. Caracterización de los polvos.	21
2.2.4. Prensado convencional y sinterizado.....	22
2.2.5. Alternativas de prensado y técnicas de sinterizado.....	25
2.3. Resistencia al desgaste	28
2.3.1. Lubricación	31
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	32
3.1. Conformado de probetas	32
3.1.1. Presinterizado.....	32
3.1.2. Compactado	34
3.1.3. Sinterizado.....	35
3.1.4. Empastillado, desbaste y limpieza	35
3.2. Caracterización del material	36
3.3. Caracterización mecánica	38
3.3.1. Ensayo de microdureza.....	40
3.3.2. Ensayo de macrodureza.....	41
3.4. Caracterización tribológica	42
3.4.1. Desgaste seco	42
3.4.2. Desgaste lubricado	45
3.4.3. Tribocorrosión	46
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS	51
4.1. Caracterización del material	51



4.1.1.	Densidad.....	51
4.1.2.	Porosidad superficial	52
4.1.3.	Microscopía óptica	55
4.1.4.	Caracterización por DRX	59
4.2.	Caracterización mecánica	63
4.2.1.	Ensayo de microdureza.....	63
4.2.2.	Ensayo de macrodureza.....	67
4.3.	Caracterización tribológica	70
4.3.1.	Desgaste seco	70
4.3.2.	Desgaste lubricado	86
4.3.3.	Tribocorrosión	97
5.	CONCLUSIONES	102
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	104



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Enunciado del proyecto

Comportamiento tribológico de aleaciones Cobalto-Cromo para su uso como biomateriales.

1.2. Objetivos

El principal objetivo del proyecto es estudiar las propiedades de aleaciones cobalto-cromo-molibdeno, obtenidas mediante procesos PM y procesos MIM para tres tipos de polvos prealeados (PF10, PF15 y PF15F), los cuales se diferencian en el tamaño de las partículas que forman el polvo (PF10 tiene menor tamaño que PF15 y PF15F) y el porcentaje en carbono de los mismos ("F" indica mayor % de Carbono). En el caso de los procesos pulvimetalúrgicos se utilizarán diferentes atmósferas de sinterización y medios de enfriamiento. Estas aleaciones destacan principalmente por su buen comportamiento frente a la corrosión y al desgaste, propiedades que trataremos de evaluar.

El desarrollo del proyecto consiste en la realización de diferentes análisis y ensayos, concretamente realizaremos análisis microestructural, análisis de porosidad, ensayos de microdureza y macrodureza y ensayos de desgaste seco, desgaste lubricado y de corrosión-desgaste. El objetivo de estos análisis es la selección del tipo de polvo, tipo de procesado y parámetros de conformado que nos permiten conseguir un mejor comportamiento tribológico y tribocorrosivo en medios biológicos.



2. MATERIALES

2.1. Biomateriales

2.1.1. Introducción

Se define como biomaterial a un material diseñado para actuar interfacialmente 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. En ingeniería tisular del hueso, por ejemplo si el andamiaje es polimérico necesita ser biodegradable, para que las células, al generar su propia matriz extracelular reemplacen a ese material por un nuevo tejido óseo neo formado sobre dicha matriz.

Generalmente los requisitos de los biomateriales pueden ser agrupados en 4 amplias categorías: Biocompatible, Esterilizable, Funcional y Manufacturable.

- Biocompatibilidad.

Se han considerado 3 definiciones de biocompatibilidad, la oficial, la normativa y la práctica.

La **definición oficial** de biocompatibilidad, consensuada en la Conferencia de Chester de la European Society for Biomaterials de 1987, donde se expone que la biocompatibilidad es la capacidad de un material de ser utilizado en una aplicación específica, con una respuesta adecuada del tejido receptor. Esta es una definición amplia, pero que no profundiza sobre cómo se puede medir la biocompatibilidad.

Esta carencia se suple con la **normativa** ISO 10993-1 sobre biocompatibilidad, donde se detallan una serie de ensayos que debe superar un biomaterial para ser considerado biocompatible. La norma es útil sobre todo, para detectar posibles daños

irreversibles sobre los tejidos, o del cuerpo en general, producidos por el uso de una muestra de material ensayado. Estos daños hacen referencia a la posible genotoxicidad, carcinogenicidad, toxicidad sobre el feto en gestación, citotoxicidad, alergias, sensibilización al mismo y efectos de los residuos procedentes de la esterilización. Esta es la definición normativa de biocompatibilidad y su inconveniente radica en el hecho de que no evalúa la respuesta del material, con la forma del implante en la zona de implantación, para la función específica que ha de desempeñar.

No obstante el ensayo de efectos locales después de la implantación, lleva directamente a la **definición práctica**, ya que este ensayo evalúa la “reacción a cuerpo extraño”. Si el material después de aproximadamente un mes de implantación, queda envuelto en una capa de tejido fino, blando (fibroso o cartilaginoso) avascular y si esta reacción es poco agresiva, un cirujano de forma práctica considerara que el material es biocompatible. De acuerdo con esta propiedad, en la práctica clínica, se intentará buscar una aplicación terapéutica adecuada para el material.

Por lo tanto un biomaterial no debe perturbar o inducir reacciones de rechazo por parte del huésped y debería promover armonía y buena integración tejido-implante. Un estallido inicial de la respuesta inflamatoria es esperado y en ocasiones es considerado esencial en los procesos de curación, sin embargo un proceso inflamatorio prolongado no es deseable y puede inducir a necrosis tisular o incompatibilidad. Al mismo tiempo no debe inducir citotoxicidad, ni carcinogénesis en el huésped.

- 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.

Clasificación de los biomateriales

Según su origen:

- Materiales biológicos:
 - Tejidos blandos (Piel, tendón, pericardio)
 - Tejidos duros (hueso, dentina)
- Materiales sintéticos:
 - Polímeros (polimetilmetacrilato, PEEK)
 - Metales (Acero, Ti, Ti-aleaciones, Cr-Co)
 - Cerámicas (Alúmina, hidroxiapatita, fosfato tricalcico)
 - Materiales compuestos (Composites)

Según su respuesta biológica

- Biotolerados: Son encapsulados por una capa de tejido conjuntivo fibroso (PMMA, acero inoxidable, Cr-Co)
- Bioinertes: La superficie del material, es recubierta por una capa de óxido estable, presenta contacto directo con el hueso, y no se produce inhibición de la osteogénesis (Ti, Ti-aleaciones, alúmina, circonia)
- Bioactivos: Producen un enlace químico directo con el hueso circundante (fosfato cálcico, hidroxiapatita, biovidrios), gracias a su capacidad para fijar proteínas inductoras en su superficie. [1]

2.1.2. Principales metales para implantes

En nuestros tiempos, las operaciones para implantar articulaciones de cadera y rodilla artificiales son bastante comunes. Sin embargo, existen fallas de índole metalúrgica que obligan a realizar nuevas operaciones que afectan la calidad de vida de los pacientes reoperados. Este aspecto ha impulsado el desarrollo continuo de nuevas aleaciones bioimplantables que en el medio biológico deben conjugar: la resistencia a la corrosión, la ausencia de efectos tóxicos, alergénicos o cancerígenos y propiedades mecánicas compatibles con su función con el cuerpo humano.

A continuación hablaremos un poco de los materiales más desarrollados para los anteriores propósitos.

Titanio

El titanio fue descubierto en 1791 por William Gregor, cuando estudiaba un metal gris plata que había encontrado. Poco después en 1795 un químico austriaco Martin Kalprotz le dio el nombre de titanio.

El titanio es un metal que, como el aluminio y el acero inoxidable, se pasiva y resiste la corrosión ambiental. La resistencia a la corrosión del titanio es notable en

medios que contengan niveles elevados de cloruros. Además, el titanio tiene una densidad de $4,5 \text{ kg/m}^3$ y un módulo de elasticidad de $11 \cdot 10^3 \text{ kg/mm}^2$. La resistencia a la tracción del titanio varía con el contenido de impurezas (nitrógeno, oxígeno, carbono) en posición intersticial, variando este entre $10,5 \text{ kg/mm}^2$ y 50 kg/mm^2 . Estos mismos elementos modifican la ductilidad del titanio. Las aleaciones base titanio comercialmente disponibles poseen una resistencia a la tracción hasta de 105 kg/mm^2 .

Las dos características más importantes del titanio son, por lo tanto, su resistencia a la corrosión y su resistencia mecánica elevada. Por aleación con otros elementos se modifica su diagrama de equilibrio y aumenta su resistencia mecánica pero disminuye su resistencia a la corrosión.

Aleaciones

El titanio se puede alea con carbono, oxígeno y nitrógeno, cuyos átomos son lo suficientemente pequeños para situarse en los intersticios de su retículo, y con los metales cuyos tamaños atómicos son comparables al suyo pueden sustituirse unos átomos por otros en el retículo, modificando las propiedades. Los elementos de aleación del tipo sustitucional utilizados para producir aleaciones se pueden dividir en cuatro clases:

- a) Los que son completamente solubles en titanio alfa y beta, de los cuales el caso más importante es el circonio.
- b) Los que son solubles en todas las proporciones en la forma beta, pero tienen una limitada solubilidad en la alfa: así se comportan el molibdeno y el niobio.
- c) Los que poseen una limitada solubilidad en la beta y la alfa, si bien es mayor en la beta: como por ejemplo el cromo, el hierro, el manganeso y el vanadio.
- d) Los que tienen una limitada solubilidad en las fases beta y alfa, pero es mayor en la alfa: caso notable es el del aluminio. [2]

Aplicaciones

La principal aplicación del titanio es, por su baja densidad, en aeronáutica y en automoción, donde además, el metal ha de tener elevada resistencia a la corrosión en medios donde hay cloruros.

En la industria galvánica, los soportes y bastidores para anodizado hechos de titanio, ofrecen importantes ventajas técnicas y económicas sobre los fabricados con otros materiales. Cuando la corriente ha pasado, se forma inmediatamente una película anódica aislante en la superficie del titanio, dando al metal una protección anódica.

En implantología dental, generalmente se utilizan como biomateriales los aloplásticos, metal o cerámica. El más empleado por sus características de compatibilidad biológica es el titanio, cuya superficie debe mantenerse estéril y libre de otros contaminantes químicos y biológicos. Todos estos implantes comenzaron presentando una superficie de titanio puro mecanizada (lisa) y sin tratamiento de superficie, que han ido evolucionando hasta conseguir mejores propiedades osteoconductoras y mayor superficie microscópica para favorecer la osteointegración.

El titanio utilizado en implantes dentales es el puro (99% de titanio), en contraposición a una de las aleaciones de titanio, Ti6Al4V (aleación de titanio con 6% de aluminio y 4% de vanadio), que si bien posee excelentes propiedades, resulta más costosa y presenta una menor adhesión celular a su superficie durante el proceso de osteointegración.

Los implantes se fabrican por torneado o maquinado, situación en la que adquiere relevancia su diseño geométrico. Una vez conformados en sus distintos tamaños, se acondiciona su superficie de manera de obtener distintas rugosidades o distintos tipos de lisura superficial. Existen técnicas de acondicionamiento con ácidos fuertes, arenado o tratamientos térmicos (spray plasmático). La pulverización con plasma de titanio consigue una superficie rugosa y aumenta seis veces por término medio la superficie de contacto. Además, proporciona mayor adherencia de fibrina y favorece el depósito y organización del coágulo de sangre con una mayor y más rápida aposición del hueso. Algunas marcas comerciales recubren partes de sus implantes con formas de fosfato de calcio, con el objeto de lograr una más rápida osteointegración.

Este grupo de metales es especialmente atractivo para fabricar dispositivos implantables, debido a su biocompatibilidad superior y su resistencia a la corrosión por autopasivación. El titanio y sus aleaciones tienen aproximadamente la mitad de la rigidez del Co-Cr y el acero inoxidable, y son cinco veces más rígidos que el hueso cortical. Como el módulo del titanio está más próximo al del hueso cortical, se ha demostrado que, empleando placas de titanio, se produce menos protección por esfuerzo en el hueso cortical y, finalmente, menos reabsorción/remodelación ósea por debajo de la placa de fijación.

El titanio comercialmente puro, o ASTM F-67, puede ser sinterizado y aplicado de este modo como una capa porosa en componentes articulares totales no cementados. La aleación de Ti6Al4V, a pesar de su alta relación esfuerzo-peso y su ductilidad, se raya con facilidad. En consecuencia, el recubrimiento poroso realizado con esta aleación de titanio no puede ser aplicado en forma extensa, sin disminuir significativamente el esfuerzo por la fatiga de todo el implante.

Otra observación bien comprobada de las aleaciones de titanio son sus malas características de desgaste cuando se articula con polietileno de peso molecular ultra

alto (PEPMUA). La escasa resistencia al deslizamiento del material lleva al desgaste por adhesión, puliendo la superficie de titanio y alterando la capa de autopasivación. Finalmente, el desgaste por tercer cuerpo acelera el proceso. Para contrarrestar el desgaste, los fabricantes han intentado usar los procesos de implantación de nitruro para crear una superficie metálica más dura y lisa, que en teoría, puede resistir mejor el desgaste y la corrosión. El uso clínico de estas superficies ha sido, en gran medida, abandonado. [2][3][4]

Acero inoxidable

Los aceros inoxidables son aleaciones de base hierro que presenta una cantidad mínima de Cromo del 10,5% en masa (según la norma europea EN 10088-1) y cantidades variables de níquel y carbono. Además se caracterizan por su resistencia a la temperatura y a la oxidación. La disminución del cromo le suele provocar la formación de carburos de cromo en los bordes de grano, especialmente a temperaturas elevadas. Por ello, un procedimiento para prevenirla es mantener el contenido de carbono lo más bajo posible, usualmente inferior a un 0,10%. Otro método es bloquear el carbono con pequeñas cantidades de elementos estabilizadores, tales como titanio o niobio, aleantes dotados de mayor afinidad para formar carburos. Enfriando estos metales rápidamente desde la zona de los 480°C a los 820°C se retrasa asimismo la formación de carburo.

Existen tres grupos principales de aceros inoxidables:

- Martensíticos.

Los aceros inoxidables martensíticos son aceros que contienen entre el 12 y el 17% de cromo y entre el 0,1 y el 0,5% de carbono. Templados pueden adquirir una gran dureza. Tienen una estructura tetragonal debido al enfriamiento rápido de la estructura austenítica. Su resistencia a la corrosión es relativamente pobre en comparación con los aceros inoxidables austenítico y ferrítico. Esto es debido a la presencia de carburos de cromo $Cr_{23}C_6$ producido por el revenido. Los carburos no favorecen la resistencia a la corrosión y disminuyen su tenacidad. Es por esto que no son los aceros recomendables para uso como biomaterial.

- Ferríticos

Los aceros inoxidables ferríticos contienen entre el 16 y el 30% de cromo. Tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo a temperatura ambiente que se ve favorecida por los elementos alfégenos (cromo, silicio, molibdeno, niobio). Estos aceros no tienen un punto de transformación y por consiguiente, no se endurecen por temple o alcanzan una dureza poco elevada. Además son sensibles al crecimiento de grano por calentamiento a alta temperatura, lo que da una cierta fragilidad.

- Austeníticos

Los aceros inoxidable austeníticos son aleaciones Hierro-Cromo-Níquel. La adición a estas aleaciones de una cantidad suficiente de Níquel lleva a aceros inoxidable que conservan a temperatura ambiente la estructura gamma de la austenita. De hecho, el níquel es un elemento estabilizador de la austenita, que presenta una estructura cúbica centrada en las caras y que da una gran ductilidad y tenacidad al material. No obstante, muchos de estos son sensibles a la corrosión intergranular cuando no han recibido un tratamiento térmico. [5]

Aplicaciones

Entre los muchos subtipos, las aleaciones usadas para fabricar implantes son de grado 316 y 316L (ASTM F-55-56). Este último es el que se utiliza con más frecuencia, y está formado por entre un 60 y un 70% de hierro, de 16 a 20% de cromo, de 8 a 17% de níquel, de 2 a 4% de molibdeno, menos de 0,03% de carbono y un pequeño porcentaje de manganeso y silicio. El acero inoxidable, en general, es vulnerable a procesos, como corrosión por esfuerzo y en fisuras, lo que convierte a los implantes fabricados en acero inoxidable en dispositivos para fijación de fracturas más o menos temporales. Con todo, el cromo y el níquel fortalecen la capa de pasivación y el molibdeno es resistente a la corrosión punteada. Asimismo, al limitar la cantidad de carbono, como en el tipo 316L, se evita la precipitación del cromo y, por lo tanto, se compromete mínimamente la capa protectora.

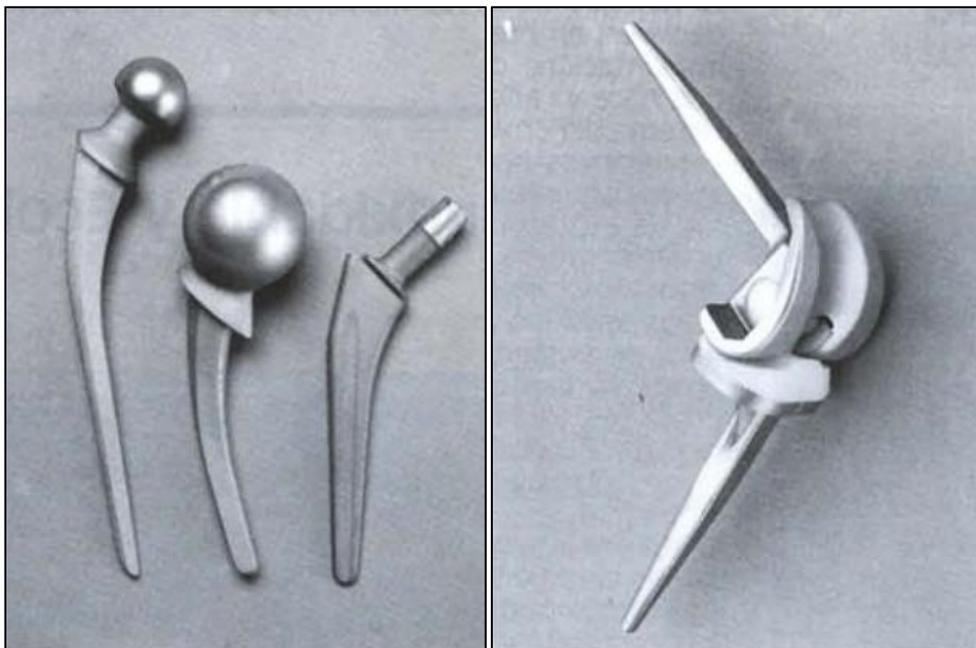


Figura 2.1: Tallos femorales y prótesis de rodilla

Este material se emplea principalmente en la fabricación de dispositivos para fijación de fracturas, como placas y tornillos, aunque ciertas aleaciones forjadas

pueden usarse en componentes para reemplazos articulares totales (*Fig.2.1*). Para evitar una corrosión destructiva, los componentes de acero inoxidable no deben estar cerca de implantes realizados en Co-Cr. [5]

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 pardo-rojizo, 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.

El cobalto es, al igual que el hierro y titanio, un metal alotrópico, que transforma a los 467°C de una estructura hexagonal densa a una cúbica centrada en las caras (CCC). El metal tiene un punto de fusión de 1493°C, manteniendo sus propiedades magnéticas hasta los 1115°C

Aleaciones

Se comenzaron a usar en 1915, y tienen los siguientes márgenes de composición: de 38 a 53% de cobalto, de 30 a 33% de cromo y de 10 a 20% de tungsteno. Por su gran dureza tienen buena resistencia al desgaste y pueden mantener esa dureza a temperaturas elevadas. No son tan tenaces como los aceros rápidos, y son sensibles a las fuerzas de impacto.

Las aleaciones de Co-Cr-Mo-C, producidas por colada y sometidas a procesos de forja y laminación, son frecuentemente destinadas a implantes quirúrgicos: articulaciones de cadera, rodilla, codo o prótesis odontológicas. Estas son preferidas respecto a las aleaciones base Ni-Cr pues ofrecen prestaciones mejoradas, vidas útiles más prolongadas y una biocompatibilidad aceptable. Además, la otra familia de aleaciones implantables, base Ti-Al-V presentan una deficiente resistencia al desgaste y a la fatiga.

Aplicaciones

Un tipo de implante de Co-Cr, ASTM F-75, está formado por 60% de cobalto, de 27 a 30% de cromo, de 5 a 7% de molibdeno, 2,5% de níquel y menos de 0,35% de carbono. Esta aleación, también llamada Vitallium, fue usada originalmente como aleación de fundición, pero su carácter frágil generó defectos de fundición considerables. Por lo tanto, a pesar de su resistencia inherente, F-75 no puede

soportar las cargas cíclicas con esfuerzos intensos transmitidas sobre un implante femoral de fundición. Sin embargo, mediante el forjado o el prensado isostático en caliente, el menor volumen defectos/porosidades y las partículas de menor tamaño, lograron un aumento del 80% en la resistencia a la deformación. Esto cambió las propiedades mecánicas de la aleación y, junto con su elevada resistencia al desgaste y a la corrosión y su biocompatibilidad, se convirtió en una aleación mucho más adecuada para soportar cargas y aplicaciones articulares. Este material tiene una capacidad para resistir la corrosión y la fatiga, superada sólo por el titanio. Una gran proporción de implantes de cabezas femorales están fabricadas en Co-Cr.

Otro tipo de aplicación de las aleaciones de cobalto es el spray térmico y nitrurado iónico. Una aleación de Co-Cr-Mo-Si-C es atomizada y proyectada simultáneamente en sucesivas capas sobre sustratos metálicos en un proceso similar al rociado térmico. La aleación, obtenida por fundición y colada en atmósfera de argón, es refundida por medio de la descarga de un plasma de 9 KVA mientras gira a velocidades de 360 revoluciones por segundo. La intensa aceleración de la aleación líquida permite la formación de gotas de 20 a 200 μm de diámetro. Estas son interceptadas por blancos de acero sobre los que se logra la deposición de sucesivas capas de material que solidifican rápidamente. El resultado de este procesado es una microestructura más refinada que la colada, consistente en una fina distribución de carburos en una matriz de cobalto. A fin de lograr el endurecimiento superficial, se nitruró iónicamente el material, mejorando su comportamiento al desgaste. [3] [6] [18]

2.1.3. Los materiales porosos como biomaterial

A pesar del gran desarrollo alcanzado en biomateriales ortopédicos, la fijación de los implantes al hueso del paciente sigue siendo un problema. El cambio del módulo de Young entre de los biomateriales y los huesos próximos ha sido identificado como una de las principales razones de la separación del implante después de que el hueso haya soportado esfuerzos. Sin embargo, el material del implante debe ser lo suficientemente resistente y duradero para soportar las cargas fisiológicas que tienen lugar durante los años. Es por ello que nace la necesidad de investigar en un balance adecuado entre fuerza y resistencia para ajustarse mejor al comportamiento del hueso.

Lo que se ha propuesto para alcanzar esto ha sido el desarrollo de materiales que muestran una superficie porosa considerable. La fabricación de materiales porosos está siendo investigada desde 1943, cuando B. Sosnik consiguió introducir poros en aluminio añadiendo mercurio a la masa de aluminio fundido. En aplicaciones biomédicas, el uso de materiales porosos fue investigado más tarde, y el trabajo de Weber y White de 1972 es uno de los primeros en mencionar el uso de metales

porosos para la osteointegración. Numerosas investigaciones de los metales porosos se iniciaron en 1970, e implicaban cerámicas porosas, polímeros y metales, los cuales mostraban en estudios con animales que eran potenciales candidatos para implantes porosos y que permitirían el crecimiento del hueso a través de ellos, consiguiendo un mejor acoplamiento. Aunque las cerámicas poseen una excelente resistencia a la corrosión, la opinión general es que las estructuras cerámicas porosas, tal como son hoy día, no pueden ser utilizadas como implantes que soporten cargas, debido a su fragilidad. Del mismo modo, los polímeros porosos no pueden soportar las fuerzas presentes en la cirugía de remplazo de articulaciones. Esto guió a los investigadores a centrarse en metales porosos, basados en materiales metálicos ortopédicos, como consecuencia de su mayor resistencia a la rotura y a la fatiga, las cuales son requeridas en aplicaciones que implican cargas.

Los estudios clínicos de los últimos 30 años tienen el uso de este material como fin, y muchos investigadores han estudiado los aspectos fundamentales en la interacción entre metales porosos y tejidos duros. Los metales porosos en los implantes artroplásticos cada vez son más investigados, ya que son adecuados como método de reducir los cambios en la resistencia y para conseguir una fijación estable de larga duración mediante el crecimiento del hueso dentro del implante.

En las últimas tres décadas, han sido iniciados estudios tribológicos del reemplazamiento total de la cadera. A pesar de las interesantes soluciones, especialmente en el área de nuevos materiales para implantes así como técnicas de tratamiento de las superficies, la limitación de la durabilidad de las prótesis todavía causa muchos problemas. Los análisis de las observaciones a largo plazo indican que una de las principales razones del fallo de las artroplastias es el desgaste y la posterior liberación aséptica de componentes acetabulares (parte de la cadera). Una gran parte de las investigaciones de implantes se ha concentrado en mejorar las propiedades tribológicas de componentes metálicos, principalmente utilizando métodos de ingeniería superficial, como por ejemplo: implantación de iones y recubrimientos resistentes a desgaste. Sin embargo, varias investigaciones han notificado del peligro del desgaste de las capas duras y por lo tanto la intensificación del desgaste abrasivo. Los elementos de las articulaciones artificiales trabajan bajo condiciones duras debido a cargas variables y la velocidad de deslizamiento. Es por ello que el estado más difícil de lubricación está determinado por la posición estática. Por lo tanto, es importante administrar una película de líquido entre las superficies de contacto. Este análisis de la lubricación natural en las articulaciones considera el flujo forzado de líquido sinovial de los poros de los cartílagos hasta la cavidad articular.

En trabajos se ha demostrado que el uso de materiales porosos cambia ligeramente los mecanismos de fricción y desgaste y también causan la disminución de la resistencia al movimiento y la disminución de desgaste. No obstante, las

propiedades mecánicas están estrechamente ligadas a la porosidad del material. La producción de implantes porosos con las apropiadas características mecánicas es actualmente un tema importante en las investigaciones de biomateriales, ya que se divisan como el mejor sustituto para el hueso.

Muchos autores han contrastado la influencia de la porosidad, en especial, el tamaño, la distribución y la morfología de los poros en el decremento del comportamiento frente a fatiga y esfuerzos.

La alta resistencia a fatiga se atribuye a una baja cantidad de poros. Por otro lado, la conexión entre poros es fundamental desde el punto de vista de una buena permeabilidad y de las propiedades tribológicas. Es por esto que una estructura óptima para estas aplicaciones debería consistir en una capa superficial caracterizada por una buena permeabilidad y una capa interior con buenas propiedades mecánicas.

Es por estas razones que la pulvimetalurgia se considera un método de fabricación de materiales adecuado para estas aplicaciones. [7] [8]

2.2. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia es un procedimiento de conformación metálica, como la forja, la estampación en frío, el moldeo, etc. con el que podemos fabricar piezas con forma neta. Su competidor más directo es el moldeo de precisión o moldeo a la cera perdida. No obstante, la pulvimetalurgia se ha desarrollado recientemente, debido a factores técnicos como la fabricación de piezas de formas complicadas con tolerancias precisas y a factores económicos.

Esta técnica abarca las etapas comprendidas desde la obtención de polvos metálicos hasta las piezas acabadas, es decir, producción de polvos, mezcla, aglomeración, sinterización y acabados.

El procedimiento de fabricación de una pieza pulvimetalúrgica exige la aplicación de una presión perfectamente controlada y, a continuación o simultáneamente, el calentamiento del polvo para formar masas compactas sinterizadas razonablemente fuertes, sin llegar a producir la fusión o, cuando más, la de ciertas partes que están presentes en proporciones relativamente pequeñas.

La pulvimetalurgia como técnica de aplicación industrial aparece, por primera vez, con el científico ruso P. Sobolevsky, cuando en 1827 empleó el método de fabricar monedas prensando, sinterizando y forjando polvos de platino. No obstante, muchos

autores relacionan el principio de la metalurgia de polvos con la fabricación de varillas coherentes de platino, a partir del polvo obtenido por reducción del cloroplatinato amónico, que W. H. Wollaston divulgó en 1829.

El mayor avance de esta tecnología corresponde a la aparición, en 1923, de las aleaciones de carburo de wolframio aglomeradas con cobalto, comercializadas, desde 1930, por Krupp, bajo el nombre de vidia, de gran utilidad como herramientas de corte. El acero sinterizado no aparece hasta 1936, pero enseguida adquiere importancia.

2.2.1. Aplicaciones de la pulvimetalurgia

Las principales líneas de trabajo de la pulvimetalurgia son las siguientes:

- a) Fabricación de piezas de aleaciones base hierro, cobre, níquel, etc., cuyos factores técnicos y económicos aconsejan dicho método para la supresión del mecanizado y aprovechamiento del metal.
- b) Obtención de cojinetes autolubricantes y de filtros resistentes a los golpes y a las variaciones bruscas de temperatura.
- c) Obtención de partes metálicas porosas, en las que se requiere una porosidad controlada, la posibilidad de impregnación de aceite y el empleo de adiciones no metálicas, tales como el grafito.
- d) Producción de carburos duros cementados, carburos de wolframio, molibdeno y tántalo en una matriz de cobalto o níquel, para herramientas cortantes y resistentes al desgaste y para matrices sometidas a servicios duros.
- e) Fabricación de contactos eléctricos, constituidos por una matriz conductora de electricidad y del calor, en la que están embebidas partículas resistentes al desgaste.

2.2.2. Obtención de los polvos.

Los procesos de producción de los polvos metálicos constituyen una etapa de gran importancia que determinará la mayor parte de las características de los componentes finales. La técnica principal de obtención de materia prima para los procesos pulvimetalúrgicos es la atomización, especialmente indicada cuando el punto de fusión de las aleaciones no supera los 1600°C . Para ello se funde el metal en un horno de inducción al vacío y se hace pasar el líquido, a gran velocidad, por una boquilla, bien proyectándolo sobre una superficie en movimiento (atomización centrífuga), bien mezclándolo con un caudal de gas inerte o de agua a presión, que favorece la solidificación de pequeñas gotas.

La velocidad de atomización determinará las dimensiones y la morfología de las partículas obtenidas, de manera que cuanto mayor sea esta velocidad, más fino e

irregular será el polvo. Si se hace pasar un flujo de aire o de agua, el líquido se atomiza en partículas aproximadamente esféricas que solidifican rápidamente. El resultado de los procesos de atomización es un sólido pulverulento de pureza muy elevada.

Cuando el metal presenta temperaturas de fusión muy elevadas, se encarece y dificulta el proceso anterior. En estos casos, los polvos metálicos se pueden obtener por reducción química de algún componente o sal metálica, generalmente con H_2 o CO , o por electrolisis. Los procesos de reducción y de electrolisis son económicamente costosos, pero también proporcionan productos de gran pureza.

2.2.3. Caracterización de los polvos.

La caracterización de los polvos metálicos es muy necesaria, pues el tamaño de las partículas, su distribución, su forma y su capacidad de fluencia (fricción) determinarán su comportamiento durante el llenado de moldes y afectarán a las características de los componentes obtenidos. Para determinar la distribución de partículas por tamaño, el polvo metálico, bajo presión o con aire filtrado, se introduce en un sistema cerrado en el que unos filtros vibradores ayudan a separar la población de polvo por diámetros. Se recogen fracciones con distintos tamaños de diámetro equivalente (determinado por la luz de cada tamiz) y se pueden limitar el diámetro máximo mínimo de partícula deseada, eliminando los tamaños extremos.

La forma de las partículas de polvo se evalúa mediante un parámetro definido como relación de aspecto (RA), que es el valor del cociente entre las dimensiones máximas y mínimas de una partícula, de manera que una esfera poseerá una RA de una unidad, mientras que una partícula filiforme puede llegar a tener una RA de 4. La fricción entre partículas se determina haciendo pasar el polvo a través de una boquilla, de manera que se amontone por gravedad. La medida del ángulo final entre la pendiente del montón y la horizontal es el ángulo de fricción θ (Fig.2.2).

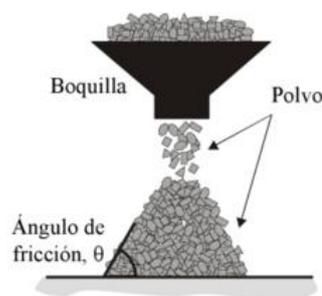


Figura 2.2: Ángulo de fricción

Cuanto menor sea el valor de θ , más fluido será el polvo y mejor se distribuirá en el molde, mientras que ángulos de fricción elevados indican un costoso

deslizamiento de partículas entre ellas (fricción elevada). El ángulo de fricción depende de las características del polvo, de tal forma que:

- Las partículas pequeñas presentan una menor fricción que las partículas de diámetros equivalentes menores.
- Las partículas esféricas ($RA=1$) poseen valores de θ menores que las alargadas ($RA>1$).
- Una población heterogénea, con distintos tamaños de partícula, se repartirá mejor que una distribución homogénea.

Los polvos metálicos suelen mezclarse en tambores a fin de conseguir una distribución homogénea de partículas, evitando que las partículas mayores queden abajo y, por encima, las de menor tamaño. Si se han mezclado distintos tipos de polvo o bien si se han añadido aditivos (lubricantes o aglutinantes), la mezcla permite una correcta homogeneización de la composición deseada. El polvo que proviene de los tambores mezcladores, totalmente homogeneizado, se introduce en un recipiente, que reproduce la forma del componente que se desea elaborar, y se somete a vibración a fin de conseguir una correcta distribución del polvo, maximizando la densidad del empaquetamiento.

En este momento se puede determinar la densidad aparente del polvo, que dependerá en gran medida de sus características. Así, una distribución irregular de partículas favorece una densidad elevada, ya que los huecos son ocupados por partículas más pequeñas. De forma similar, cabe decir que, cuanto mayor sea el valor de RA menor será la densidad, ya que entre partículas de forma irregular se verá más favorecida la existencia de huecos que entre partículas esféricas. [9]

2.2.4. Prensado convencional y sinterizado

Conformado

Una vez completado el molde, la pieza en verde se obtiene por compactación simple, mediante una prensa mecánica o hidráulica, bajo cargas aplicadas que impliquen valores de tensión muy superiores a los de resistencia a fluencia del metal, para asegurar un buen compactado en verde por soldadura parcial en frío. En este momento, las partículas metálicas se mantienen unidas por la deformación plástica y la pieza posee dimensiones próximas a las del componente que se desea obtener, habiéndose reducido notablemente la cantidad de espacios vacíos (*Fig.2.3*). Sin embargo, en estas condiciones de pieza es mucho más débil de lo que se espera para el componente final.

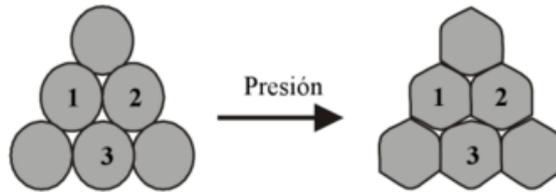


Figura 2.3: Cambio de forma de las partículas después del prensado

Sinterización

Después del prensado, el compactado verde carece de fuerza y resistencia, se desmorona fácilmente al menor esfuerzo. El sinterizado es una operación de tratamiento térmico que se ejecuta sobre el compactado para unir sus partículas metálicas, incrementando de esta manera su fuerza y resistencia. El tratamiento se lleva a cabo generalmente a temperatura entre 0,7 y 0,9 del punto de fusión del metal (en grados K). El término sinterizado en estado sólido o sinterizado en fase sólida se usa algunas veces para este sinterizado convencional debido a que el metal permanece sin fundir a la temperatura del tratamiento.

En opinión de los investigadores, la fuerza básica que mueve el sinterizado es la reducción de la energía superficial. El compactado verde consiste en muchas partículas distintas que tienen su propia superficie, por tanto, la superficie total del área contenida en el compactado es muy alta. Bajo la influencia del calor, el área se reduce por la formación y crecimiento de las uniones entre partículas, esto implica la reducción de la energía superficial. Mientras más fino sea el polvo inicial, más alta será la superficie del área total y más grande la fuerza que mueve al proceso.

El sinterizado implica transporte de masa para crear los cuellos y transformarlos en límites de grano. El principal mecanismo para que esto ocurra es la difusión. Otro posible mecanismo es el flujo plástico. La contracción ocurre durante el sinterizado como resultado de la reducción del tamaño de los poros. Esto depende en gran medida de la densidad del compactado verde, y esta a su vez de la presión durante la compactación. Cuando las condiciones del procesamiento se controlan estrechamente, la contracción generalmente es predecible.

Dado que las aplicaciones de la pulvimetalurgia involucran generalmente producciones medianas o altas, la mayoría de los hornos de sinterizado con dispositivos mecanizados para el traslado de las partes de trabajo durante el proceso. El tratamiento térmico consiste en tres pasos realizados en tres cámaras de hornos continuos.

- 1) Precaentado, en el cual se queman los lubricantes y el aglutinante.
- 2) Sinterizado.
- 3) Enfriado.

En la práctica moderna del sinterizado, se controla la atmósfera del horno. Los propósitos de la atmósfera controlada son:

- 1) Proteger de la oxidación.
- 2) Proporcionar una atmósfera reductora para remover los óxidos existentes.
- 3) Suministrar una atmósfera carburizada.
- 4) Ayudar a la eliminación de los lubricantes y aglutinantes que se usan en el prensado.

Las atmósferas de los hornos de sinterizado comunes son: de gas inerte, basadas en nitrógeno, de amoníaco disociado, de hidrógeno y basadas en gas natural. Las atmósferas al vacío se usan para ciertos metales como los aceros inoxidable y el tungsteno.

Operaciones secundarias

Las funciones de las operaciones secundarias son varias, incluyendo la densificación, el dimensionamiento, la impregnación, la infiltración, el tratamiento térmico y el acabado.

- Densificación y dimensionamiento. Numerosas operaciones secundarias se ejecutan para aumentar la densidad y mejorar la precisión, o para lograr formas adicionales en las partes sinterizadas. El reprensado es una operación de prensado en la cual se aprieta la parte en un dado cerrado para aumentar la densidad y mejorar las propiedades físicas. El dimensionamiento es la compresión de una parte sinterizada para mejorar su precisión dimensional. El acuñado es una operación de prensado sobre una parte sinterizada para imprimir detalles en su superficie. Algunas partes sinterizadas requieren de maquinado posterior. Rara vez se utiliza el maquinado para dimensionar las partes, más bien se usa para crear características geométricas que no se pueden lograr por prensado, como son cuerdas internas o externas, perforaciones laterales y otros detalles.
- Impregnación e infiltración. La porosidad es una característica inherente a la tecnología de metalurgia de polvos. Esta se puede aprovechar para crear productos especiales, llenando el espacio disponible en los poros con aceite, polímeros o metales que tienen un punto de fusión más bajo que la base del metal en polvo.

Impregnación es el término que se usa cuando se introduce aceite u otro fluido dentro de los poros de una parte sinterizada. Los productos más comunes de este proceso son los rodamientos impregnados en aceite. Los engranajes y componentes similares de maquinaria. Los rodamientos autolubricados, fabricados usualmente de bronce o hierro con 10 a 30% de aceite en volumen,

se usan ampliamente en la industria automotriz. Los tratamientos se realizan mediante inmersión de las partes sinterizadas en un baño de aceite caliente. La infiltración es una operación en la cual se llenan los poros de las partes de PM con un metal fundido. El punto de fusión del metal de relleno debe ser menor que el de la parte. El proceso implica calentar el metal de relleno en contacto con el componente sinterizado de manera que la acción de capilaridad haga fluir al relleno dentro de los poros. La estructura resultante es relativamente no porosa y la parte infiltrada tiene una densidad más uniforme, así como una tenacidad y resistencia mejoradas. Una aplicación de este proceso es la infiltración con cobre de las partes de hierro sinterizado.

- Tratamiento térmico y acabado. Los componentes de polvos metálicos pueden tratarse térmicamente y terminarse por la mayoría de las operaciones que se usan en las partes fabricadas por fundición y otros procesos de trabajo de metales. Los mismos tratamientos térmicos se usan para endurecer y hacer más fuertes las partes. Debido a la porosidad de las partes sinterizadas, se debe tener cuidado con algunos de estos tratamientos, por ejemplo, no deben usarse los baños de sales para calentar estas partes. Se pueden aplicar a las partes sinterizadas operaciones de chapeado y recubrimiento con fines de apariencia y resistencia a la corrosión. Se debe tener cuidado para evitar que las soluciones químicas queden atrapadas en los poros, frecuentemente se usan la impregnación y la infiltración para este propósito. Los chapeados comunes para partes sinterizadas incluyen cobre, níquel, cromo, zinc y cadmio.

2.2.5. Alternativas de prensado y técnicas de sinterizado

La secuencia convencional de prensado y sinterizado es la más utilizada en la tecnología de la metalurgia de polvos. Los métodos para procesamientos adicionales se describirán a continuación: métodos de compactación alternativa, compactación combinada y sinterizado y métodos alternativos de sinterizado.

Prensado isostático

Una característica del prensado convencional es que la presión se aplica uniaxialmente. Esto impone limitaciones sobre la geometría de la parte, ya que los polvos metálicos no fluyen fácilmente en dirección perpendicular a la aplicación de la presión. El prensado uniaxial produce también variaciones de densidad en la compactación, después del prensado. En el prensado isostático, la presión se aplica en todas direcciones contra los polvos contenidos en un molde flexible, para lograr la compactación se usa la presión hidráulica. El prensado isostático puede hacerse de dos formas:

- 1) Prensado isostático en frío, es un compactado que se realiza a temperatura ambiente. El molde, hecho de hule u otro material elastómero, se sobredimensiona para compensar la contracción. Se usa

agua o aceite para ejercer la presión hidrostática contra el molde dentro de la cámara. Las ventajas de este prensado incluyen una densidad más uniforme, herramientas menos costosas y mayor aplicación a producciones cortas. Es difícil lograr una buena precisión dimensional en el prensado isostático debido a la flexibilidad del molde. En consecuencia, se requieren operaciones de formado y acabado antes o después del sinterizado, para obtener las dimensiones requeridas.

- 2) Prensado isostático en caliente, se lleva a cabo a alta presión y temperatura, usando como medio de compresión un gas que puede ser argón o helio. El molde que contiene los polvos se hace de lámina de metal para resistir altas temperaturas. Este método realiza en un paso el prensado y la sinterización. A pesar de esta aparente ventaja, es un proceso relativamente costoso y sus aplicaciones parecen concentrarse actualmente en la industria aeroespacial. Las partes de pulvimetalurgia hechas por este prensado se caracterizan por su alta densidad, unión interparticular completa y buena resistencia mecánica.

Moldeo por inyección de polvos

El moldeo por inyección se asocia estrechamente con la industria de los plásticos. Se puede aplicar e mismo proceso básico para formar partes de polvos metálicos o cerámicos, la diferencia es que el polímero inicial contiene una alta proporción de materia particulada, típicamente entre un 50 y un 85% en volumen. En metalurgia de polvos, se usa el término moldeo por inyección metálica, MIM. El proceso más general es el moldeo por inyección de polvos, MIP, que incluye polvos metálicos y cerámicos. En MIM, los pasos son los siguientes: los polvos metálicos se mezclan con un aglomerante apropiado, se forman pelets granulares con la mezcla, los pelets se calientan a la temperatura de moldeo, se inyectan en la cavidad de un molde y la parte se enfría y retira del molde, se procesa la parte para remover el aglomerante mediante varias técnicas térmicas o por solvente, la parte se sinteriza, y por último se ejecutan las operaciones secundarias que se requieran.

El aglomerante actúa como un portador de partículas en el moldeo por inyección de polvos. Sus funciones son aportar características propias de flujo durante el moldeo y sostener los polvos en la forma moldeada hasta el sinterizado. Los cinco tipos básicos de aglomerantes en MIP son:

- 1) Los polímeros termofijos, como fenólicos.
- 2) Los polímeros termoplásticos, como el polietileno.
- 3) El agua.
- 4) Los geles.
- 5) Los materiales inorgánicos.

El moldeo por inyección de polvos es apropiado para formar partes similares a las del moldeo por inyección de plásticos. Su costo no es competitivo para formar partes de simetría axial simple, ya que en estos casos es adecuado el prensado convencional y el sinterizado. El MIP parece más económico para pequeñas partes complejas de alto valor. La contracción que acompaña a la densificación durante el sinterizado limita la precisión dimensional.

Laminado de polvos, extrusión y forjado

La laminación, la extrusión y el forjado son procesos volumétricos característicos del formado de metales. Los describiremos en este contexto de la metalurgia de polvos.

Laminación de polvos. Los polvos pueden comprimirse en una operación de laminado para formar material metálico en tiras. El proceso se dispone comúnmente para operar de manera continua o semicontinua. Los polvos metálicos se compactan entre dos rodillos para formar una tira verde que se alimenta directamente a un horno de sinterizado. Después se enfría, se lamina y se resinteriza.

Extrusión de polvos. La extrusión es un proceso básico de manufactura. En la extrusión de polvos, el polvo inicial puede tener formas diferentes. En el método más popular, los polvos se colocan al vacío en una lata de lámina metálica hermética, se calientan y se extruyen junto con el recipiente. En otra variante, se preforman los tochos por un proceso de prensado convencional y sinterización, y después se extruyen en caliente. Estos métodos alcanzan un alto grado de densificación en los productos de pulvimetalurgia.

Forjado de polvos. El forjado es un proceso importante en el formado de metal. En el forjado de polvos, la parte inicial es una parte de metalurgia de polvos preformada mediante prensado y sinterizado al tamaño apropiado. Las ventajas de este método son:

- 1) La densificación de la parte de pulvimetalurgia.
- 2) El costo de las herramientas es más bajo y se requieren pocos golpes durante la forja, ya que la parte inicial está preformada.
- 3) Poco desperdicio de material.

Sinterizado por chispas. Es una alternativa que combina el prensado y el sinterizado, y supera algunos de los problemas del prensado caliente. El proceso consiste en dos pasos básicos:

- 1) Los polvos o un compactado verde preformado se colocan en un dado
- 2) Los punzones superior e inferior, que también sirven como electrodos, comprimen la parte aplicando una corriente eléctrica de alta energía

que al mismo tiempo quema los contaminantes de la superficie y sinteriza los polvos, y forma una parte densa y sólida en cerca de 15 s.

Sinterizado en fase líquida

El sinterizado convencional es un sinterizado en estado sólido, en el cual el metal se sinteriza a una temperatura por debajo de su punto de fusión. En sistemas que involucran una mezcla de polvos metálicos, donde existe una diferencia de temperatura de fusión entre los dos metales, se usa un tipo alternativo de sinterización, llamado sinterizado en fase líquida.

En este proceso se mezclan los dos polvos iniciales y luego se calientan a una temperatura lo suficientemente alta para fundir el metal de más bajo punto de fusión, pero no el otro. El metal fundido moja perfectamente las partículas sólidas, creando una estructura densa con uniones fuertes entre los metales una vez solidificados. Un calentamiento prolongado puede generar la aleación de los metales por una disolución gradual de las partículas sólidas en el metal líquido o la difusión del metal líquido en el sólido, dependiendo de los metales involucrados. En cualquier caso, el producto resultante está completamente densificado y fuerte. Ejemplos de sistemas que involucran sinterización en fase líquida son: Fe – Cu, W – Cu, Cu – Co. [9] [10]

2.3. Resistencia al desgaste

Todo componente mecánico sometido a un contacto deslizante o rodante está sujeto a algún grado de desgaste. El desgaste de estos componentes puede variar de un desgaste suave que causa un pulimento, a un desgaste severo que causa una remoción de material con un deterioro de apariencia superficial. Un determinado desgaste constituye una falla si este afecta al desempeño satisfactorio del componente.

Una de las ventajas de las piezas obtenidas mediante técnicas pulvimetalurgia es su buen comportamiento frente al desgaste. El desgaste de los elementos de máquinas, elementos metálicos de construcción y otros, depende de las condiciones de fricción y las propiedades del material y la pieza. Se han identificado varios mecanismos de desgaste: adhesivo, abrasivo, erosivo, corrosivo y fatiga superficial. Más de un mecanismo de desgaste puede operar al mismo tiempo.

El desgaste mecánico se refleja como resultado de la interacción de los pares de fricción y está relacionado con la microestructura y dureza de la parte sometida al desgaste. Las fuerzas de fricción surgen durante el agarre de las irregularidades en las superficies móviles. Como resultado, ocurre la reducción de los salientes microscópicos y su posterior disminución. También se debe diferenciar el estado frágil y dúctil de las

sustancias. En estado frágil el trabajo de las fuerzas de fricción se utiliza para el corte y la trituración de las partículas. En estado dúctil se añade también el trabajo de deformación plástica de las partículas cortadas.

Además, durante el desgaste siempre ocurre la oxidación de las partículas cortadas, que influye notablemente en los resultados del desgaste.

Se distinguen dos géneros dependiendo de del tipo de fricción.

- Desgaste de primer género (frotamiento): Va acompañado por un corte de partículas de metal y las pérdidas de masa.
- Desgaste de segundo género (deformación local): Se refleja en la variación de la forma y las dimensiones de la pieza metálica.

Ambos fenómenos aparecen simultáneamente durante el desgaste.

Durante la fricción de los elementos en contacto se distinguen los siguientes tipos de desgaste:

- Mecánico. Caracterizado fundamentalmente por fenómenos mecánicos (desgaste abrasivo, desgaste producto de la deformación plástica y desgaste producto de la fractura por fatiga en la capa superficial durante la fricción por rodadura).
- Mecánico-molecular. Caracterizado por la aparición de fuerzas moleculares (desgaste, acompañado de un engarrotamiento o adherencia de los metales).
- Mecánico-corrosivo. Caracterizado por la aparición de las interacciones químicas de los metales con el medio o el lubricante (desgaste oxidante).

A cada tipo de desgaste le corresponde un determinado desarrollo del proceso y sus regularidades. En dependencia del tipo de desgaste se toman medidas concretas para su prevención.

Durante la fricción metal-metal se debe diferenciar el *desgaste seco* y el *desgaste lubricado*. Durante el proceso seco el desgaste determina por las propiedades de frotamiento de las superficies metálicas. Durante el desgaste con lubricante, además de todo esto, también, por las propiedades del mismo lubricante.

Durante el desgaste abrasivo de la fricción del metal con cuerpos abrasivos (el terreno, arena, esmeril y otros) el proceso de corte de metal con partículas duras juega un rol importante.

De este modo, el desgaste es producto de la rotura mecánica de las irregularidades de agarre, o la presión variable del lubricante, la separación en capas de las películas de óxidos, que se forman durante la fricción, y la rotura mecánica de las irregularidades, que se funden producto de la elevada temperatura.

Además, las superficies de fricción durante el trabajo de las piezas pueden no sólo desgastarse, sino también deteriorarse de un modo inadmisibles. Por ejemplo, en la capa superficial del acero producto del desprendimiento de calor durante la fricción son posibles transformaciones estructurales, que conducen a una brusca variación de las propiedades iniciales del material o a la formación de grietas. Cuando la cantidad de lubricante del cojinete no es suficiente es posible el derretido del material del cojinete y en relación con esto el deterioro del eje. [11] [12]

Fuerza de fricción

La fricción es una fuerza que se opone al movimiento de los cuerpos. Siempre que un cuerpo desliza sobre otro, cada uno ejerce sobre el otro una fuerza de fricción paralela a la superficie de ambos, y cuyo sentido es contrario al movimiento de cada cuerpo. En relación con el rozamiento, aparecen los conceptos de fuerza de rozamiento y coeficiente de rozamiento.

La fuerza de rozamiento existe tanto en objetos estacionarios como deslizantes. Esas fuerzas se llaman fuerza de fricción estática y fuerza de fricción cinética, respectivamente. Esta fuerza es independiente del área de las superficies en contacto, y se ha comprobado que la fuerza de fricción depende tanto de la naturaleza de las dos superficies y de su acabado superficial, como de la carga (fuerza de contacto) que presiona una superficie contra la otra. En el caso de un cuerpo en una superficie horizontal, esta fuerza tiene la misma magnitud que el peso del cuerpo.

La fuerza de fricción estática (f_e) entre superficies es la fuerza mínima necesaria para empezar el movimiento del cuerpo en la dirección de la misma, y que se da, por tanto, en cuerpos que están en reposo.

$$f_e \leq \mu_e \cdot N$$

Donde μ_e es el coeficiente de fricción estática. La fuerza máxima que se puede aplicar sin que el objeto se mueva se conoce como umbral de movimiento.

Cuando se alcanza el valor máximo de la fuerza de fricción, comienza a deslizar y entra en juego la fuerza de fricción dinámica, la cual es por lo general, menor que la fuerza de fricción estática.

$$f_e \geq f_{roz} = \mu_d \cdot N$$

Donde μ_d es el coeficiente de fricción dinámica. [13]

2.3.1. Lubricación

El uso de lubricante permite controlar la fricción y el desgaste entre dos cuerpos en movimiento. Su presencia mejora el deslizamiento y ayuda a disipar el calor generado.

Normalmente un lubricante forma una fina capa con la capacidad de impedir el contacto directo entre dos cuerpos. Puede ser un gas o un sólido pero los más utilizados son los líquidos. Según las características del contacto, del lubricante y de las condiciones, pueden ocurrir diferentes modos de lubricación.

Tipos de lubricación

- Lubricación hidrodinámica. Cuando se genera una presión por un movimiento relativo de los cuerpos, la lubricación es hidrodinámica. Es decir que la formación y el mantenimiento de la capa lubricante imponen una presión que va a equilibrar la carga aplicada entre las dos superficies. La capa separa completamente los dos cuerpos. En este caso, las condiciones de la lubricación serán óptimas y el mecanismo podrá funcionar durante largo tiempo sin desgaste alguno, siempre y cuando se mantengan estas condiciones de operación.
- Lubricación elasto-hidrodinámica. La Lubricación elastohidrodinámica es un estado de lubricación hidrodinámica que se caracteriza por la deformación elástica de las irregularidades de ambas superficies, debido a la carga que actúa sobre ellas. En este caso, la presión hidráulica de la película lubricante es lo suficientemente alta como para separarlas. [14]

Importancia del desgaste en biomateriales

Los problemas de fricción y desgaste en las prótesis de sustitución en las articulaciones de la cadera y las rodillas han sido estudiados por muchos autores debido a su gran importancia en el comportamiento en servicio de estos componentes. La elección de materiales no solo debe tener en cuenta propiedades como la resistencia mecánica, fricción y desgaste, sino además la biocompatibilidad y resistencia a la corrosión.

Otro problema que ha sido abordado por muchos investigadores es la elección de un lubricante adecuado para simular las condiciones soportadas in vivo por las prótesis de articulaciones. Aunque no se sabe mucho sobre el líquido pseudosinovial que lubrica las prótesis debido a su poca disponibilidad, se cree que es similar al líquido sinovial original. Después, el objetivo de los investigadores ha sido encontrar un lubricante parecido al líquido sinovial para realizar test de fricción y desgaste de materiales para prótesis. Actualmente, ASTM recomienda como mejor sustituto para el líquido sinovial el suero bovino en concentración total o diluido con agua destilada. Sin embargo, no hay un acuerdo sobre dicha elección. De hecho, la concentración de

proteínas de varios de los sueros comerciales disponibles varía en un amplio rango (40-80 mg/mL) y se sabe que la concentración de proteínas tiene un efecto determinante en la fricción y el desgaste tribológico.

Muchos son los estudios que han investigado el efecto de varios de los componentes del líquido sinovial en la fricción y el desgaste, sin embargo los autores alcanzaron diferentes conclusiones. No obstante, hay un reconocimiento general sobre que el ácido hialurónico y la albúmina son los componentes más importantes del comportamiento tribológico de los sistemas cuando el líquido sinovial es el lubricante: el ácido hialurónico es el responsable de la viscosidad y la albúmina mejora la lubricación límite a través de la adsorción de la superficie del material. [15] [16]

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Conformado de probetas

3.1.1. Presinterizado

Para la obtención de las muestras tanto de MIM como de pulvimetalurgia convencional se han utilizado polvos de pulvimetalurgia atomizados por gas, cuya utilización corresponde fundamentalmente a las probetas de MIM, debido a la no disponibilidad de los polvos atomizados por agua propios de las probetas de pulvimetalurgia.

Por este motivo, ha sido necesaria una etapa previa de presinterización de los polvos, ya que debido a su menor tamaño y su forma esférica, aún después de ser compactados, las muestras resultantes no tenían consistencia y se descomponían en los polvos iniciales. Esta etapa consiste en el calentamiento de los polvos dentro de pequeños crisoles en un horno, a una temperatura de 950 °C durante una hora y en una atmósfera de presión de bajo vacío para evitar la oxidación. La velocidad tanto de calentamiento como de enfriamiento es de 5 °C/min. Una vez que estas operaciones han concluido y tenemos la pieza presinterizada, se golpea con un martillo hasta obtener unas partículas de mayor tamaño y forma irregular que los polvos iniciales, más adecuados para el proceso de pulvimetalurgia convencional.

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

- PF10: Menor tamaño de partícula.
- PF15: Mayor tamaño de partícula.
- PF15F: Mayor tamaño de partícula; 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 3.1.

Tabla 3.1: Composición de los polvos utilizados

	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

Otras características de los polvos de aleación:

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

En el caso de las probetas de MIM, estas han sido proporcionadas ya fabricadas por la Universidad de Castilla La Mancha, y los polvos utilizados para su manufacturación son los mismos que para las probetas de pulvimetalurgia.

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

3.1.2. Compactado

Una vez realizada la etapa previa de sinterización, se procede al compactado de los polvos resultantes. Se realizará en una prensa hidráulica de compactación de simple efecto, que dispone de dos pistones a cada extremo y que estará controlada por un ordenador.

Las condiciones óptimas de compactación consisten en la aplicación de una carga de 84 kN, que corresponden a una presión de compactación de 750 MPa a lo largo de 300 segundos.



Figura 3.1: Prensa hidráulica de compactación de simple efecto utilizada para compactar los polvos

Los pasos a seguir durante esta etapa consisten en:

- pesar los polvos en una báscula, una cantidad entre 3,5-4,5 gramos por probeta.
- introducir cuidadosamente los polvos dentro de la matriz y el pistón inferior.
- tapar los polvos con el pistón superior.
- colocar el conjunto en la prensa hidráulica y hacer descender esta hasta hacer contacto con el pistón superior.
- iniciar el programa del ordenador con todos los parámetros requeridos y esperar 300 segundos a la presión máxima de 750 MPa, el proceso finaliza con la ascensión de la prensa hidráulica.
- coger el conjunto y extraer la pieza en verde con ayuda de la prensa hidráulica en modo manual ya sin el pistón superior.
- finalmente limpiar cuidadosamente los restos de polvo y lubricante de la matriz y los pistones.

3.1.3. Sinterizado

La última etapa antes de obtener las muestras finales es la de sinterización. Se realizarán tres tipos de sinterización diferentes, diferenciados por la atmósfera en la que se ha realizado esta, y el método de enfriamiento. En todos los casos se calentará a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se alcanzará una temperatura máxima de $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ la cual se mantendrá durante una hora. En cuanto a la atmósfera de sinterización y el enfriamiento, tendremos:

- Probetas sinterizadas en atmósfera H_2 / N_2 .
 - Horno: Una vez realizada la sinterización se deja que se enfríe en el horno, a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 - Agua: Se realiza un enfriamiento rápido sumergiendo la probeta en agua inmediatamente después de terminar la sinterización.

- Probetas sinterizadas en atmosfera de bajo vacío.
 - Horno: Una vez realizada la sinterización se deja que se enfríe en el horno, a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Trabajos previos han demostrado que el enfriamiento en agua no es aconsejable.

3.1.4. Empastillado, desbaste y limpieza

En primer lugar deberemos cortar las probetas, tanto las obtenidas por pulvimetalurgia convencional como las proporcionadas que han sido obtenidas por proceso de moldeo de inyección de material, asegurándonos de conseguir una superficie adecuada para los posteriores ensayos de desgaste. Para ello utilizaremos la tronadora metalográfica de precisión con refrigeración (*Fig3.2*) para evitar cambios en la microestructura del material.

Con las muestras ya cortadas, se someterán a un empastillado en caliente con baquelita en polvo para las probetas que se utilizarán en desgaste seco y lubricado, y metacrilato en polvo en el caso de las probetas que se utilizarán en los ensayos de tribocorrosión.



Figura 3.2: Tronzadora de precisión metalográfica y báscula

Por último se prepara la superficie de la probeta pasándola por cuatro paños de lija diferentes colocados en una desbastadora y que están refrigerados con agua, cuya finura es creciente para conseguir una superficie final adecuada. Una vez acabada esta etapa, la probeta se somete a un baño de ultrasonidos para eliminar partículas que hayan podido quedar en la superficie. Antes de pesar la probeta en la báscula (*Fig.3.2*) se le aplicará aire caliente con un secador para eliminar la humedad que haya adquirido la probeta durante las anteriores etapas, y que nos daría una medida de la masa equivocada.

3.2. Caracterización del material

Para conocer la caracterización microestructural las probetas fueron atacadas de dos formas, químicamente o electroquímicamente con el fin de revelar su microestructura y poder analizarlas posteriormente.

- **Ataque químico:** El propósito del ataque químico es hacer visible las características estructurales del metal o aleación. El proceso debe ser tal que queden claramente diferenciadas las partes de la microestructura. Consiste en la inmersión de la probeta dentro de un reactivo líquido durante un determinado periodo de tiempo (desde unos segundos hasta minutos, e incluso horas si es necesario), que depende del reactivo y del material a atacar.

- **Ataque electrolítico:** Además de la inmersión en un reactivo, la probeta es utilizada como electrodo (ánodo) en un circuito eléctrico. Para ello se utiliza una fuente de alimentación y un recipiente metálico como cátodo. A este sistema se le hace pasar una corriente eléctrica, mediante la regulación del voltaje (0-15 V), durante un determinado periodo de tiempo (generalmente unos pocos segundos). Este ataque es mucho más agresivo y rápido que el ataque químico.

Para revelar la microestructura se han utilizado los medios de ataque mostrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Ataques utilizados

Nombre	Tipo de ataque	Composición	Aplicación
Mezcla ácida con nítrico	Electrolítico	94 ml H ₂ O 4,5 ml HNO ₃ 1,5 ml HCl	PF10 y PF15F
Ácido oxálico al 10%	Electrolítico	10 g ácido oxálico (puro) 90 ml H ₂ O	PF15

Densidad y porosidad

Con las muestras sin empastillar, la medición de la densidad se realiza con un picnómetro de sólidos de 50 ml de capacidad. Para ello se toman tres medidas en la báscula digital (en gramos): a) masa de la muestra (m); b) masa del picnómetro lleno de agua destilada hasta la marca (P); c) masa del picnómetro con la muestra dentro y lleno de agua destilada hasta la marca (M). Finalmente la densidad de cada muestra se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{m}{m + P - M} \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

En estado de pulido, además de visualizar las probetas en el microscopio, se determina su porosidad. Con ayuda del microscopio y el *software* de análisis de imagen *Buehler Omnimet*, se realiza un barrido a lo largo de la superficie de la probeta, preferentemente evitando los bordes de esta, y se ejecuta una rutina programada para localizar y medir el porcentaje de poros en la superficie, concretamente en 10 campos o zonas en cada probeta.

También se analizan las probetas tras haber sido atacadas con los diferentes reactivos con objeto de identificar las fases y microconstituyentes presentes.

Caracterización por DRX

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.

3.3. Caracterización mecánica

La característica mecánica que guarda una relación más estrecha con el comportamiento tribológico es la dureza. A pesar de que desde hace mucho tiempo se han propuesto varios procedimientos para medir la dureza, su definición ha permanecido confusa y aún hoy día tiene significados diferentes. Así la dureza se puede definir como:

- La resistencia que presenta un material a ser penetrado por un penetrador. Se trata de una definición útil para los metalurgistas que se ocupan del ensayo de materiales metálicos.
- La dificultad a la mecanización. Es una definición útil en procesos de arranque de viruta que producen el cambio de forma y dimensiones de una pieza de material.

- La resistencia al rayado que presentan unos materiales respecto a otros. Es la definición empleada en mineralogía.
- La capacidad de absorber y restituir la energía elástica que un penetrador aporta a un material durante un impacto. Es una definición útil en ensayos dinámicos de dureza.
- La capacidad de resistir la abrasión. Se trata de una definición utilizada en distintos ensayos de desgaste producido por fricción entre materiales.

No obstante, el término más utilizado en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales es la primera de las definidas anteriormente: dureza es la resistencia que presenta un material a ser penetrado por un penetrador.

Aunque históricamente se han venido utilizando distintas clasificaciones de los ensayos de dureza según fuera el nivel de la fuerza aplicada y el tamaño de la huella producida, utilizaremos la clasificación contenida en la norma UNE-EN ISO 6507-1. En ella, los ensayos de dureza se pueden clasificar en tres grandes grupos:

- a) Ensayos de macrodureza. Las fuerzas aplicadas superan los 50 *N*.
- b) Ensayos de dureza de pequeña carga. Las fuerzas aplicadas oscilan entre 50 *N* y los 2 *N*.
- c) Ensayos de microdureza. En este último caso las fuerzas oscilan entre 2 *N* y 0,1 *N*.

La dureza del material se cuantifica utilizando una variedad de escalas que directa o indirectamente indican la presión de contacto empleada para deformar la superficie del ensayo. Esta clasificación se realiza a través de la forma del penetrador, que puede ser esférico (ensayo Brinell), piramidal (ensayos Vickers y Knoop) o cónico (ensayo Rockwell). En los ensayos Brinell, Vickers y Knoop, el valor de la dureza es la carga soportada por unidad de área de la hendidura, expresado en kgf/mm^2 . En los ensayos Rockwell, la profundidad de la hendidura, bajo una carga prescrita, se determina y se convierte a un número de dureza (sin unidades de medida), el cual está relacionado inversamente con la profundidad.

3.3.1. Ensayo de microdureza

A menudo se requiere determinar la dureza en láminas delgadas, recubrimientos, capas superficiales de endurecimiento, fases de una preparación metalográfica o simplemente se desea efectuar un control de calidad de los productos acabados que no pueden ser mellados por el ensayo de dureza. En todos estos casos, es necesario utilizar una carga muy pequeña para que las huellas producidas también sean pequeñas y afecten a un pequeño volumen de material. Existen dos escalas de microdureza: la Vickers y la Knoop, aunque las escalas Rockwell superficial se utilizan en láminas delgadas, algunos recubrimientos y capas superficiales de endurecimiento. En este sentido cabe comentar que las diagonales de las huellas producidas en las escalas de microdureza Vickers y Knoop son de algunas decenas de micrómetros (μm), y la profundidad de entre 1 y 5 μm .

Como norma general, para todos los ensayos de microdureza, es necesario un sistema de medida de las huellas producidas que incorpore un sistema óptico de suficiente aumento para que la precisión sea la adecuada. Del mismo modo, se requiere que la probeta tenga un acabado superficial especular, como el usado en las observaciones por microscopía óptica, y que el sistema de sujeción o apoyo asegure la perfecta perpendicularidad entra la carga aplicada y la superficie de ensayo.

En la escala de microdureza Vickers se utiliza un penetrador en forma de pirámide hecho de diamante. El ensayo se basa en el principio de que las impresiones hechas por este penetrador generan geometrías similares, independientemente de la carga aplicada. En consecuencia, se aplican varias cargas dependiendo de la dureza del material a ensayar. La dureza Vickers se determina con la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1,854 \cdot F}{D^2}$$

Donde F=fuerza aplicada (kg)

D= diagonal de la impresión hecha por el penetrador (mm)

El ensayo Vickers puede usarse para todos los metales porque cuenta con una de las escalas más amplias entre los ensayos de dureza.

Para la realización del ensayo se ha contado con un microdurómetro Matsuzawa MXT70 y se ha tenido en cuenta y llevado a cabo las siguientes acciones:

- Las probetas deben estar en estado de pulido para una mejor visualización de las diagonales y una consiguiente mejor medición de las mismas.
- Debido al grado de porosidad de algunas de las probetas los valores pueden verse alterados según en qué zona se efectúe la penetración sobre el material.
- La carga utilizada es de 500 g para todas las probetas, puesto que a cargas menores la hendidura es demasiado pequeña y supondría un mayor error en la

medición, y a cargas mayores abarcaría muchas zonas con poros. El tiempo de aplicación de la carga es de unos 30 segundos.

- Un mayor tamaño de muestra produce resultados más adecuados. Por lo que se toman 10 medidas bien dispersas en cada probeta, desechando los 2 valores más bajos y haciendo la media aritmética de los otros 8.
- La superficie de la probeta debe estar bien colocada perpendicularmente a la dirección de la carga, puesto que una ligera inclinación puede conllevar a la formación de hendiduras irregulares, que no son deseables.
- En el caso de la existencia de otro tipo de hendiduras irregulares, tales como *hundimiento*, *apilamiento* o *hinchazón* en los bordes y las esquinas, éstas se desechan y se repite la medida.

3.3.2. Ensayo de macrodureza

La mayoría de los ensayos de macrodureza se realizan con penetradores Brinell, Rockwell, Vickers y Knoop. Al igual que en los ensayos de microdureza, utilizaremos el ensayo Vickers.

El principio de medida es el mismo, sin embargo, en esta ocasión necesitaremos de la ayuda del microscopio y del software de análisis de imagen para medir las diagonales, ya que el durómetro utilizado para este ensayo (Centaur RB2) solamente se encarga de ejercer la fuerza sobre la probeta.

Algunos aspectos y parámetros importantes son:

- La carga aplicada es de 31,25 kg para todas las probetas. Además de la aplicación de una precarga de 10 kg. El tiempo de duración de la carga es de 30 segundos.
- No es necesario que la probeta se encuentre en estado de pulido como ocurre en el caso de la microdureza, con un desbaste #1000 es suficiente.
- Se realizan 4 penetraciones en la probeta de modo que 3 de ellas compongan, en la medida de lo posible, los vértices de un triángulo equilátero y la restante se aplique en el centro del mismo.
- Al igual que en el ensayo de microdureza, la superficie de la probeta debe estar bien colocada perpendicularmente a la dirección de la carga.
- Se miden las diagonales con ayuda del microscopio y *software* de análisis de imagen y se tabulan. Posteriormente, por medio de *Excel* se realizan los cálculos para llegar al número de dureza Vickers de las 4 penetraciones y se hace la media para obtener el resultado final en cada probeta.

3.4. Caracterización tribológica

El objetivo fundamental de este proyecto es conocer la resistencia al desgaste de las probetas fabricadas con objeto de identificar la composición y procesado óptimos para su aplicación como biomaterial. La tribología es la ciencia y tecnología de los fenómenos que tiene lugar cuando se produce contacto entre dos sistemas, teniendo por objeto el estudio de materias tales como la lubricación, la fricción y el desgaste de materiales. Para entender a la tribología se requiere de conocimientos de física, de química y de la tecnología de materiales. El principal objetivo de la tribología es la de reducir la fricción y desgaste para así conservar y reducir el consumo de energía y reducir el mantenimiento.

Se estudiará el comportamiento tribológico de los materiales sinterizados, mediante diferentes ensayos con diversas condiciones de lubricación, con el objetivo de ver qué diferencias hay en el comportamiento de las distintas muestras teniendo en cuenta variaciones en su coeficiente de fricción y penetración.

Los ensayos de desgaste que se van a realizar son los siguientes: desgaste seco, desgaste con lubricación discontinua y tribocorrosión. En todos los casos se utilizará el tribómetro (*Fig.3.3*) disponible en el laboratorio.

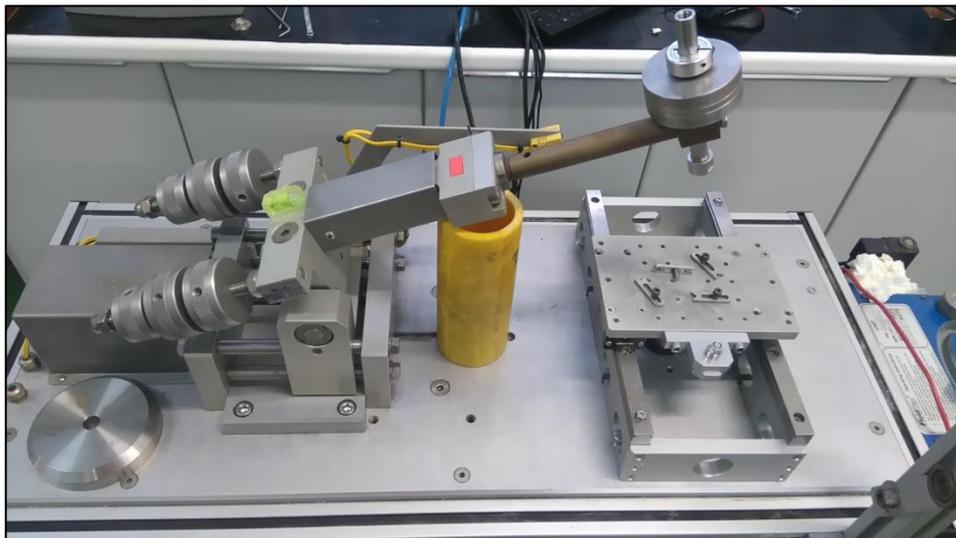


Figura 3.3: Tribómetro

3.4.1. **Desgaste seco**

El ensayo de resistencia al desgaste tiene una relevancia importante debido a que puede determinar la vida útil de piezas sometidas a desgaste. Para estudiar el comportamiento de las piezas involucradas y los efectos de desgaste seco se utiliza un equipo especial llamado tribómetro.

El tribómetro utilizado es del fabricante Microtest, modelo MT 30 NI. El equipo de ensayo consiste en un banco con una sección de carga, una unidad de control/adquisición y un ordenador donde está instalado el software MT4002 específico de esta máquina. El ensayo de desgaste seco se ha efectuado con un equipo pin-on-disk (*Fig.3.4*), presente en la norma ASTM G99. La técnica consiste en aplicar una carga conocida sobre un pin o bola, colocado perpendicularmente a un disco sobre el cual se colocará el material a ensayar. Una vez iniciado el ensayo, el pin está en contacto permanente con la muestra y permanece fijo, mientras que el disco gira, generando una huella sobre la superficie del material colocado en forma de trayectoria circular.

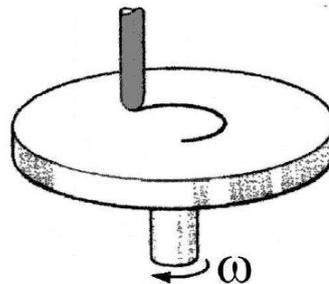


Figura 3.4: Ensayo pin-on-disk

La mesa en la que está montado el tribómetro actúa como aislante de las vibraciones producidas en las proximidades, y tiene la posibilidad de nivelarse mediante los soportes que dispone.

Para realizar estos ensayos tendremos que comprobar que una vez desbastada la probeta, sus caras sean paralelas para evitar que la huella quede irregular. Una vez hecho, deberemos colocar la probeta en el plato y asegurarnos que el brazo quede horizontal. Esto se realiza mediante un nivel que posee el propio brazo.

Por último, deberemos sujetar la probeta con las mordazas para su inmovilización durante dicho ensayo. Los valores de los parámetros que se introducirán en el software para este tipo de desgaste, y que además serán los mismos para todas las probetas, son:

- Revoluciones.
 - o Ensayos circulares: 318 rpm
 - o Ensayos lineales: 150 rpm
- Distancia: 500 m. Cuando se alcanza dicha distancia, el software detiene el motor del tribómetro.
- Peso: 5 N
- Diámetro del pin: 6 mm
- Radio de desgaste (ensayos circulares): 3 mm
- Longitud de desgaste (ensayos lineales): 10 mm

Una vez realizado el ensayo, la probeta se someterá a otro baño de ultrasonidos para eliminar el detritus que haya podido quedar ocluido en los poros del material, sobre todo en las muestras obtenidas a través de pulvimetalurgia convencional. Después de haber sido secadas mediante aire caliente, se pesarán en la báscula para medir la pérdida de masa que han sufrido con motivo del desgaste. El software del tribómetro nos proporcionará los distintos valores de penetración y coeficiente de fricción durante la realización del mismo, para que posteriormente sean analizados y comparados. Por último, mediante el microscopio y el software Buehler Omniment, se medirá la huella que ha dejado el pin en la probeta, para posteriormente calcular el volumen que ha perdido el material. Este será el método con el que se valorará de forma más exacta el comportamiento al desgaste de los distintos materiales. Para conseguir el volumen perdido, una vez realizado el ensayo se mide la huella que ha dejado la bola de alúmina con un microscopio. Realizaremos 3 medidas en 3 zonas distintas para cada ensayo (*Fig.3.5*), y utilizaremos la media para el cálculo.

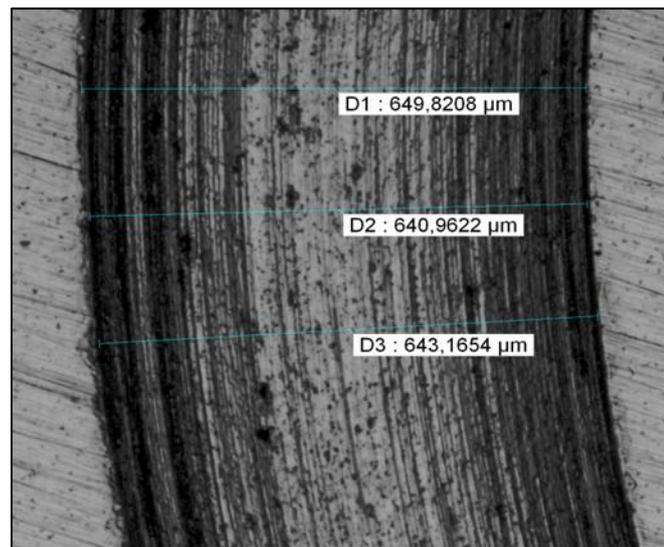


Figura 3.5: Medida de huella

Para ello se hará uso de las siguientes ecuaciones:

- **Ensayos circulares:** Para la obtención del volumen perdido será necesaria la siguiente ecuación.

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \left[r^2 \cdot \text{sen}^{-1} \left(\frac{d}{2 \cdot r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4 \cdot r^2 - d^2)^{1/2} \right]$$

R = Radio de la huella

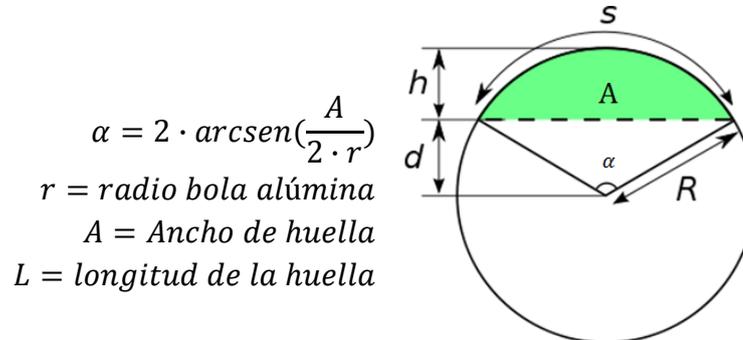
d = Ancho de la huella

r = Radio bola alúmina

- Ensayos lineales: Para obtener los resultados de volumen perdido partiremos de la fórmula del área de un segmento circular (Fig.3.6).

$$V = \text{Área de la huella} \cdot L$$

$$\text{Área de la huella} = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot r^2 - \frac{1}{2} \cdot \text{sen}(\alpha) \cdot r^2$$



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

$r = \text{radio bola alúmina}$

$A = \text{Ancho de huella}$

$L = \text{longitud de la huella}$

Figura 3.6: Área segmento circular

3.4.2. Desgaste lubricado

La lubricación es la forma más efectiva para reducir la fricción y el desgaste y consiste en la aplicación de un lubricante entre dos superficies en contacto en movimiento. Con estos ensayos se pretende evaluar la mejora en cuanto al comportamiento mecánico de las aleaciones de cobalto. Dado que en el caso de los biomateriales, las prótesis están en contacto con los fluidos del cuerpo humano, el comportamiento de nuestras probetas en este tipo de ensayo será decisivo para predecir el comportamiento en servicio.

Para ello, realizaremos ensayos de desgaste con lubricación discontinua. Utilizaremos el tribómetro ya descrito en el desgaste seco, que además está conectado a la instalación de aire presurizado de la Escuela de Ingenierías Industriales, necesario para la difusión, y provisto de un depósito para el almacenaje del lubricante (Fig.3.7). Tanto el aire como el lubricante serán impulsados por el difusor que dispone el tribómetro.



Figura 3.7: Depósito de lubricante tribómetro

Las condiciones utilizadas para el ensayo lubricado serán:

- Tiempo de difusión: 24 segundos
- Tiempo de lubricación: 1 segundo
- Presión de aire: 1,5 bares

Además de estos nuevos parámetros, tanto para el ensayo de desgaste lubricado circular como para el lineal, se utilizarán los mismos parámetros que en el caso de desgaste seco antes descrito. Los tiempos de difusión y lubricación utilizados se han escogido para evitar que la probeta quede sumergida en el fluido y la lubricación sea continua.

El lubricante utilizado será una disolución de carboximetil al 1%, usando como disolvente agua destilada y como soluto Carboximetilcelulosa. Una vez vertido el disolvente, se introduce en el matraz un agitador imantado y se coloca en un equipo de agitación con el objetivo de homogeneizar la disolución. Se ha utilizado este reactivo porque tiene unas características similares a las de los fluidos sinoviales en cuanto a fluidez y viscosidad.

3.4.3. Tribocorrosión

Introducción

Se conoce como tribocorrosión al proceso de degradación irreversible de un material que es producto de la eliminación mecánica (desgaste) y electroquímica (corrosión) de un material de forma simultánea en presencia de un medio corrosivo. La acción conjunta de estos dos factores produce una erosión del material mayor que la suma de ambos por separado, debido a efectos sinérgicos.

Es importante mencionar que, aunque los fenómenos de tribocorrosión normalmente se asocian a procesos de degradación severa de los materiales, también son de gran utilidad en algunas aplicaciones, como por ejemplo, en los procesos de pulido mecánico – químico, donde la eliminación de material resultante de las interacciones químicas y mecánicas permite obtener superficies con una rugosidad superficial determinada.

Factores que afectan a los procesos de tribocorrosión

- Propiedades de los materiales que forman el par tribológico.

Las propiedades de los materiales que forman el contacto tribológico, incluidos aquellos productos de reacción formados durante el proceso combinado de corrosión-desgaste, desempeñan un papel fundamental en el comportamiento frente a la tribocorrosión.

En general, en ausencia de corrosión, la resistencia frente al desgaste de los materiales viene determinada por sus propiedades mecánicas, como la dureza, ductilidad, rigidez y módulo elástico. Sin embargo, en los procesos de tribocorrosión, los metales, además de presentar buenas propiedades mecánicas, han de poseer una alta resistencia frente a la corrosión en el medio estudiado.

- Parámetros mecánicos impuestos en el contacto tribológico

La pérdida de material para un sistema metal-electrolito determinado depende en gran medida tanto de la fuerza normal aplicada, como del tipo de contacto impuesto (deslizamiento, fretting, erosión). Otros factores que tienen gran influencia son las condiciones impuestas en el ensayo de desgaste, como la velocidad de deslizamiento, de movimiento relativo entre las dos superficies o la forma y el tamaño de los componentes del par tribológico.

- Naturaleza del medio agresivo (disolución)

Este factor desempeña un papel fundamental en los procesos de tribocorrosión. Sus propiedades de viscosidad, conductividad, pH, corrosividad y temperatura tendrán una marcada influencia en los procesos combinados de corrosión y desgaste de los metales.

- Parámetros electroquímicos

En este apartado se pueden distinguir entre dos tipos de parámetros electroquímicos, como son, los intrínsecos del material, y los impuestos externamente mediante el empleo de determinadas técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de los fenómenos de tribocorrosión.

Posibles procesos de degradación que pueden ocurrir de la acción combinada de procesos de corrosión y desgaste por deslizamiento

Generalmente, un metal que está expuesto a un medio agresivo se corroe para generar una película protectora sobre su superficie y que, a su vez, se somete a deslizamiento, puede presentar los siguientes procesos de degradación:

- Formación de una película pasiva lubricante y/o muy resistente mecánicamente

En estos casos, los efectos de los procesos de corrosión y desgaste en la degradación del material, estarán minimizados en gran medida.

- Formación de una película pasiva con malas propiedades mecánicas y elevada cinética de repasivación

Este hecho puede provocar una alta tasa de desgaste debido a la continua formación y eliminación de la película pasiva. En estos casos, se producen procesos de abrasión y no se puede predecir el valor del coeficiente de fricción, pudiendo presentar valores muy dispares.

- Formación de película pasiva débil mecánicamente y cinética de repasivación del substrato muy lenta

El desgaste de la película pasiva puede dar lugar a áreas metálicas expuestas cuya cinética de repasivación es muy lenta, lo que puede generar una pila de corrosión activa, produciéndose una corrosión muy elevada en el área desgastada.

- Formación de productos de corrosión no adherentes sobre la superficie y substrato activo en el medio empleado

En estos casos, los procesos de corrosión y desgaste actúan de manera independiente, pudiendo aparecer fenómenos de desgaste adhesivo debido a la ausencia de película de óxido protectora junto a una alta disolución anódica del metal debido a su comportamiento activo en el medio estudiado.

El estudio del comportamiento frente a la corrosión de nuestros materiales fueron objeto de estudio de otro trabajo fin de grado con lo que no serán analizados. Sin embargo si es importante conocer los efectos sinérgicos entre la corrosión y el desgaste en medio biológicos, que es lo que se realizará con el ensayo de tribocorrosión a circuito abierto que se describe a continuación.

Registro del potencial a circuito abierto

La medida del potencial a circuito abierto es una de las técnicas electroquímicas más básicas. Consiste en monitorizar la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de trabajo (material que está siendo investigado) y un electrodo de referencia en un medio acuoso, conectados mediante un voltímetro. La medida del

potencial a circuito abierto permite obtener información acerca de la tendencia termodinámica del sistema.

Puesto que el mecanismo de los procesos de oxidación electroquímica de un metal se caracteriza por la ocurrencia simultánea y a la misma velocidad de las dos semirreacciones que componen la reacción redox global, el potencial registrado es el resultante del acoplamiento galvánico entre las áreas anódicas, donde sucede la reacción de oxidación del metal, y las áreas catódicas, en las que ocurre la reducción del agente oxidante. Análogamente, en un ensayo de tribocorrosión, el potencial registrado durante el deslizamiento será el potencial mixto que se establece entre las áreas anódicas (sometidas a desgaste) y catódicas (no sometidas a desgaste).

Descripción del ensayo

Para la realización de estos ensayos en el laboratorio, se acoplará una celda electroquímica (*Fig.3.8*) y un portabolas aislados eléctricamente al tribómetro ya utilizado con anterioridad, y además se fijarán unos soportes, necesarios para sujetar tanto los electrodos auxiliares como el de referencia.

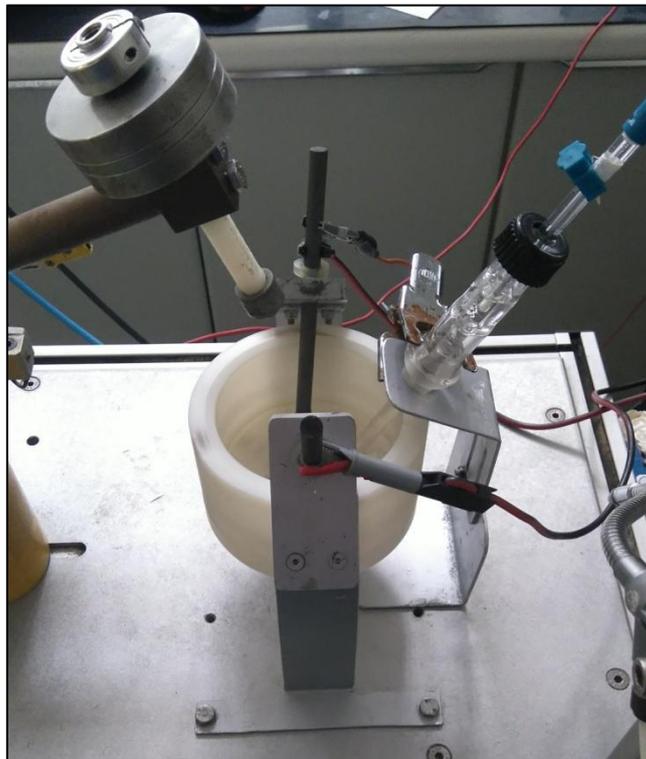


Figura 3.8: Celda electroquímica

El medio corrosivo utilizado como electrolito será una disolución que simula el medio biológico (Fig.3.9) y cuya composición es la siguiente:

- 8 g/L de NaCl
- 0,2 g/L de KCl
- 0,594 g/L de Na_2HPO_4
- 0,2 g/L de KH_2PO_4



Figura 3.9: Componentes disolución y agitadora magnética

Utilizaremos 150 mL de disolución para cada ensayo, para asegurar que los electrodos estén sumergidos en el fluido.

El ensayo tendrá una duración de 7400 segundos, los cuales estarán divididos en tres fases.

- 1º fase: Probeta sin carga sometido al potencial durante los primeros 1200 segundos
- 2º fase: Probeta cargada por 5 N y sometido al desgaste y al potencial simultáneamente durante 5000 segundos.
- 3º fase: Probeta descargada sometida al potencial durante los últimos 1200 segundos.

La velocidad de giro de la celda electroquímica será de 60 rpm.

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

4.1. Caracterización del material

En este apartado pretendemos realizar una caracterización desde el punto de vista estructural del material objeto de estudio en sus diferentes estados de procesado. Para ello comenzamos con un estudio de la densidad y porosidad del material para continuar con el estudio de las fases y microconstituyentes presentes por microscopía óptica y difracción de Rayos X.

4.1.1. Densidad

En primer lugar se procede al estudio de la densidad de todas las muestras en su estado final. La densidad teórica de todos los polvos utilizados es de $8,23 \text{ g/cm}^3$. En la *Fig. 4.1* se representan las densidades de las muestras de PM convencional y de MIM en sus diferentes estados de tratamiento.

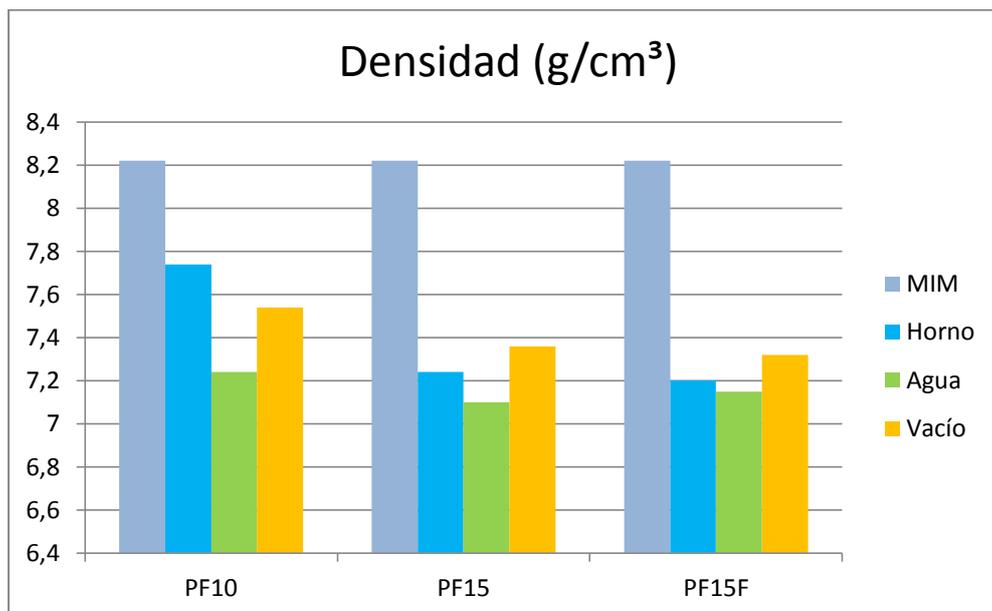


Figura 4.1. Densidad (g/cm^3) de las probetas PM y MIM

Observamos que son las muestras procesadas por MIM las que lógicamente presentan mayor densidad. En cuanto a la composición, las aleaciones PF15 y PF15F tienen densidades muy similares, esto es lógico ya que el tamaño de polvo es idéntico, y finalmente la aleación PF10, con menor tamaño de partícula, presenta valores más altos de densidad dentro del proceso PM convencional

También se observa que para las tres aleaciones obtenidas por PM convencional, la de menor densidad siempre es la de la muestra enfriada en *Agua*. Para las muestras PF15 el vacío proporciona muestras más densas y en la PF10 es el enfriamiento en horno el que proporciona mayor densidad.

Densidades más bajas significan materiales más ligeros, que presenta ventajas económicas y de servicio, puesto que es preferible que las piezas sean más ligeras,

especialmente si se van a utilizar como biomateriales. También la presencia de estructuras porosas pueden favorecer el crecimiento de los tejidos y favorecer la biocompatibilidad del material. Por otra parte, una baja densidad puede tener efectos negativos, como menor resistencia mecánica de la aleación y presencia de porosidad que puede hacer a las aleaciones más susceptibles frente a procesos de biocorrosión. Por ello es importante encontrar un equilibrio en el comportamiento global de las aleaciones. También la presencia de poros puede mejorar la resistencia al desgaste especialmente en condiciones de lubricación en las que los poros pueden actuar como depósitos de lubricante.

4.1.2. Porosidad superficial

Para estudiar la porosidad de las probetas, estas deben estar pulidas adecuadamente, de forma que sea posible visualizar los poros de la superficie, puesto que un pulido débil no mostraría el grado de porosidad correcto. Mediante el *software Buehler Omnimet* se procede al análisis superficial de cada probeta, de la cual se analizarán 10 campos a 100x aumentos.

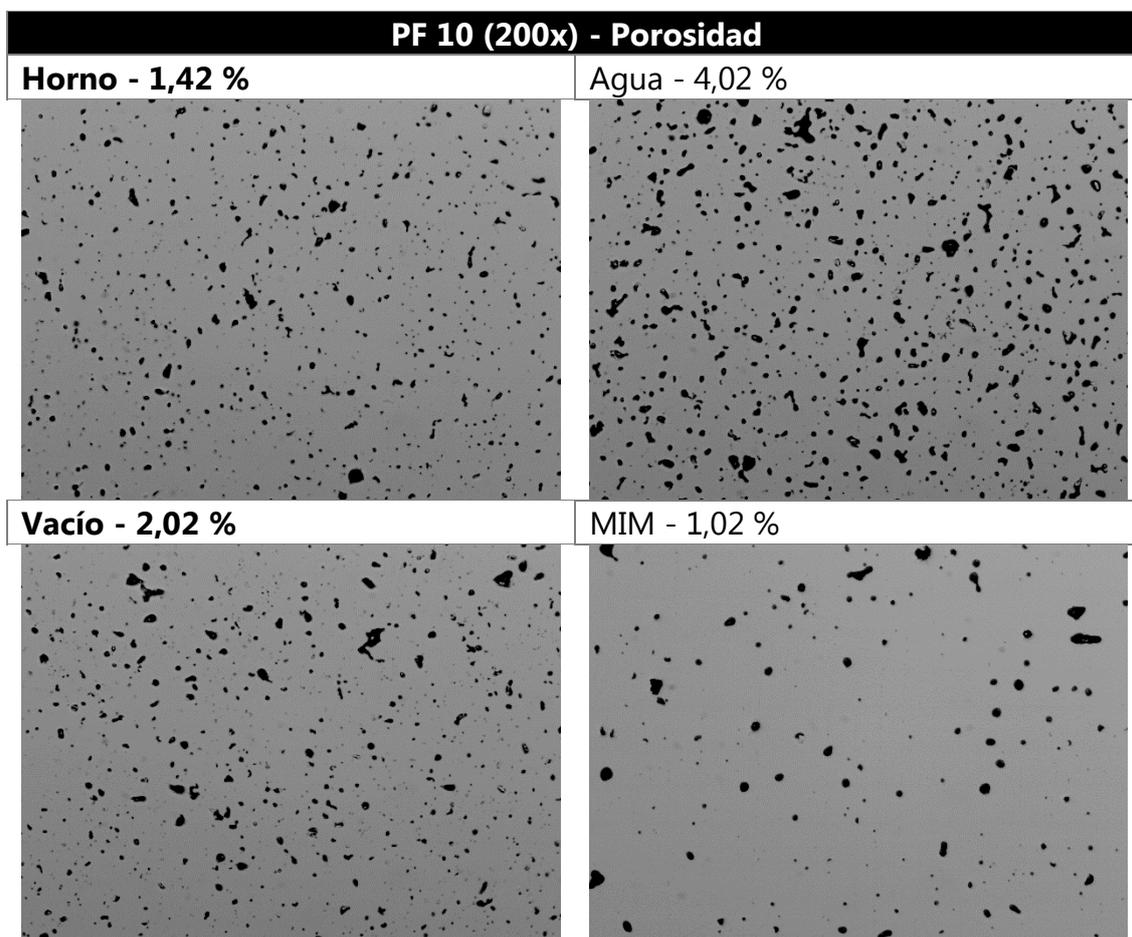


Figura 4.2. Porosidad muestras PF10

En lo que respecta a las probetas de la aleación PF10 se comprueba que el proceso que ofrece un menor grado de porosidad como era previsible es el de MIM, lo que está de acuerdo con los resultados de densidad mostrados en el apartado anterior. En cuanto a las probetas PM convencionales, el sinterizado *Horno* se acerca al valor obtenido en el proceso MIM, seguido del sinterizado *Vacío*. Finalmente, el sinterizado *Agua* posee el mayor grado de porosidad, prácticamente doblando su valor respecto al de *Vacío*, lo que está también de acuerdo con la menor densidad del material.

Análogamente, en la figura adjunta se representan los valores de porosidad y sus respectivas micrografías en estado de pulido correspondientes a la aleación PF15, con la misma composición que la aleación PF10 pero con mayor tamaño de partícula.

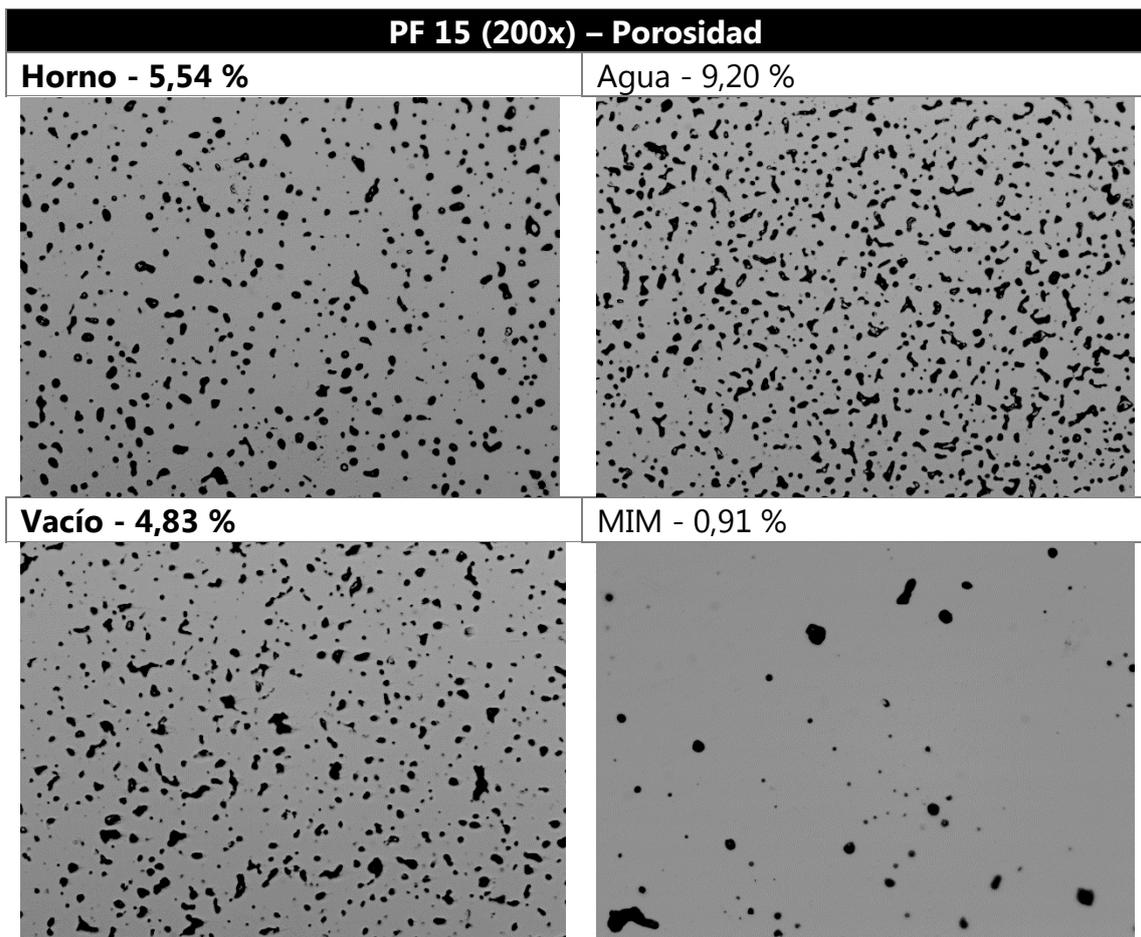


Figura 4.3. Porosidad muestras PF15

Para la aleación PF15, como era de esperar, el proceso MIM presenta nuevamente el menor grado de porosidad de todas ellas, y es similar al de la aleación PF10 de MIM. Sin embargo, se observa que para las probetas obtenidas por PM convencional la porosidad es mucho mayor cuando se utiliza este tamaño de partículas. Al contrario que en el caso anterior, el sinterizado *Vacío* cuenta con menor grado de porosidad que el de *Horno*. Por otra parte, la probeta de *Agua* sigue siendo la de mayor porosidad con diferencia respecto a las demás, casi doblando el porcentaje

respecto a la siguiente de mayor valor. Además, las probetas de PM convencional PF15 tienen un mayor grado de porosidad que las de PF10, esto tiene sentido ya que la formación de poros resulta favorable con el aumento del tamaño de partículas. La correlación con los resultados de densidad es muy buena.

A continuación se muestra la porosidad y micrografías de la aleación PF15F, que tiene el mismo tamaño de partícula que la aleación PF15 pero con mayor contenido de carbono.

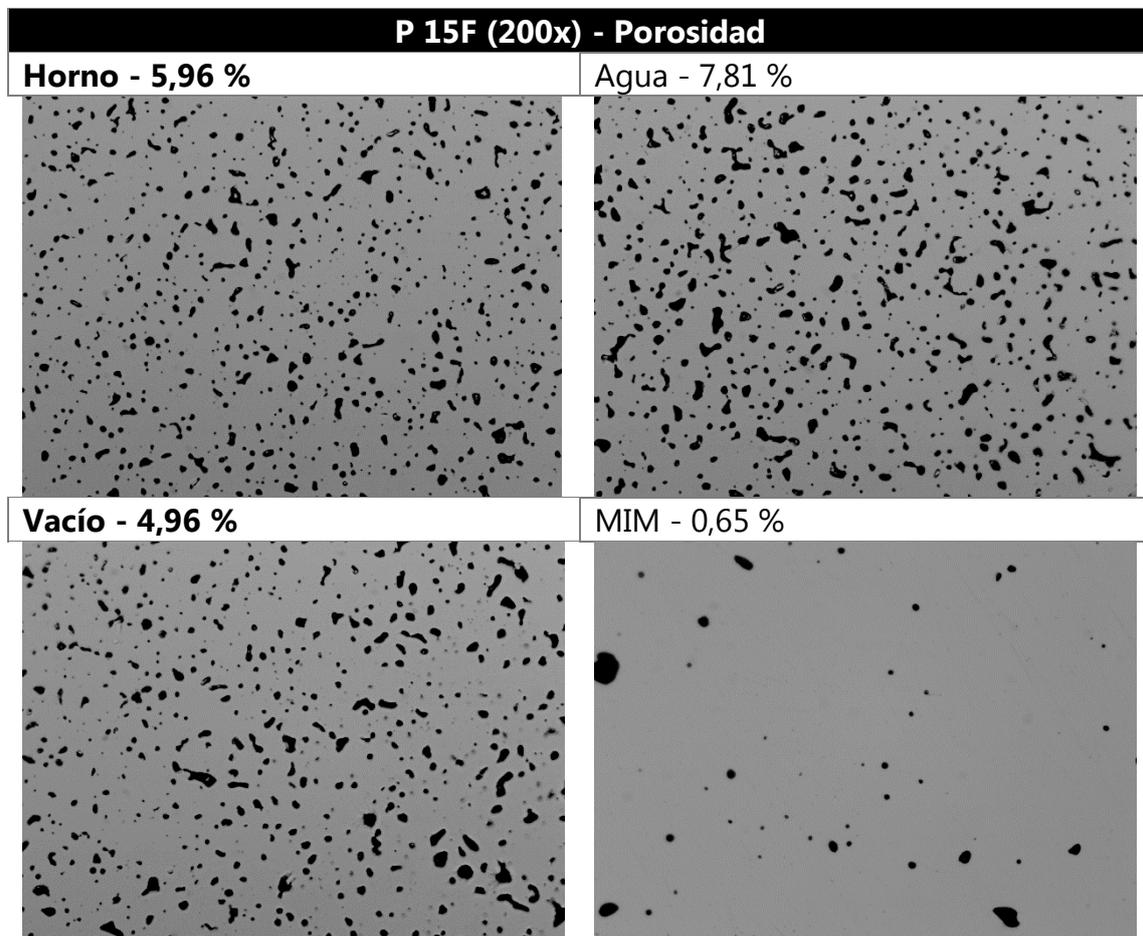


Figura 4.4. Porosidad muestras PF15F

También se alcanza el menor grado de porosidad mediante el proceso MIM, esta vez incluso menor que la aleación PF15, lo que se correlaciona directamente con la densidad prácticamente total observada en el apartado anterior. En lo que respecta a las probetas PM convencionales sus valores de porosidad son similares dentro de lo que cabe a los de la aleación PF 15, pero la probeta de sinterizado *Agua* no tiene un grado de porosidad tan alto como en ésta. Se sigue cumpliendo que la sinterización en vacío da lugar a muestras ligeramente menos porosas y con mayor densidad que las sinterizadas en nitrógeno.

Tras este estudio, se puede comprobar que se cumple la relación inversa entre la densidad y la porosidad de cada muestra.

4.1.3. Microscopía óptica

Los ataques electrolíticos con ácido oxálico y con mezcla ácida de nítrico son los que dan mejores resultados a la hora de identificar los microconstituyentes presentes en nuestras probetas.

En el caso de la probeta PF10 en la figura adjunta podemos observar las diferencias microestructurales en función del método de procesado.

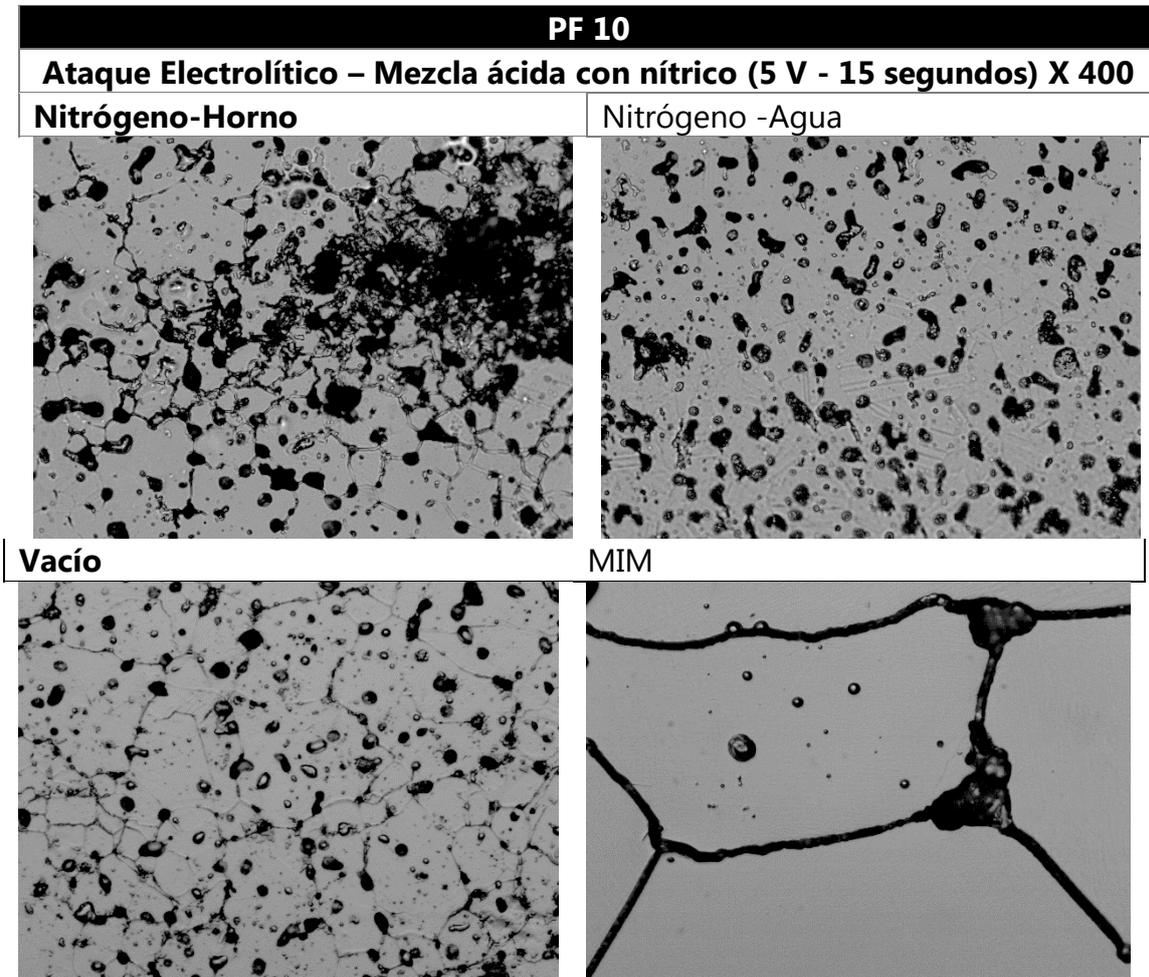


Figura 4.5. Microestructura muestras PF10

En el caso de las muestra enfriada en el horno se observa un ataque en los bordes de grano de la solución sólida en los que se pueden apreciar algunos precipitados en los bordes de grano, probablemente carburos complejos de cromo de tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 y/o fase η (carburos $M_{12}C$ y M_6C). Sin embargo, debido a que el sinterizado se produce en una atmósfera rica en nitrógeno, los precipitados, pueden tratarse de carbonitruros de cromo de tipo M_2X (siendo M cromo y X carbono y nitrógeno), puesto que se encuentran en zonas de gran porosidad y/o grietas en las que el nitrógeno puede tener mejor acceso y formar parte de la estructura. Estos carbonitruros se presentan como un constituyente laminar, el cual se puede intuir levemente en esta aleación.

En la probeta enfriada en agua se observa una matriz resistente en la que los poros comienzan a disolverse pero no se consigue revelar totalmente la



microestructura. Se aprecian las maclas de los granos y algunos precipitados. Al consistir en un enfriamiento rápido no se aprecian los bordes de grano ni tampoco precipitados visibles. Esto parece indicar que la estructura es más resistente y tiene menor grado de precipitación cuando se realiza el enfriamiento en agua.

Con la sinterización en vacío el ataque permite distinguir los granos de solución sólida al disolver preferentemente sus bordes, los cuales son de variadas formas y tamaños. En ellos se aprecian algunos precipitados correspondientes a carburos de cromo de tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 y/o fase η . La gran mayoría de los poros forman parte de los bordes de grano.

Finalmente en el caso de la muestra procesada por MIM se revelan los bordes de grano de la solución sólida, los cuales contienen la mayoría de los poros del material, lo cual es lógico teniendo en cuenta que la difusión a través de los bordes de grano es la última fase del proceso de sinterización. Son granos más grandes que los del proceso PM convencional también en atmósfera de bajo vacío. Los poros transgranulares son prácticamente esféricos. El grado de precipitación es muy bajo aunque se observan algunos precipitados aislados en bordes de grano.

En el caso de la muestra PF15 la figura muestra las micrografías obtenidas después del ataque electrolítico con mezcla de ácido nítrico como en el caso anterior.

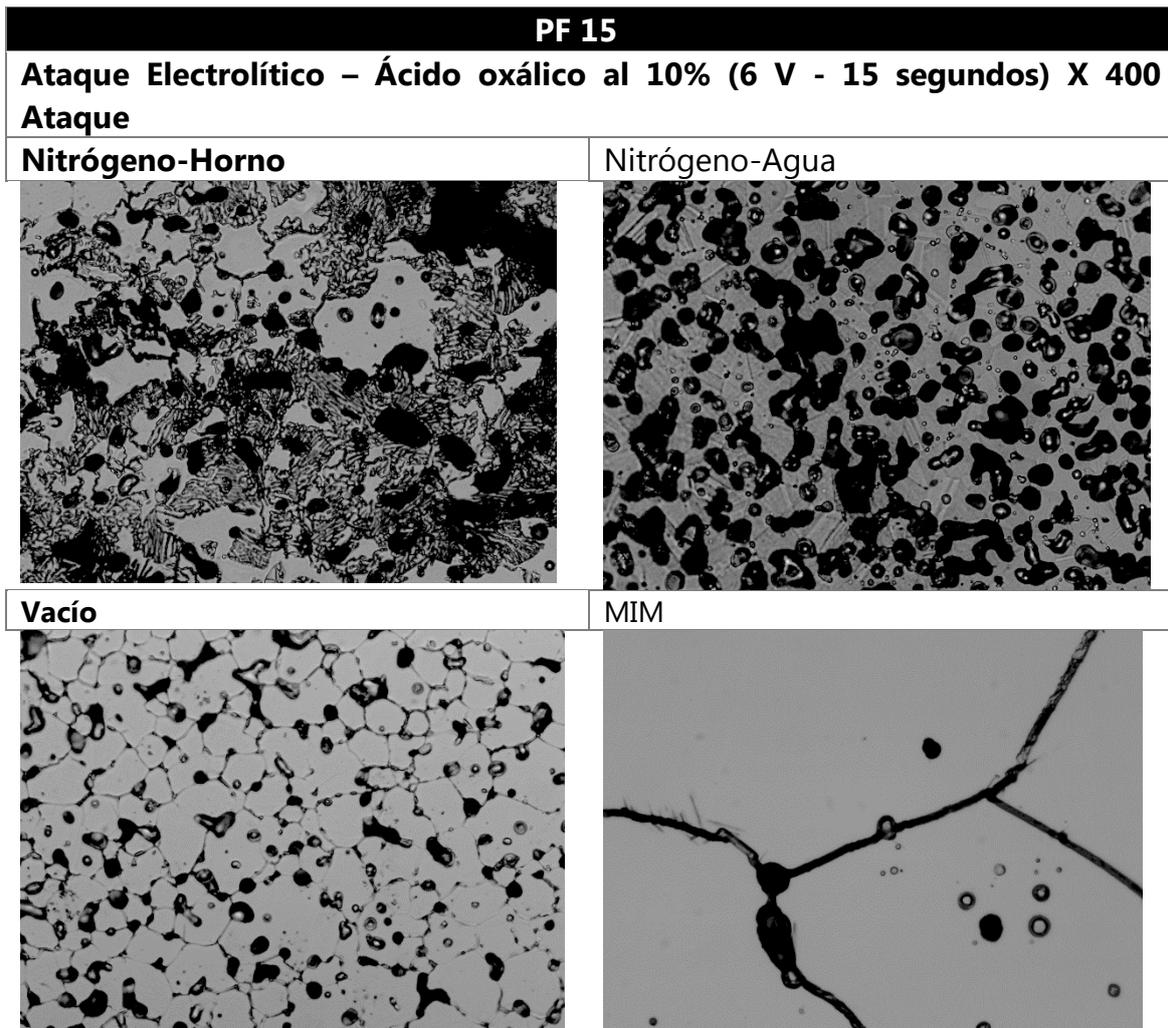


Figura 4.6. Microestructura muestras PF15

En la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en horno es claramente visible una mayor tasa de precipitación que en la probeta PF10. Se aprecia ataque intergranular con precipitados en los bordes y la presencia de un constituyente laminar en la zona de mayor porosidad. Posiblemente el mayor grado de porosidad facilita al gas nitrógeno formar parte del material y posteriormente puede dar lugar a esta estructura de crecimiento celular o discontinuo que también se observa en otros materiales como los aceros inoxidable austeníticos. Por tanto, el constituyente laminar seguramente se trata consiste carbonitruros y/o nitruros complejos de cromo de tipo M_2X en la matriz interlaminar ligeramente descromizada.

La muestra enfriada en agua es mucho más resistente como ya ocurría en la aleación PF10, solamente se consiguen revelar maclas y poros disueltos. El aumento del tiempo y la intensidad del ataque hace que los poros se disuelvan selectivamente y origina la disolución completa de la matriz a su alrededor.

Con sinterización en vacío se observa una microestructura similar a la vista en la probeta PF10. Se observan algunos poros disueltos y se disuelven los bordes de grano, con lo cual, se aprecia una estructura monofásica de grano fino. También hay presencia de algunos precipitados en los bordes. La gran mayoría de los poros forman parte de los bordes de grano

La muestra procesada por MIM también es muy similar a la comentada en la probeta PF10. Una vez más el ataque revela bordes de grano que muestran una microestructura de grano muy grueso con presencia de algunos precipitados en los mismos. Los bordes de grano, a su vez, también son más gruesos comparados con los del proceso PM convencional de *Vacío*.

Finalmente se presenta en la figura 4.7 las micrografías correspondientes a las probetas fabricadas a partir del polvo tipo PF 15F

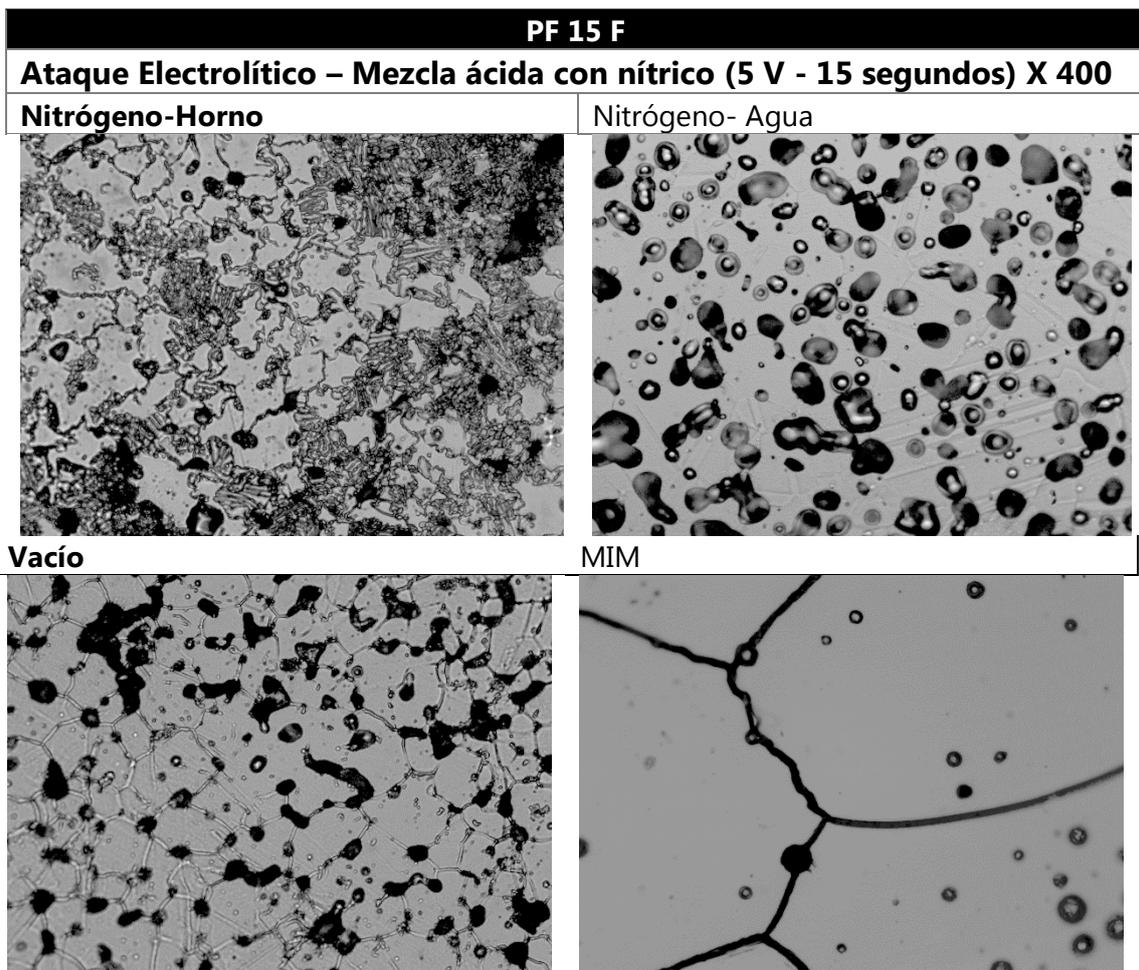


Figura 4.7. Microestructura muestras PF15F

Como en el caso anterior para la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en horno se sigue observando un fuerte ataque intergranular y zonas con un constituyente laminar, probablemente carbonitruros y/o nitruros complejos de cromo de tipo M_2X creados por un proceso de precipitación tipo discontinuo que pueden verse incrementados por el mayor contenido en carbono de esta muestra.

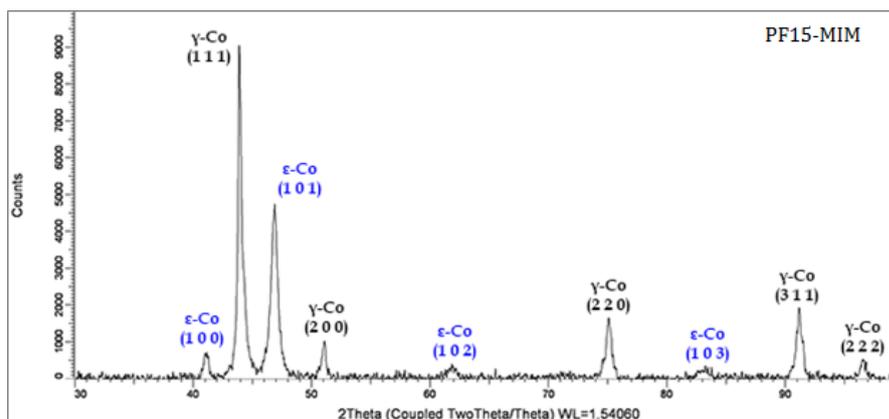
Las probetas sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en Agua, lo único que se consigue revelar son las maclas de los granos que son típicas de una matriz de γ -Co, y también poros disueltos fruto del ataque más prolongado en relación con las probetas de Vacío y MIM.

En la muestra sinterizada en vacío se produce ataque intergranular muy escaso en el que la mayoría de los granos están libres de precipitados. Se observa una estructura granular de grano fino con la mayoría de los poros formando parte de los bordes de grano. Se aprecian algunos precipitados discontinuos en los bordes.

Las probetas del proceso MIM, se revelan bordes de grano de una matriz de cobalto de tamaño de grano mucho más grueso que la que presentan las aleaciones obtenidas por PM convencional. Los granos son de morfología similar a los observados en las probetas del proceso PM convencional de Vacío pero mucho más gruesos y sin apenas maclas.

4.1.4. Caracterización por DRX

Mediante la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) se pretende estudiar las fases predominantes de la aleación. En este caso, se estudian las probetas de la aleación PF 15 para los cuatro procesos de manufactura. Los espectros de DRX de la aleación se muestran en la *Fig. 4.8* de forma conjunta para una mejor comparación.



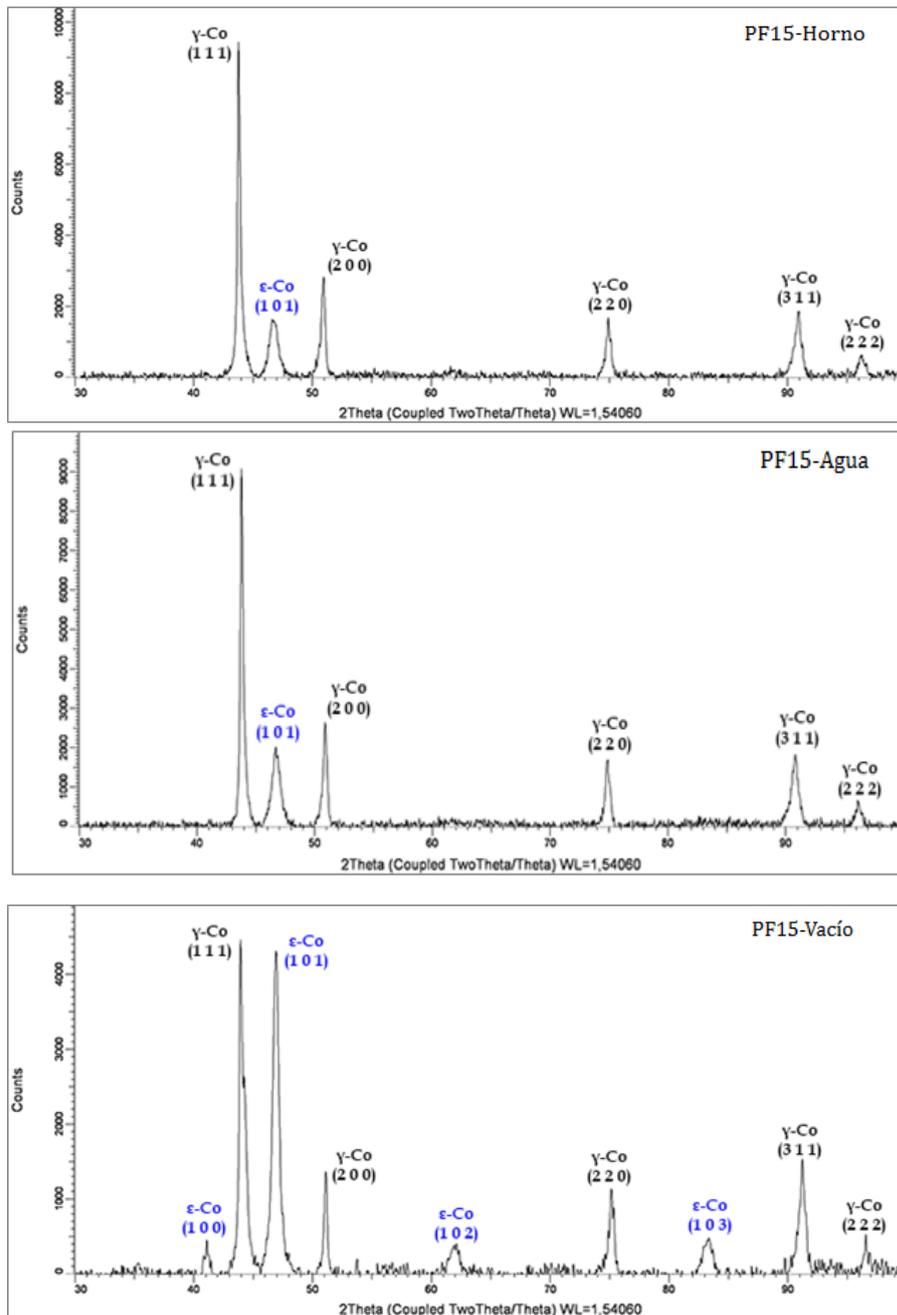


Figura 4.8: Espectros de DRX de las probetas PF15-H, PF15-A, PF15-V y PF15-MIM

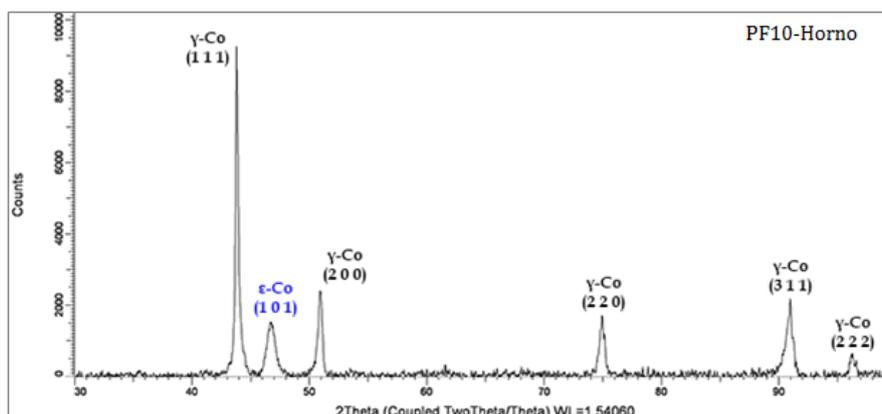
Se comprueba que en las probetas de sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, tanto la de enfriamiento en Horno como la de enfriamiento en Agua, la fase predominante es la $\gamma\text{-Co}$, que se trata de una estructura de matriz de cobalto que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras (FCC). Esto tiene sentido puesto que a pesar de que el cromo y el molibdeno favorecen la transformación a la fase HCP del cobalto ($\epsilon\text{-Co}$), el nitrógeno la reprime, estabilizando por tanto la fase $\gamma\text{-FCC}$ del mismo. Como fases secundarias en ambos análisis se confirma la presencia de carburos de cromo de tipo Cr_{23}C_6 y Cr_7C_3 y de cobalto y molibdeno de tipo $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}$ (fase η), así como la existencia de carbonitruros de cromo de tipo M_2X y un compuesto intermetálico Co_3Mo .

Por su parte, los espectros de DRX de las muestras de sinterizado en vacío de la misma aleación (PF15) determinan que se produce un aumento de la fase hexagonal compacta (HCP) de cobalto (ϵ -Co) respecto a las aleaciones sinterizadas en atmósfera de nitrógeno; lo cual es lógico teniendo en cuenta que existe nitrógeno que estabilice la fase gamma. Aunque sigue predominando la fase FCC de cobalto (γ -Co), en la probeta del proceso MIM se observa que los picos que indican la presencia de ϵ -Co son muy similares respecto a los del proceso PM convencional del mismo sinterizado (PF15-V) (atención a los valores del eje Y). Sin embargo, hay que tener en cuenta que el pico del plano de reflexión (1 1 1) que indica la presencia de γ -Co dobla su intensidad en la probeta de MIM con respecto a la de Vacío, mientras que los picos de los planos de reflexión (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) también de γ -Co sufren a su vez una disminución en la intensidad respecto a la de Vacío. Todo ello indica que la cantidad de fase ϵ -Co es más abundante en la muestra sinterizada en vacío por el proceso de PM convencional.

Además, en la muestra de MIM existe un porcentaje ligeramente mayor de carburos de cromo de tipo Cr_{23}C_6 y Cr_7C_3 , de fase η y de compuesto intermetálico Cr_3Mo respecto a la de Vacío.

Por tanto, se puede concluir que el sinterizado en atmósfera de nitrógeno estabiliza claramente la fase FCC de la aleación y la formación de carbonitruros de cromo, mientras que en los sinterizados de vacío pese a ser la fase FCC aún la predominante, se observa que los picos que indican la presencia de la fase HCP se intensifican e incluso aparecen nuevos. Además, al no formarse carbonitruros de cromo, se forman más carburos de cromo de tipo Cr_{23}C_6 y Cr_7C_3 .

Con objeto de identificar posibles diferencias entre las tres composiciones de polvos en la figura 4.9 se muestran los espectros de difracción en el caso de la probeta sinterizada en nitrógeno y enfriada en horno.



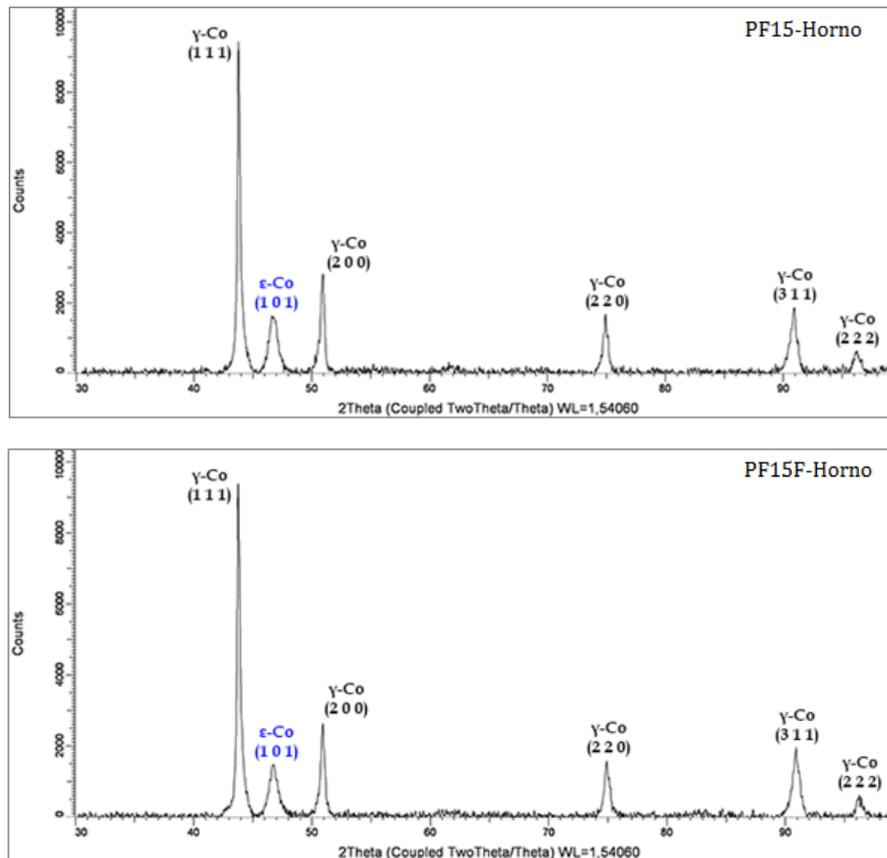


Figura 4.9: Espectros de DRX de las probetas PF10-H, PF15-H y PF15F-H

Como podemos observar las diferencias entre las tres composiciones son mínimas y no afectan a la matriz. Sin embargo, en el análisis se aprecia que, en cuanto a la diferencia en el tamaño de partícula, aleaciones PF10 y PF15, la primera indica un mayor contenido de carburos de cromo de tipo Cr_{23}C_6 y Cr_7C_3 , de fase η y de compuesto intermetálico Co_3Mo que la segunda, lo cual explica las mejores propiedades mecánicas de la muestra PF15, como se verá más adelante en el ensayo de dureza. Por otra parte, la muestra PF15F indica un mayor contenido en carbonitruros de cromo de tipo M_2X , lo cual es lógico puesto que el constituyente laminar revelado tras el ataque electrofítico se encontraba en zonas más porosas donde es más probable la presencia de nitrógeno. Este constituyente laminar no se aprecia tan claramente en la aleación PF10 que, de acuerdo al análisis de DRX, de las tres aleaciones de sinterizado *Horno* es la que menos carbonitruros de este tipo tiene en su estructura.

En cuanto a la comparación del contenido en carbono, aleación PF15 y PF15F, la de más carbono contiene mayor cantidad de carbonitruros de cromo de tipo M_2X y carburos de cromo de tipo Cr_{23}C_6 que la aleación de menos contenido en carbono, mientras que esta presenta mayor contenido de compuesto intermetálico Co_3Mo .

4.2. Caracterización mecánica

En esta sección se procede a la caracterización mecánica de las aleaciones por medio de ensayos de microdureza y macrodureza. Estos ensayos permiten obtener información acerca de la resistencia mecánica del material, la cual es una de las propiedades más importantes junto a la resistencia a la corrosión y al buen comportamiento tribológico ante los fluidos biológicos.

Como en los apartados anteriores sometemos a estos ensayos a todas las probetas del estudio. En ambos ensayos se utilizan medidas de dureza Vickers (HV).

4.2.1. Ensayo de microdureza

Como se ha especificado durante el proceso experimental para este ensayo se toman 10 medidas descartándose los dos valores más bajos. Por lo que se calcula la media y desviación típica estándar de las 8 medidas restantes (*Tabla 4.1*).

Tabla 4.1: Datos ensayo microdureza PF10

Ensayo de Microdureza – Aleación PF10				
Medida	Horno	Agua	Vacío	MIM
1	288,4	292,0	278,9	289,4
2	305,9	304,2	320,3	304,2
3	311,0	303,7	321,5	297,2
4	312,1	292,5	297,2	273,2
5	323,3	296,7	300,4	293,0
6	334,4	307,0	292,0	276,1
7	306,5	311,0	315,0	276,5
8	294,6	311,0	326,3	299,9
Media	309,53	302,26	306,45	288,69
Desviación Típica	14,68	7,68	16,80	11,98

En lo que a la aleación PF10 respecta, los valores de las probetas de PM convencional son muy similares entre sí. La de *Horno* tiene la mayor dureza debido a la baja porosidad y a la presencia de nitrógeno que da lugar a precipitados laminares, que son duros y frágiles. Con la muestra enfriada en *Agua* sucede lo mismo, en este caso el endurecimiento también se asocia al incremento del contenido de nitrógeno como consecuencia de la atmósfera de sinterizado. En este caso se trata de un endurecimiento por solución sólida, que hace que el material adopte una matriz resistente pero con menos precipitados que en el enfriamiento en *Horno*, a causa del rápido enfriamiento al acabar el proceso de sinterización. Sin embargo, su dureza es ligeramente menor, puesto que la porosidad juega un papel muy importante en ese aspecto, además de que la presencia del constituyente laminar también originará un mayor endurecimiento. La muestra sinterizada en *Vacío* no contiene nitrógeno que endurezca la matriz pero tiene un grado de porosidad bastante más bajo que la

muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua que podría justificar su considerable dureza.

Finalmente, la probeta del proceso *MIM* presenta la dureza más baja a pesar de tener muy baja porosidad. Por otra parte los granos son mucho más gruesos que las del resto, lo que origina una disminución de las características resistentes del material. Esto provoca que, a pesar de que la baja porosidad origina materiales más duros, el balance final de lugar a un material ligeramente más blando, debido a que el efecto de la microestructura es más determinante.

Tabla 4.2: Datos ensayo microdureza PF15

Ensayo de Microdureza – Aleación PF15				
Medida	Horno	Agua	Vacío	MIM
1	269,5	267,7	238,1	285,3
2	252,5	236,9	261,9	285,3
3	258,8	247,5	243,5	291,4
4	262,7	266,3	234,3	250,4
5	261,0	252,4	232,1	267,2
6	262,3	245,5	236,9	287,9
7	285,3	274,2	238,5	311,5
8	303,7	249,1	235,8	285,3
Media	269,48	254,95	240,14	283,04
Desviación Típica	16,87	12,95	9,41	17,87

En cuanto a la aleación PF15 (*Tabla 4.2*), cuya composición es la misma que la aleación PF10 pero con un mayor tamaño de partícula, el comportamiento es claramente diferente, ya que en este caso parece que la porosidad juega un papel más relevante. La probeta sinterizada en nitrógeno y enfriada en *Horno* tiene la mayor dureza entre las probetas de PM convencional, seguida de la de enfriamiento en *Agua*, ambas con presencia de nitrógeno, que mejora la resistencia del material. En el primer caso el endurecimiento es mayor como consecuencia de la formación de precipitados, en el segundo caso el endurecimiento es ligeramente menor como consecuencia de la disolución del nitrógeno en la matriz, ya que no llega a precipitar. La probeta de *Vacío* es la menos porosa de las probetas de PM convencional y también la de menor dureza, con lo que se concluye que papel del nitrógeno se impone frente al efecto del grado de porosidad.

Al contrario de lo que sucede con la aleación PF10, en este caso el proceso *MIM* es el que consigue una mayor dureza, gracias a su extremadamente baja porosidad. En el caso de utilizar mayor tamaño de partícula, se ha observado que las diferencias entre densidad y porosidad superficial del material obtenido por pulvimetalurgia convencional y el obtenido por moldeo por inyección son mucho más notables y por tanto en este caso, la menor porosidad compensa el efecto del grano más grueso que presenta la probeta procesada por *MIM*.

Tabla 4.3: Datos ensayo microdureza PF15F

Ensayo de Microdureza - Aleación PF15F				
Medida	Horno	Agua	Vacío	MIM
1	289,9	261,9	274,6	333,8
2	286,3	269,0	259,2	328,2
3	299,9	275,1	247,9	308,7
4	291,4	273,2	279,9	286,8
5	278,4	288,4	252,0	285,3
6	285,3	281,4	305,4	311,0
7	294,6	278,4	242,7	281,9
8	286,8	270,4	265,9	302,1
Media	289,08	274,73	265,95	304,73
Desviación Típica	6,49	8,14	20,47	19,56

La aleación PF15F (*Tabla 4.3*), a excepción de la composición de carbono, que es mayor, presenta las mismas características que la PF15 y también sigue idéntico orden en cuanto a dureza dependiendo del proceso de manufactura. Por tanto, la probeta sinterizada en nitrógeno y enfriada en *Horno* posee la mayor dureza de las probetas PM convencionales, a continuación la de enfriada en *Agua* (ambas contienen nitrógeno) y finalmente la de *Vacío*, con la menor dureza de todas. Una vez más se demuestra que la presencia de nitrógeno origina endurecimiento en el material y este es máximo cuando precipitan fases ricas en este componente.

El proceso *MIM* también ofrece las mejores propiedades mecánicas de la aleación PF15F, tal y como sucede en la PF15. Su alta densificación explica su mayor dureza pese a tener tamaño de grano sensiblemente más grueso que las probetas obtenidas por el proceso convencional.

Para tener una visión general, en la *Fig.4.10* se representan los datos de microdureza de las aleaciones PM.

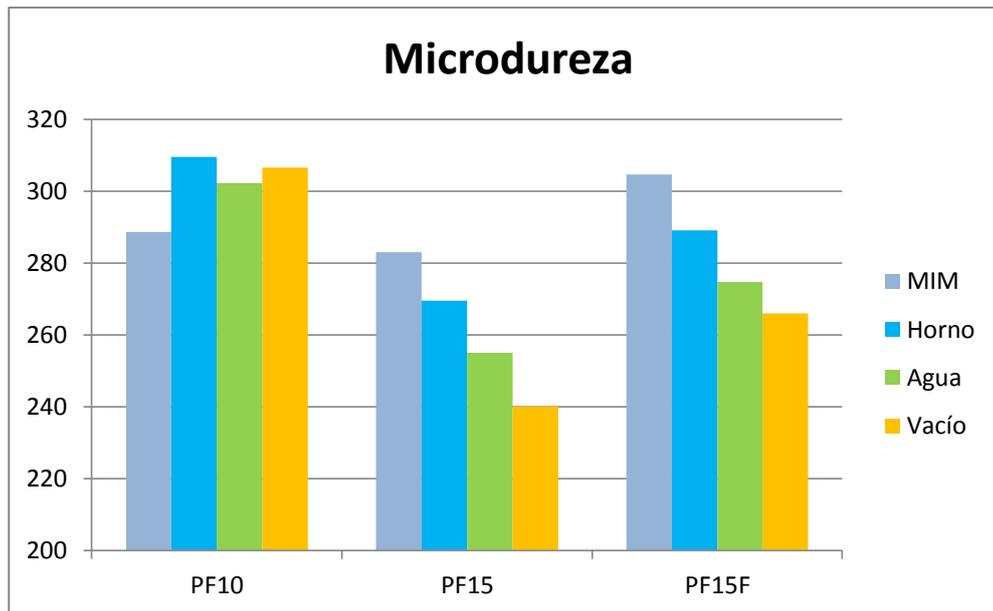


Figura 4.10: Datos microdureza

Comparando directamente las aleaciones PF10 y PF15 de los procesos PM convencionales, cuya única diferencia es el tamaño de partícula, se observa que la primera tiene dureza considerablemente mayores a la segunda. Por lo que la de menor tamaño de partícula se impone en este aspecto. Se concluye por tanto que el uso de polvos de menor granulometría mejora el comportamiento mecánico de las probetas obtenidas por PM convencional. Sin embargo, en el caso de las probetas obtenidas por MIM, además de este efecto se observa que la variable más importante es el contenido en carbono.

Si se comparan las aleaciones PF15 y la PF15F, se observa que para cada proceso la segunda tiene mejores propiedades mecánicas que la primera, esto es debido a su mayor contenido en carbono.

Además, dentro de las probetas de PM convencional, la aleación PF10 no sólo se comporta mejor mecánicamente que la PF15, sino también se impone a las propiedades mecánicas que ofrece la PF15F en los materiales porosos. En el caso de las muestras obtenidas mediante MIM se observa que la más rica en carbono tiene mayor dureza a pesar del mayor tamaño de partícula.

Finalmente, es interesante destacar los valores de dureza que alcanzan tanto las probetas de PM convencional de la aleación PF10 y la probeta del proceso MIM de la aleación PF15F, todas ellas por encima de 300 HV. Estos valores son más que suficientes para su uso como biomateriales.

4.2.2. Ensayo de macrodureza

Este ensayo, a diferencia del de microdureza, consiste en la medición de las diagonales de las penetraciones originadas con el durómetro (4 medidas para cada probeta) y la utilización de cargas mucho más elevadas. A continuación se presentan las tablas de los valores obtenidos mediante la siguiente fórmula ya mencionada durante el proceso experimental.

$$HV = 1.8544 \frac{P}{\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2} \left[\frac{kgf}{mm^2} \right]$$

Donde: P= cte. = 31.25 kg

Tabla 4.4: Medidas ensayo macrodureza PF10

Ensayo de Macroductura – Aleación PF10					
Proceso	Medida	D ₁	D ₂	M	M media
Horno	1	0,42722	0,44400	305,39	295,62
	2	0,45420	0,43586	292,60	
	3	0,45253	0,43605	293,58	
	4	0,45616	0,43651	290,89	
Agua	1	0,45519	0,44017	289,15	270,03
	2	0,48874	0,46730	253,61	
	3	0,46445	0,44769	278,61	
	4	0,48347	0,46297	258,78	
Vacío	1	0,48709	0,48593	244,83	257,71
	2	0,47196	0,47366	259,23	
	3	0,47846	0,45936	263,56	
	4	0,47701	0,46143	263,21	
MIM	1	0,48309	0,49500	242,30	241,56
	2	0,50191	0,51400	224,60	
	3	0,48233	0,49277	243,79	
	4	0,48084	0,47159	237,74	

En la aleación PF10 (Tabla 4.4), a nivel macroscópico, la muestra de mayor dureza es la probeta de *Horno*, seguida de la de *Agua* (ambas con nitrógeno en la estructura), posteriormente la de *Vacío* y finalmente la de *MIM*. Se aprecia que la diferencia es bastante considerable entre unas y otras, al contrario de lo que sucedía en el ensayo de microdureza de esta aleación. Además, la de *Vacío* tiene una gran diferencia respecto a su ensayo de microdureza, en este caso incluso por debajo de la de *Agua* (con el doble de porosidad), por lo que el contenido en nitrógeno es más relevante que el grado de porosidad. La muestra obtenida por *MIM* es la más blanda como ya ocurría en el ensayo de microdureza, esto como ya se comentó puede estar asociado al grano mucho más grueso de la matriz.

Tabla 4.5: Datos ensayo de macrodureza PF15

Ensayo de Macrodureza – Aleación PF15					
Proceso	Medida	D₁	D₂	M	M media
Horno	1	0,47964	0,46712	258,60	254,75
	2	0,47844	0,48920	247,56	
	3	0,47400	0,48094	254,19	
	4	0,47945	0,46725	258,64	
Agua	1	0,50568	0,49562	231,20	219,54
	2	0,52734	0,51074	215,11	
	3	0,51836	0,50492	221,37	
	4	0,51826	0,53114	210,49	
Vacío	1	0,53122	0,54144	201,46	216,36
	2	0,53613	0,54291	199,08	
	3	0,50888	0,49912	228,14	
	4	0,49342	0,49608	236,75	
MIM	1	0,47536	0,48327	252,24	241,94
	2	0,50263	0,49163	234,48	
	3	0,48768	0,48845	243,28	
	4	0,49106	0,49636	237,74	

Lo primero que debemos decir es que hay una excelente correlación entre los datos de micro y macrodureza. También en los resultados de macrodureza se observa que para la aleación PF15 (Tabla 4.5), con mayor tamaño de partícula, la de *Horno* se sigue imponiendo seguida de la de *MIM*, por debajo se encuentran la de *Agua* y *Vacío* respectivamente. Los valores de todas ellas son más bajos respecto a los de la aleación PF10 en cuanto al proceso de manufacturación, lo cual es lógico por su mayor porosidad y menor densidad. La de *Agua*, a pesar de contener nitrógeno y una matriz resistente, presenta un valor de dureza demasiado bajo a causa del efecto del grado de porosidad, que es el más alto de todas las probetas de estudio. En este caso, la probeta sinterizada en vacío por *MIM* presenta macrodureza sensiblemente más alta que la obtenida por PM convencional debido fundamentalmente a su menor porosidad, a pesar de que esta última tiene un tamaño de grano mucho más fino.

Tabla 4.6: Datos ensayo de macrodureza PF15F

Ensayo de Macrodureza – Aleación PF15F					
Proceso	Medida	D ₁	D ₂	M	M media
Horno	1	0,47600	0,45568	267,04	262,01
	2	0,47897	0,46035	262,72	
	3	0,46767	0,47755	259,45	
	4	0,48217	0,46413	258,85	
Agua	1	0,45581	0,46540	273,15	258,44
	2	0,46863	0,47812	258,61	
	3	0,47130	0,48236	254,87	
	4	0,47636	0,49210	247,14	
Vacío	1	0,55771	0,55751	186,38	219,14
	2	0,52159	0,52154	213,03	
	3	0,50037	0,50457	229,53	
	4	0,49031	0,47722	247,62	
MIM	1	0,46946	0,46443	265,80	255,61
	2	0,47554	0,47836	254,75	
	3	0,47751	0,46182	262,71	
	4	0,48558	0,49880	239,21	

En comparación con la aleación PF15, la PF15F (Tabla 4.6) con mayor contenido de carbono, alcanza mejores resultados de macrodureza, nuevamente la probeta de *Horno* tiene el mayor valor, seguida de la de *Agua* (ambas con nitrógeno), luego la de *MIM* que presenta los mejores resultados de macrodureza (y microdureza) dentro de este proceso. Muy por debajo se encuentra la probeta de *Vacío*, que para las tres aleaciones corresponde a la de menor dureza, a excepción de la PF10-MIM. Una vez más los resultados de macro y microdureza coinciden en señalar el efecto del procesado, del tamaño de partícula y del porcentaje en carbono.

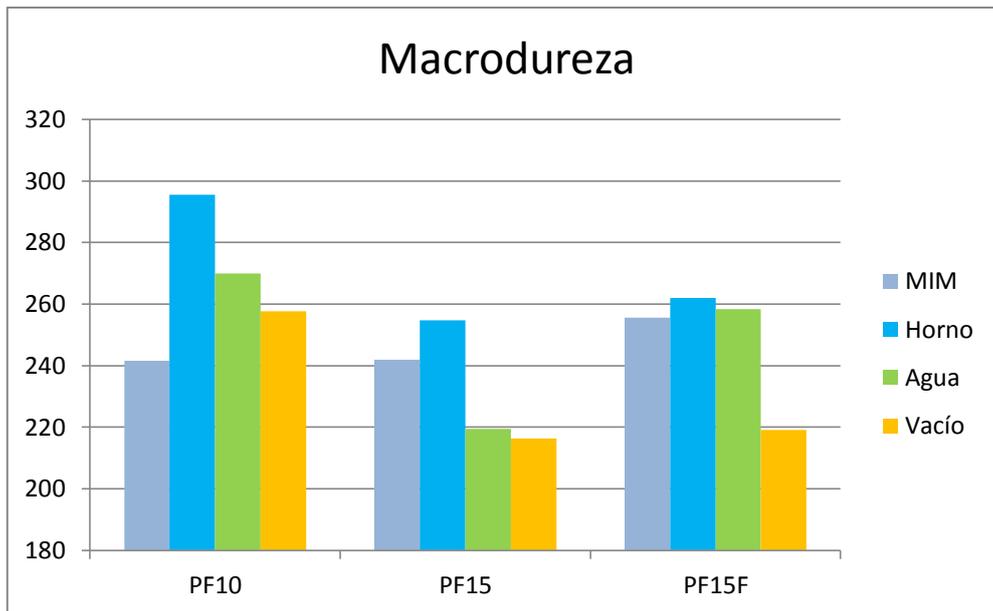


Figura 4.11: Macro dureza de las probetas

En la Figura 4.11 se aprecia que la aleación PF10 corresponde a la de mejores propiedades mecánicas para el proceso PM convencional, mientras que para el proceso MIM la aleación más adecuada sería la PF15F. Esto mismo se podría decir del ensayo de microdureza, por lo que una vez más se corrobora la buena correlación entre los dos ensayos.

4.3. Caracterización tribológica

4.3.1. Desgaste seco

En este apartado se analizan los resultados obtenidos en los ensayos pin-on-disk y pin-on-flat, esto es ensayos de desgaste circular y desgaste lineal realizados en seco sin lubricación. En ambos casos analizaremos los diferentes parámetros obtenidos del registro del tribómetro, esto es coeficiente de fricción y penetración, después determinaremos los datos del desgaste obtenidos a partir de las medidas de la huella realizada y los obtenidos a partir de la pérdida en peso.

Se pretende realizar un estudio comparativo de todos estos parámetros con objeto de evaluar el efecto que la composición del polvo y muy especialmente las condiciones de conformado y sinterización tienen en el comportamiento tribológico del material.

Ensayo pin on disk. Desgaste circular

Comenzamos analizando los resultados proporcionados por el tribómetro (coeficiente de fricción, penetración), para después compararlos con las medidas realizadas a las probetas (pérdida de masa, pérdida de volumen) obtenidos en el ensayo circular sin lubricación.

Coeficiente de fricción (CF).

En la figura podemos observar el comportamiento a fricción de las distintas muestras en cuanto al método de fabricación, para las tres composiciones en estudio en función del tipo de procesado, esto es MIM o PM convencional, y dentro de estas últimas en función de la atmósfera de sinterizado y del medio de enfriamiento. Obtenemos los siguientes datos para los tres tipos de polvos PF10 (Fig.4.12), PF15 (Fig.4.13) y PF15F (Fig.4.14).

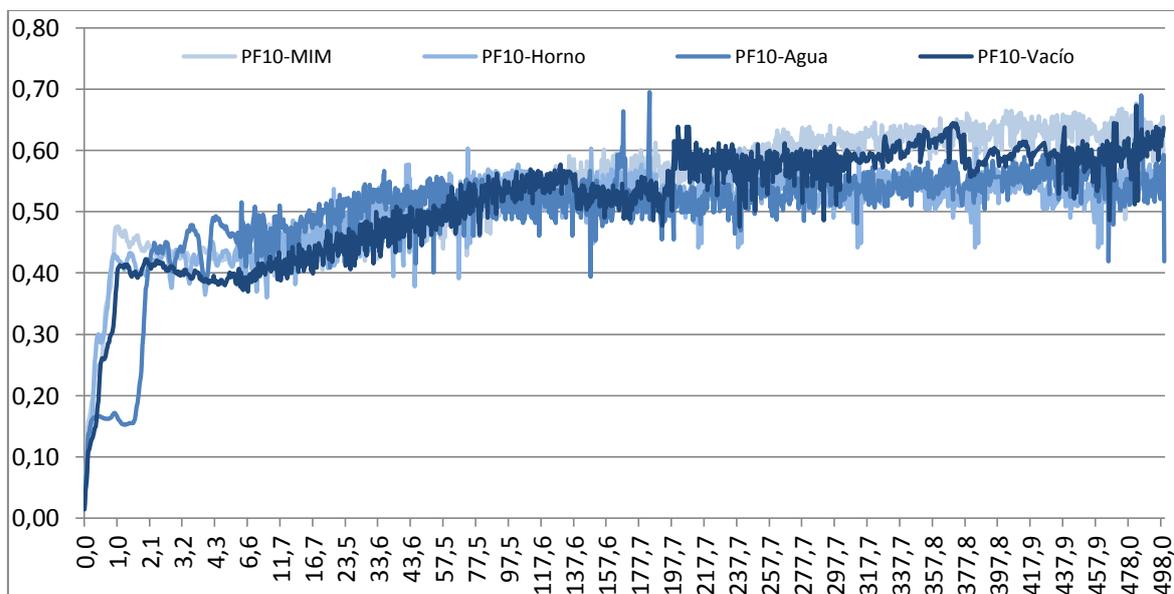


Figura 4.12: Datos coeficiente de fricción PF10

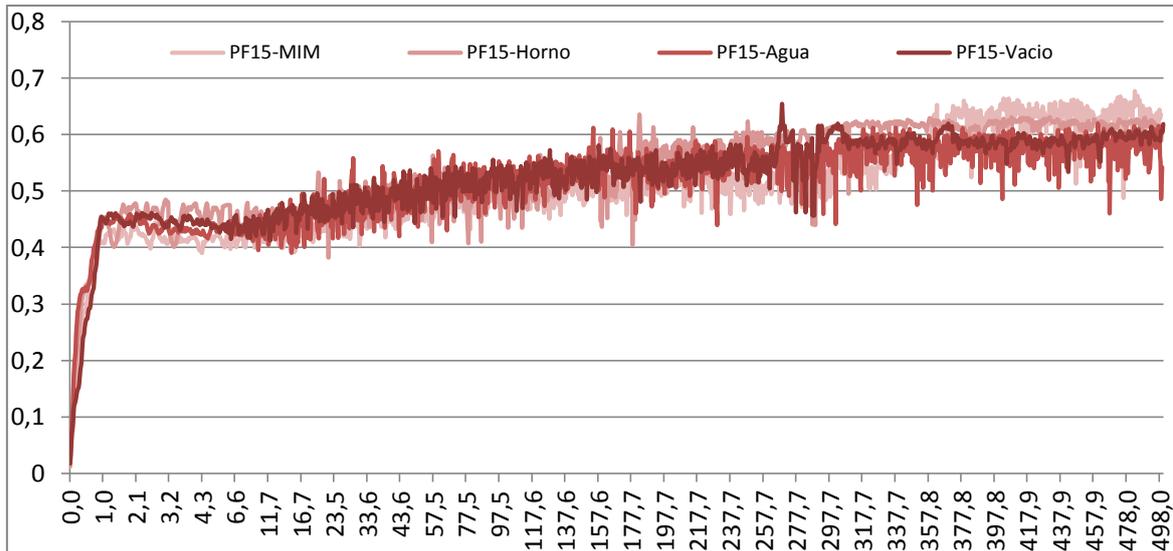


Figura 4.13: Datos coeficiente de fricción PF15

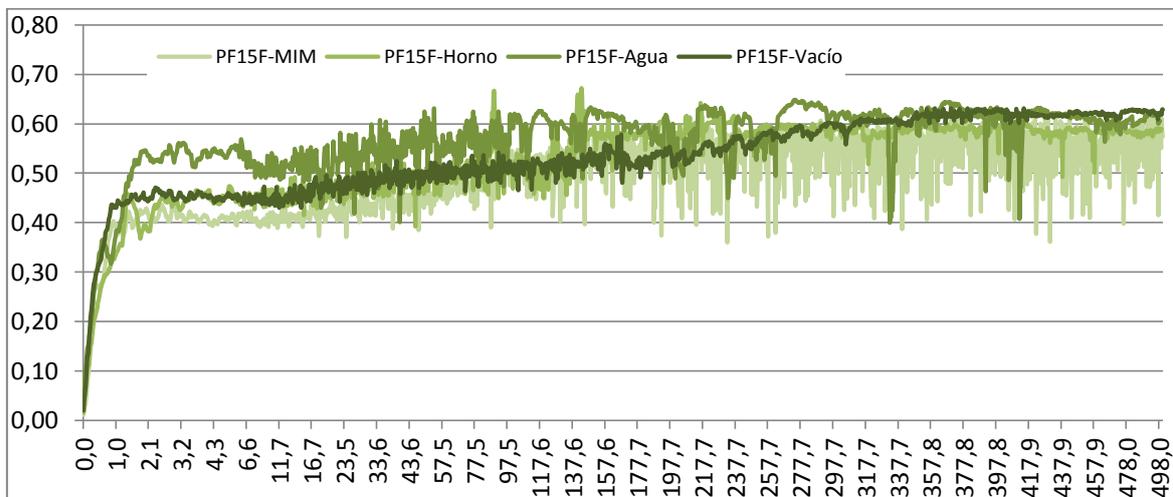


Figura 4.14: datos coeficiente de fricción PF15F

Observamos que para las tres composiciones se obtienen resultados de CF muy similares y tampoco hay grandes diferencias en función del procesado. Sin embargo si podemos apreciar que el máximo coeficiente de fricción se alcanza para MIM tanto en las muestras de PF10 como de PF15, no así en las de PF15F, que el coeficiente de fricción máximo se alcanza para la muestra sinterizada en vacío. En todo caso, no hay apenas diferencias entre las probetas de pulvimetalurgia sea cual sea la atmósfera de sinterización y el material que las conformen.

Para todas las composiciones y para todas las condiciones de fabricación observamos la misma tendencia en la evolución del coeficiente de fricción con el tiempo. Se observa que en los primeros metros hay una subida muy fuerte hasta valores en torno a 0.4 para después ir incrementándose suavemente el valor de CF que usualmente alcanza un valor máximo al final del ensayo. Este valor máximo se sitúa en

torno a 0.6 para las tres composiciones y para los distintos tipos de conformado y sinterización.

En la mayoría de las muestras el registro no es una línea continua sino que aparecen picos como consecuencia del detritus acumulado en la pista de desgaste que provoca una fluctuación en el coeficiente de fricción registrado. Son las muestras procesadas por MIM las que muestran una variación más regular del CF durante todo el registro.

Los valores máximos alcanzados para el Coeficiente de Fricción se muestran en la tabla 4.7:

Tabla 4.7: Valores máximos coeficiente de fricción

	MIM	Horno	Agua	Vacío
PF10	0,67683285	0,60330367	0,6949175	0,67330367
PF15	0,67683285	0,63533741	0,61966598	0,65453929
PF15F	0,62286216	0,67286193	0,64859169	0,63159493

Penetración

A continuación se muestran los resultados de penetración registrados por el tribómetro para las tres composiciones en estudio en función del tipo de procesado aplicado a cada una de ellas (Fig.4.15, Fig.4.16 y Fig.4.17).

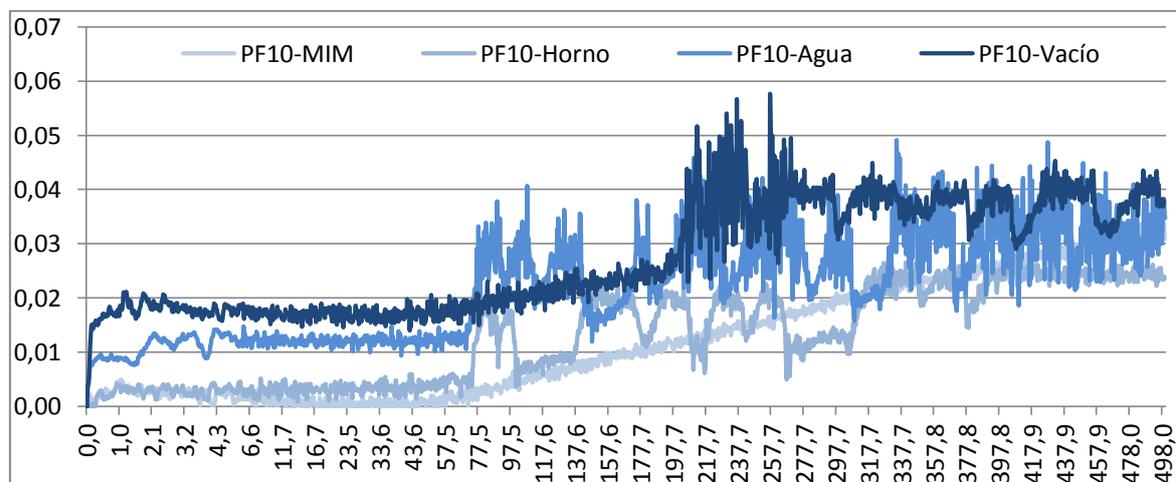


Figura 4.15: Datos penetración PF10 (mm)

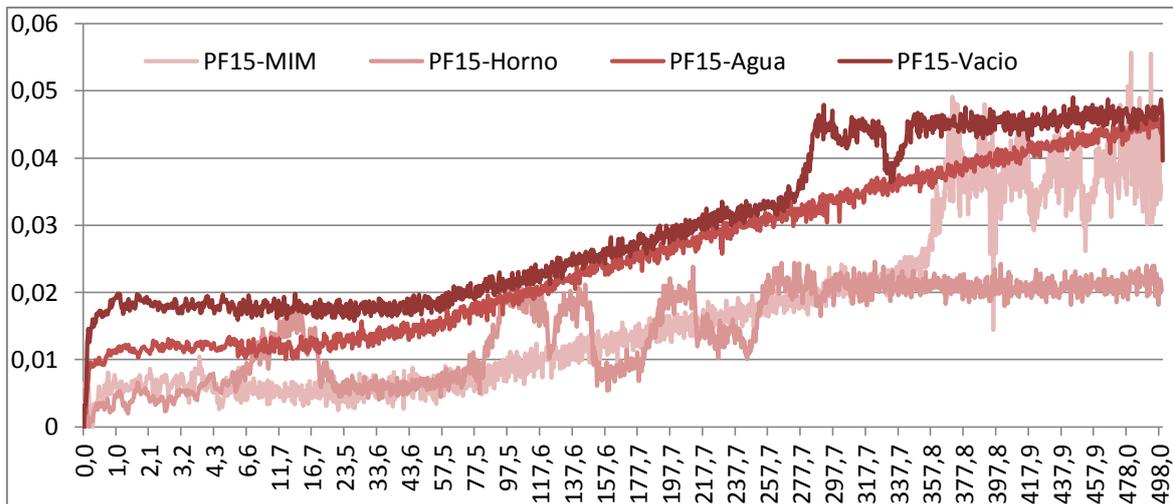


Figura 4.16: Datos penetración PF15 (mm)

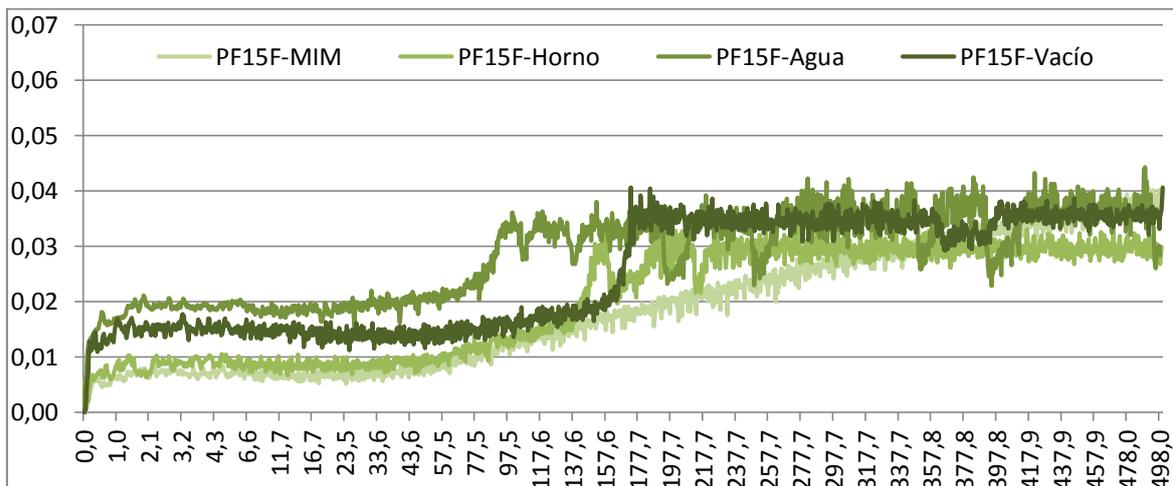


Figura 4.17: Datos penetración PF15F (mm)

En primer término cabe destacar que los valores registrados son en todos los casos muy bajos y por tanto la resistencia al desgaste deberá ser evaluada también mediante parámetros de medida directa del volumen y masa perdidos durante el ensayo. A pesar de ello podemos observar, comparando las distintas probetas de un mismo material, que en general el método de procesamiento MIM posee el crecimiento más constante, alcanzando el mayor valor de penetración final para todos los casos. Con respecto a las probetas de pulvimetalurgia, las sinterizadas en atmósfera de vacío son las que muestran una mayor penetración para las tres composiciones.

A pesar de que no hay grandes diferencias si podemos observar que la tasa de desgaste es ligeramente menor para las muestras sinterizadas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno. Las diferencias en función del medio de enfriamiento son escasas excepto para las probetas tipo PF15 donde la muestra enfriada en el horno es la que muestra valores de penetración claramente menores. Como en el caso anterior

las irregularidades vistas en los registros pueden ser atribuidas a la acumulación de detritus en la pista de desgaste.

Con objeto de observar la influencia del tipo de polvo utilizado en el procesado se muestran en las figuras 4.18, 4.19, 4.20 y 4.21, para los diferentes tipos de procesado las diferencias en función del contenido en carbono y del tamaño de partícula en el registro de penetración con el tiempo.

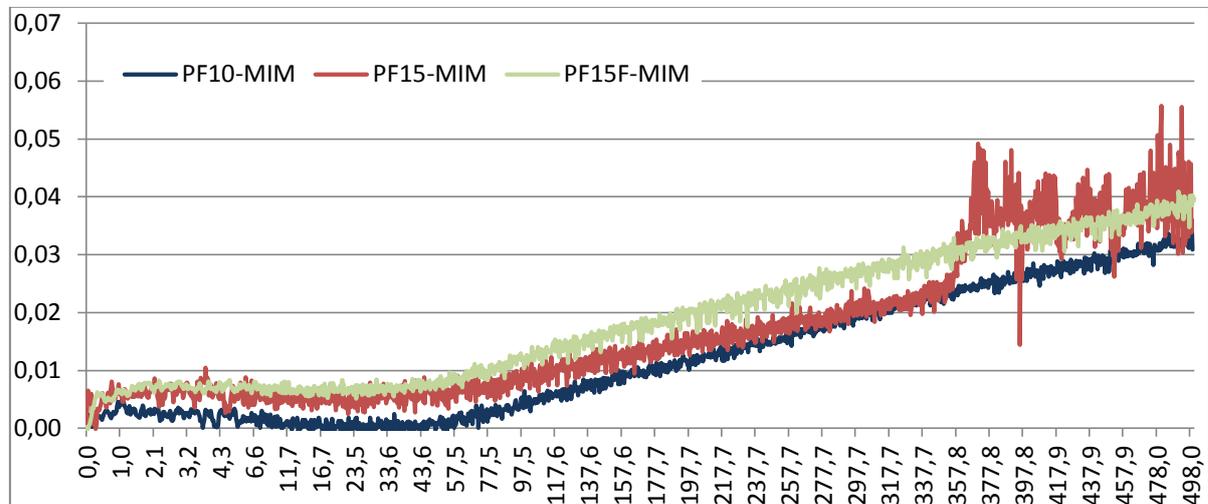


Figura 4.18: Datos penetración procesamiento MIM (mm)

En el caso de la muestra procesada por MIM se observa un comportamiento análogo para las tres composiciones y es al final del ensayo cuando la muestra con menor tamaño de partícula, PF10, es la que presenta una tasa de desgaste más baja. En lo que respecta al contenido en carbono se observa una mayor variación en los datos de penetración registrados en la muestra con mayor porcentaje en carbono, PF15, pero las diferencias son poco significativas.

En las muestras procesadas por PM convencional apenas hay diferencias entre las tres composiciones tal y como observamos en las figuras adjuntas. Las figuras correspondientes a las muestras sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en horno y agua muestran valores de penetración muy bajos para todas las composiciones, lo que es indicativo de un buen comportamiento frente al desgaste.

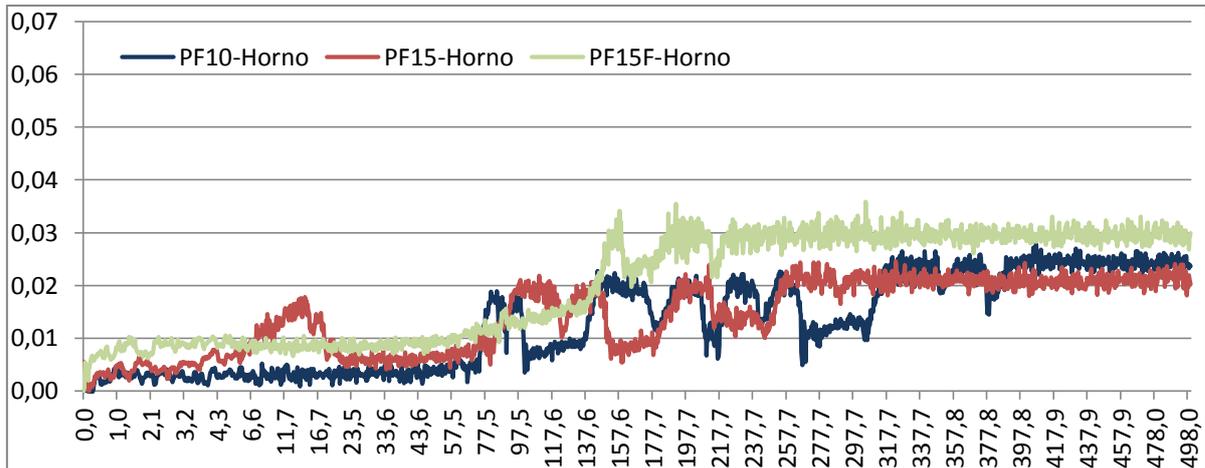


Figura 4.19: Datos penetración probeta sinterizada en atmósfera h2n2 y enfriada en horno

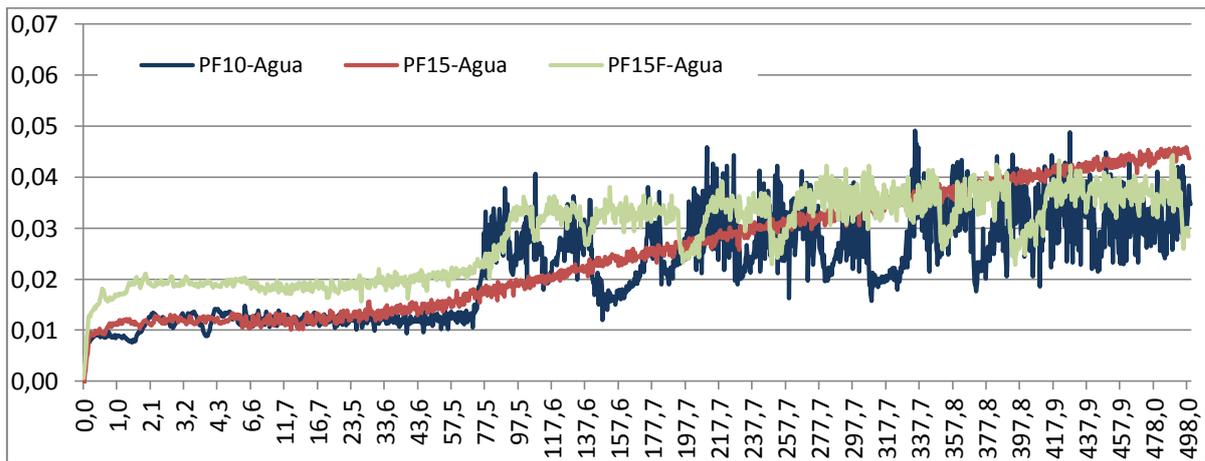


Figura 4.20: Datos penetración probeta sinterizada en atmósfera h2n2 y enfriada en agua

Finalmente para las muestras sinterizadas en vacío pero obtenidas por PM convencional se observa en la figura datos de penetración sensiblemente más altos al final del ensayo que los observados en atmósfera de nitrógeno. En este caso es la muestra de mayor tamaño de partícula y con mayor porcentaje en carbono, PF15, la que registró datos de penetración más elevados.

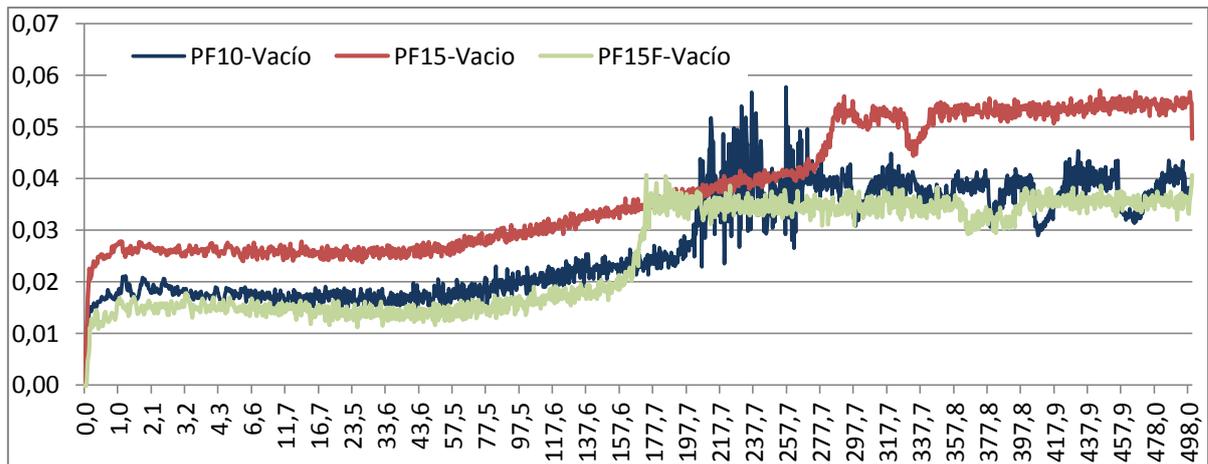


Figura 4.21: Datos penetración probeta sinterizada en atmósfera de bajo vacío y enfriada en horno

A modo de conclusión en la tabla adjunta podemos observar que respecto a la comparativa entre distintos materiales para cada método de procesamiento, las probetas sinterizadas en nitrógeno, enfriadas en horno y en agua, tienen un comportamiento similar con datos de penetración muy bajos y sin que se aprecien diferencias sustanciales en cuanto al tipo de polvo utilizado en la preparación. Para las muestras procesadas por MIM los datos son ligeramente más altos y son las probetas sinterizadas en vacío, y muy especialmente la composición PF15, las de mayor penetración y por tanto peor resistencia al desgaste.

A continuación, los valores finales de penetración para cada probeta se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8: Valores finales de penetración

	MIM	Horno	Agua	Vacío
PF10	0,0308795	0,2362394	0,03469133	0,03780937
PF15	0,04168415	0,01626301	0,04362917	0,06164694
PF15F	0,03969669	0,01637411	0,02834606	0,04065847

Variación de masa

Tal y como acabamos de comentar mediante los datos de penetración registrados en el tribómetro no se aprecian diferencias significativas ni en la composición del polvo ni en cuanto al tamaño de partícula. Hemos observado que los datos de penetración, primero son muy bajos en todos los casos, y en segundo lugar que se ven muy influidos por la presencia de residuos que quedan sobre la pista de desgaste. Por ello se pretende evaluar la resistencia al desgaste mediante algún otro parámetro que pudiera ser más representativo. En este sentido la figura 4.22 muestra la tasa de desgaste registrada en los diferentes materiales y para las diferentes

composiciones en función de la pérdida de masa total que produce el ensayo de desgaste en las diferentes probetas.

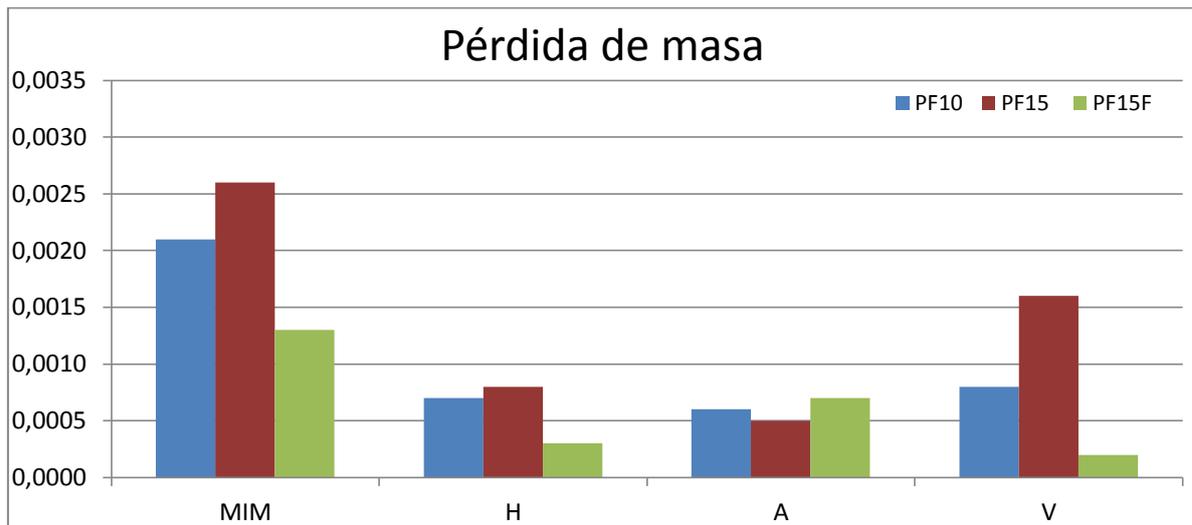


Figura 4.22: Variación de masa por material y procesamiento

Con este seguimiento se observa que las mayores pérdidas de masa las sufren las probetas procesadas por MIM, a continuación las sinterizadas por PM convencional en vacío y finalmente que el mejor comportamiento se obtiene para aquellas que han sido sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$, y dentro de estas últimas el mejor comportamiento general corresponde a las muestras enfriadas en agua.

A pesar de este comportamiento general también observamos que si se aprecian diferencias en cuanto al tipo de polvos además del procesado. En general observamos que la muestra con menor tamaño de partícula, PF10, sufre menores tasas de desgaste que su equivalente PF15. En cualquier caso, las diferencias son escasas, por lo que intentaremos que valorar el efecto del tipo de polvo y del conformado con un último método que es la medida del volumen perdido a partir de la medida de la anchura de la pista de desgaste tal y como recomienda la norma ASTM G99.

Volumen perdido

La figura 4.23 muestra la tasa registrada a partir de la medida del volumen de la huella registrada al final del ensayo.

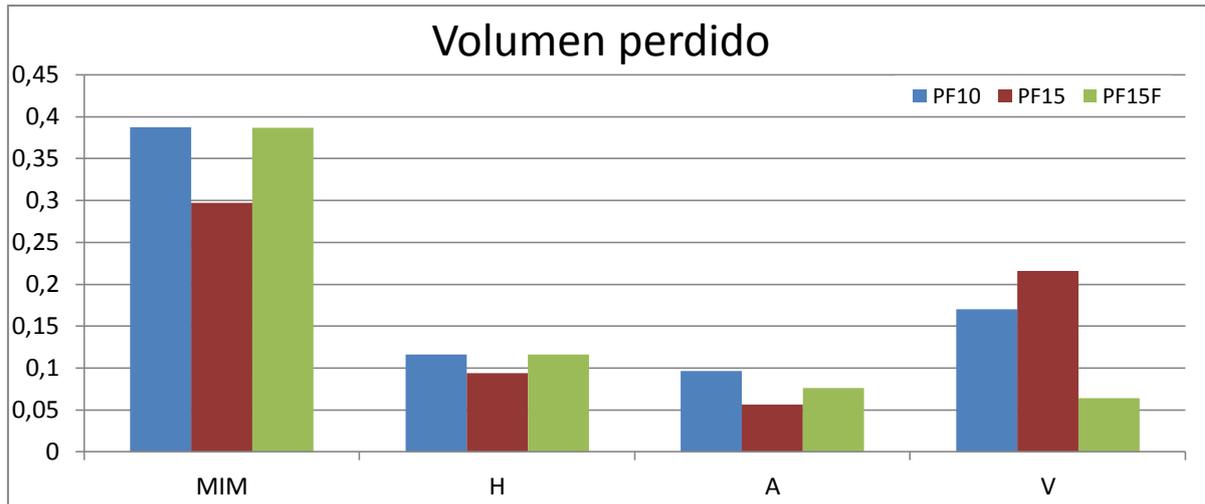


Figura 4.23: Datos de volumen perdido por material y procesamiento (mm^3)

En buena correlación con los resultados anteriores se puede concluir que las probetas fabricadas por MIM son las que mayor desgaste sufren, mientras que las probetas obtenidas por PM convencional y sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno son las de mejor comportamiento. Con respecto al efecto del medio de enfriamiento son las muestras enfriadas en agua las de menor tasa de desgaste y por tanto mejor comportamiento tribológico.

En cuanto a los datos de volumen desgastado en función del tipo de material base utilizado para fabricar las probetas se observa que son muy similares entre sí, tanto si tienen diferentes tamaños de partícula como distintas concentraciones de carbono, sin embargo de forma general se aprecia que la aleación de PF15, con tamaño de partícula ligeramente grano más grande, presenta mayor resistencia al desgaste. El efecto del carbono es diferente en función del tipo de procesado. En general las muestras con menor porcentaje en carbono presentan tasas de desgaste mayores excepto en el caso de la probeta PM sinterizada en vacío que es precisamente la muestra de menor contenido en carbono y mayor tamaño de partículas, PF15F, la de mejor comportamiento.

Ensayo pin on flat. Desgaste lineal

Los últimos ensayos realizados en seco serán los de desgaste lineal, y seguiremos el mismo guión de análisis de resultados que para el desgaste circular.

Coeficiente de fricción (CF)

A continuación se muestra una comparativa de los distintos métodos de procesamiento para cada uno de los tres materiales utilizados (Fig.4.24, 4.25 y 4.26).

En este caso vemos que el registro del coeficiente de fricción es claramente diferente al observado en el ensayo circular. Aparece un valor máximo cuando el pin se encuentra en el centro de la probeta y va disminuyendo en dirección positiva y negativa cuando se dirige a uno u otro extremo de la muestra. Por tanto, las variaciones tan grandes en el coeficiente de fricción se deben a la discontinuidad de movimiento característica de un desgaste lineal.

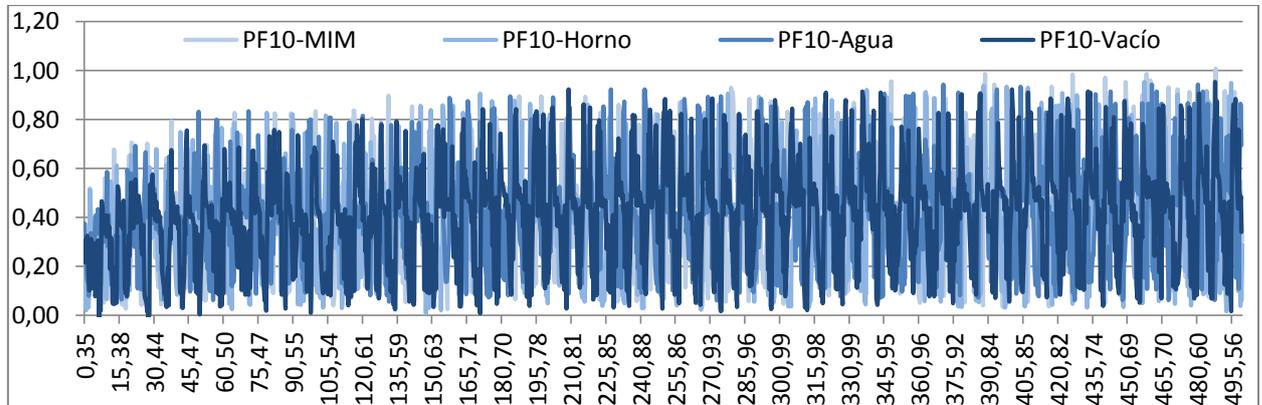


Figura 4.24: Datos coeficiente de fricción PF10

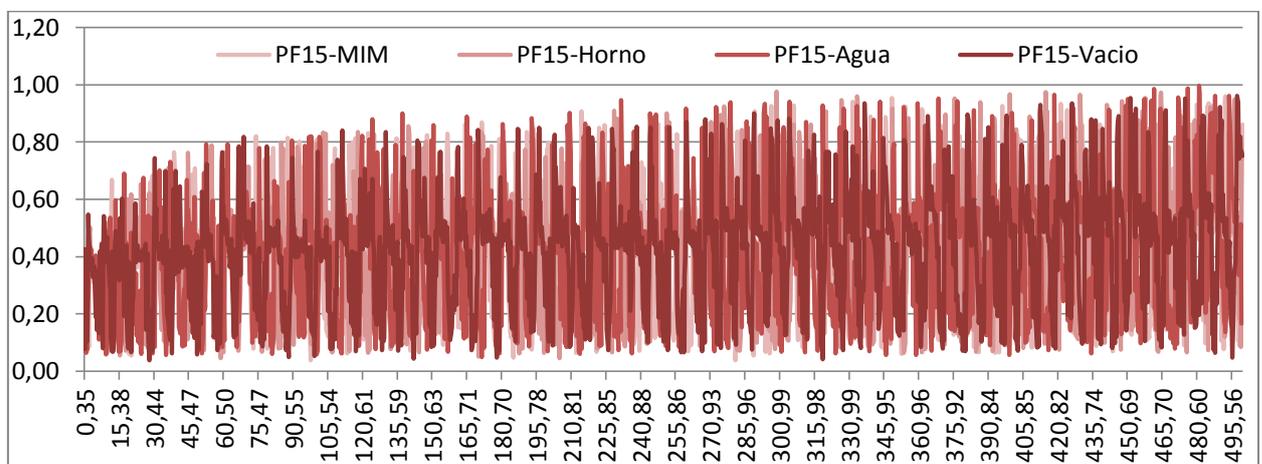


Figura 4.25: Datos coeficiente de fricción PF15

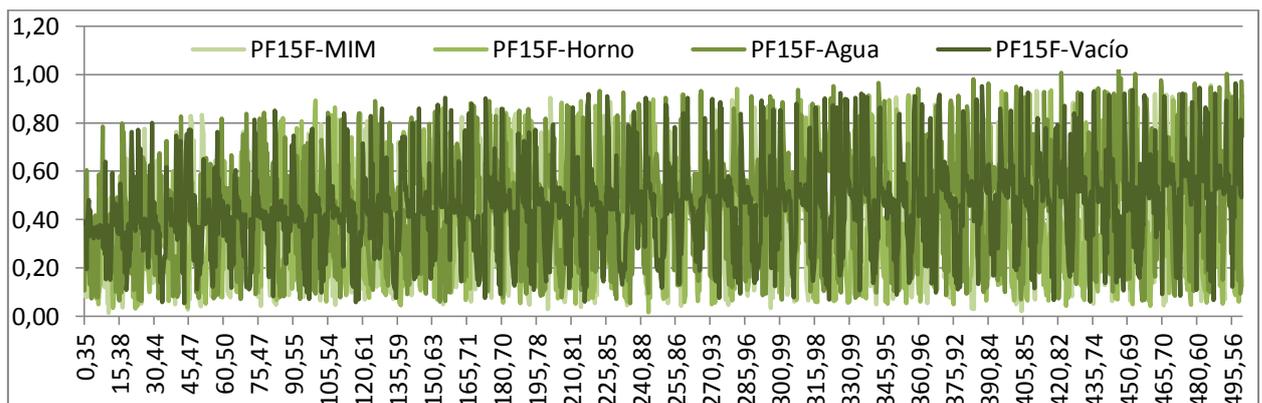


Figura 4.26: Datos coeficiente de fricción PF15F

En primer lugar cabe poner de manifiesto que el coeficiente de fricción registrado en el ensayo lineal, lo que constituye el coeficiente de fricción estático, es sensiblemente superior al observado en el ensayo circular. Esto es lógico, todos los materiales presentan coeficientes de fricción dinámicos menores que los estáticos.

Se observa que para las tres composiciones de material se tienen unos resultados de CF muy similares y tampoco se aprecian grandes diferencias en función del procesado. No obstante las composiciones de PF10 y PF15, hasta los 60 metros tienen un crecimiento mayor del CF ya que son menores en su inicio comparadas con el material PF15F que alcanzan unos valores mayores en los primeros metros del ensayo. A partir de esta distancia los valores de CF para las tres composiciones crecen de forma similar hasta alcanzar un valor medio sobre 0,6 y un valor máximo sobre 0,9.

Penetración

En primer lugar comparamos los distintos métodos de fabricación para un mismo tipo de polvos pulvimetalúrgicos. Al igual que ocurría en los datos de penetración registrados en el ensayo circular los valores son bajos y apenas hay diferencias entre las diferentes composiciones y diferentes procesados.

Como vemos a continuación el registro no es continuo como en el caso del ensayo circular debido a que al propio movimiento del pin sobre la muestra. Vemos irregularidades como consecuencia de que en los extremos la penetración es ligeramente inferior al centro con lo que en cada ciclo se observan estos picos.

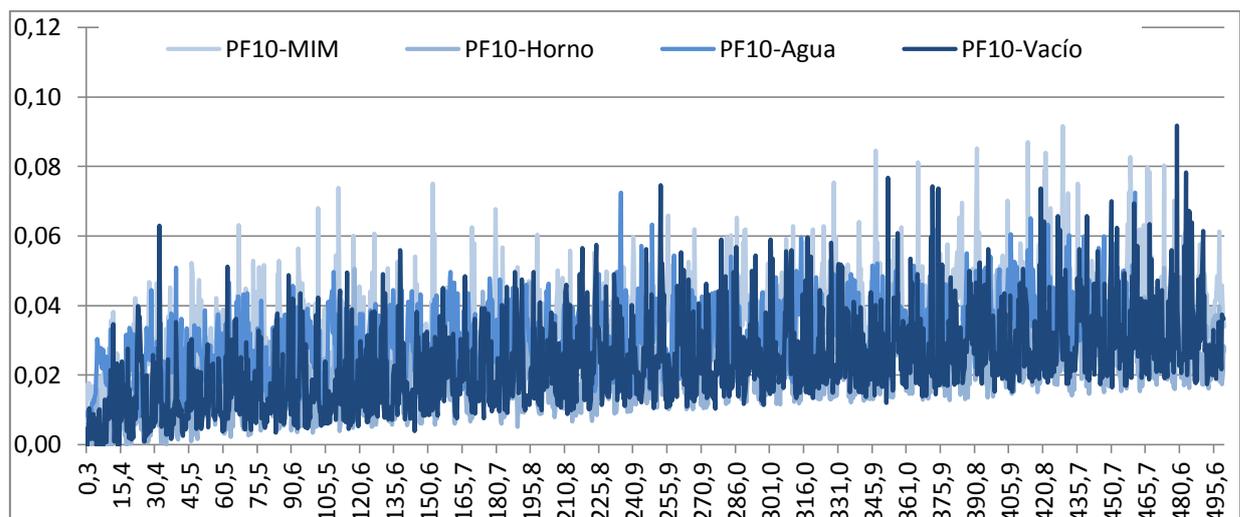


Figura 4.27: Datos penetración PF10 (mm)

En este primer caso, la composición de PF10 (*Fig.4.27*), el valor medio de la penetración y su incremento a lo largo del ensayo para todos los tipos de procesamiento es similar. Sin embargo, los picos alcanzados para la probeta de MIM y de vacío, son mayores que los observados en las probetas sinterizadas en nitrógeno.

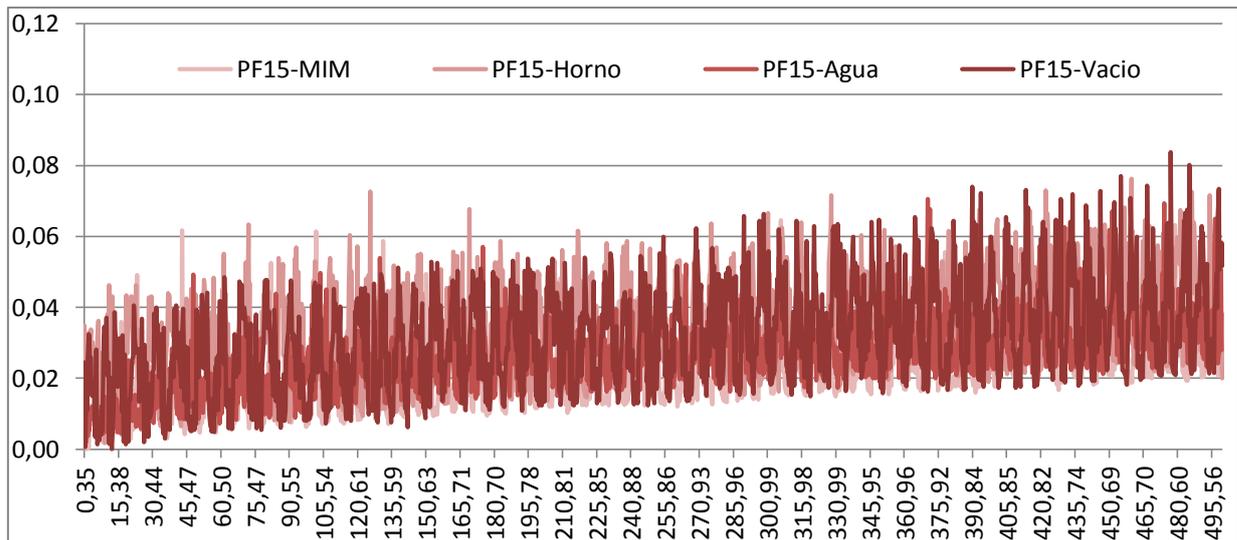


Figura 4.28: Datos penetración PF15 (mm)

En el caso de la composición de PF15 (Fig.4.28), las variaciones de todos los tipos de procesamiento son similares, excepto para la muestra sinterizada en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriada en agua, que muestra una penetración ligeramente menor al final del ensayo. Ocurre lo mismo para el valor medio de la penetración, la muestra sinterizada en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriada en agua tiene una penetración media menor.

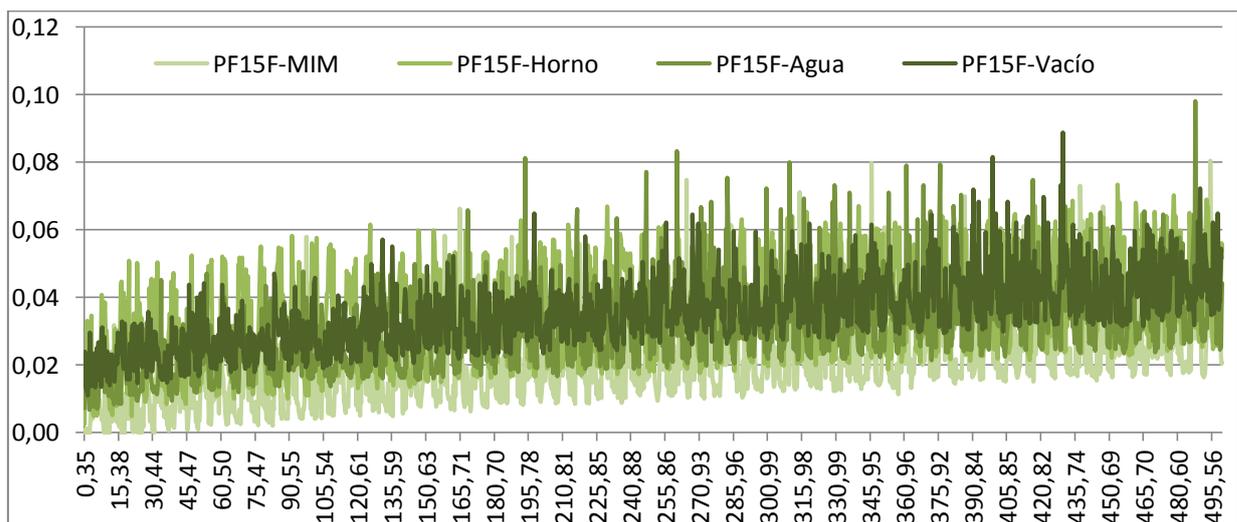


Figura 4.29: Datos penetración PF15F (mm)

Por último, en las muestras de PF15F (Fig.4.29) es en las que se observa una mayor variación entre los distintos procesados. La probeta de MIM presenta la menor penetración de todas ellas. En cuanto a las de pulvimetalurgia, se observa un valor medio similar en las tres, sin embargo ambas probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ tienen mayores oscilaciones respecto al valor medio, comparadas con la probeta sinterizada en vacío.

Al igual que en los ensayos de desgaste circular, ahora comparamos un mismo proceso de fabricación entre los distintos materiales, para observar la influencia del tipo de polvo. Comenzamos con las probetas procesadas por MIM, figura 4.30.

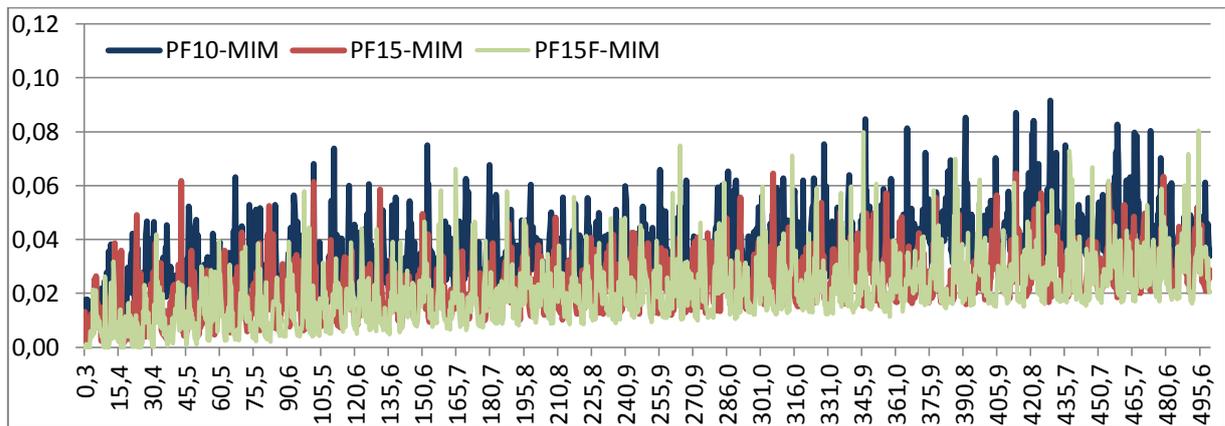


Figura 4.30: Datos penetración procesamiento probetas MIM (mm)

Las probetas de MIM de todos los compuestos presentan las típicas irregularidades del ensayo líneal, pero más acusadas si cabe que para el resto de conformados, con picos cada ciertos metros bastante alejados de su valor medio, el cual es muy próximo en los casos del compuesto PF15 y PF15F, y que comparados con el PF10, son ligeramente inferiores que los de este último.

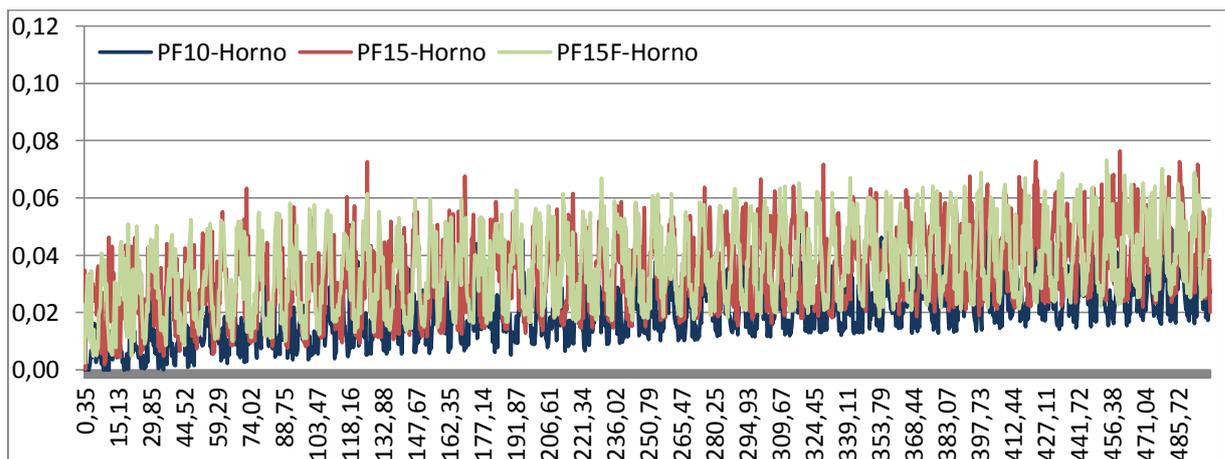


Figura 4.31: Datos penetración probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en horno (mm)

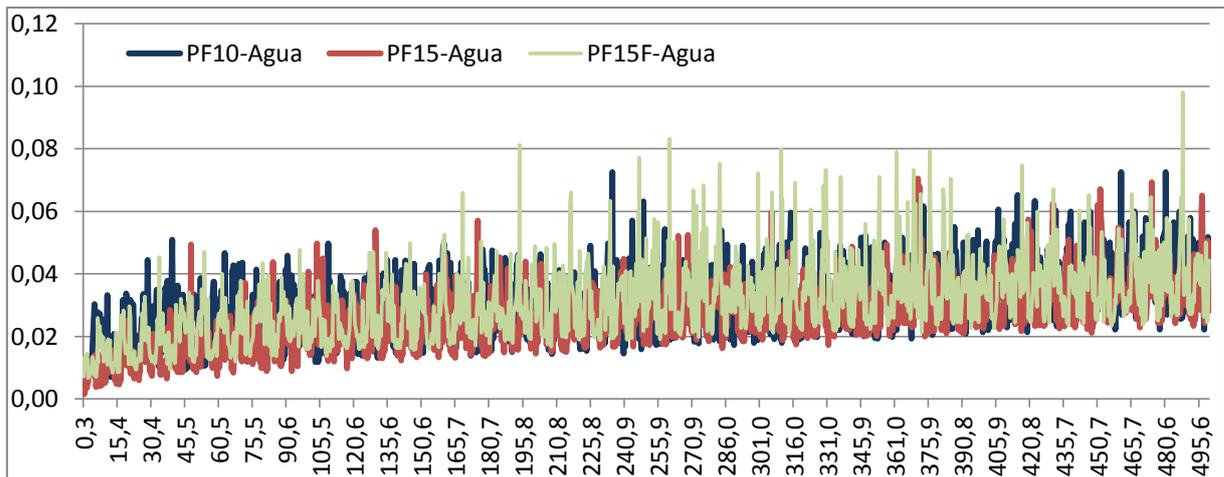


Figura 4.32: Datos penetración probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en agua (mm)

En cuanto a las probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ (Fig. 4.31 y 4.32), las enfriadas en horno tienen una variación en los valores de la penetración ligeramente mayor que las enfriadas en agua, al igual que su valor medio. No obstante las probetas enfriadas en agua presentan irregularidades picos mas pronunciados en su comportamiento. En las muestras enfriadas en horno los datos de la probeta PF10 son ligeramente inferiores al resto.

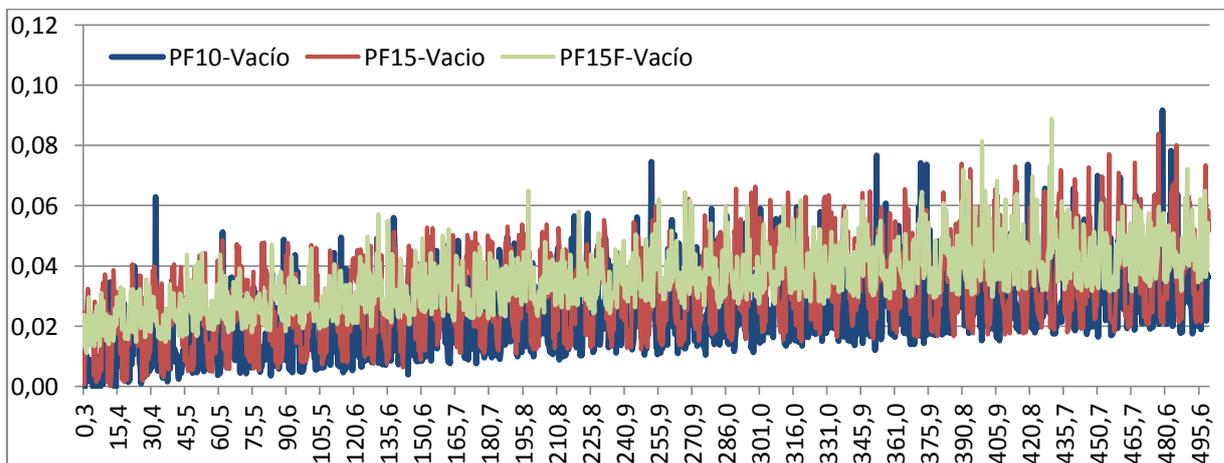


Figura 4.33: Datos penetración probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío y enfriadas en horno (mm)

Las probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío (Fig.4.33), tanto las del compuesto PF10 como el PF15 tienen una oscilación de la penetración similar, al igual que su valor medio. En cuanto a la probeta del compuesto PF15F, posee una variación menor de sus valores, sin embargo el valor medio es ligeramente superior al de los otros dos compuestos.

Por tanto podemos concluir que tampoco con el ensayo lineal los datos de penetración obtenidos por el tribómetro nos permiten establecer diferencias claras en cuanto a la resistencia al desgaste de las muestras ni por composición ni por procesado

con lo que debemos utilizar otros parámetros de medida como son la variación de masa y la variación de volumen que vemos a continuación.

Variación de masa

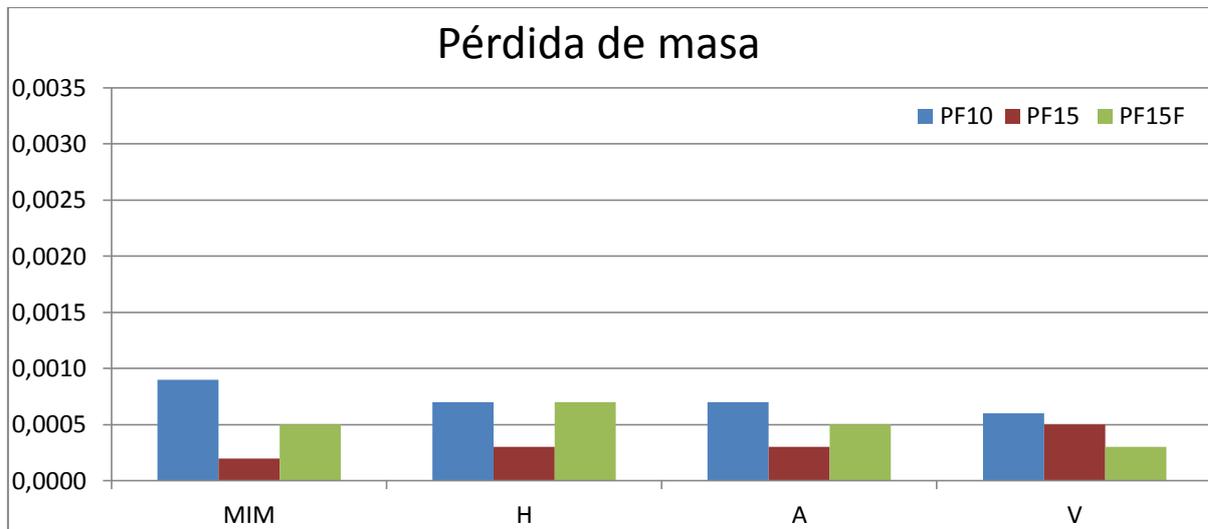


Figura 4.34: Datos masa perdida (g)

En este caso y en comparación con los ensayos circulares, las pérdidas de masa (Fig.4.34) son menores en todos los casos, sobre todo para las probetas fabricadas por MIM, lo que hace que exista una mayor similitud entre todos los procesados. En cuanto a las probetas conformadas con polvo de menor tamaño de partícula se cumple que es la probeta procesada por MIM la que sigue dando mayor tasa de desgaste. En cuanto al resto de composiciones para la PF 15 las mayores pérdidas se registran para la probeta sinterizada en vacío por PM convencional y para la PF15F por el contrario es para las muestras sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en horno.

Con respecto al efecto del tipo de polvo de partida de manera general, las probetas del material PF15, mayor tamaño de partícula y menor porcentaje en carbono, son las que muestran un mejor comportamiento al desgaste en comparación con el resto.

Volumen perdido

A continuación en la figura 4.35 observamos las pérdidas de volumen que de acuerdo con la norma ASTM G99 se ha registrado en el ensayo lineal.

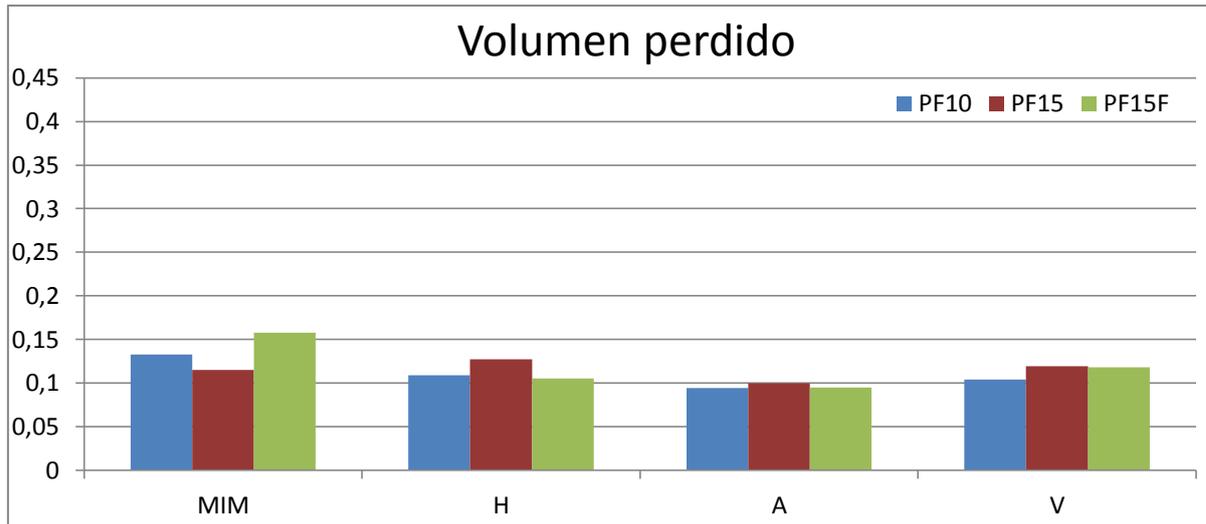


Figura 4.35: Datos volumen perdido por material y técnica de procesamiento

En primer lugar cabe poner de manifiesto que como también se ha visto en los resultados de pérdida de masa la medida de la variación de volumen no aporta tanta información como en el caso de los ensayos circulares, ya que existe muy poca diferencia entre las distintas probetas, tanto las de diferente tamaño de partícula como las de distinta composición. Por tanto el ensayo circular es especialmente recomendable. En el ensayo lineal quizá para observar diferencias sería necesario aumentar la carga de ensayo o la distancia para detectar mayores pérdidas de volumen, los datos son mucho menores que los observados en el ensayo circular especialmente para las probetas procesadas por MIM.

Al margen de lo anterior podemos decir que en general las muestras sinterizadas en nitrógeno siguen mostrando mejor resistencia al desgaste que las sinterizadas en vacío. Respecto a las segundas en general las muestras procesadas por MIM tienen mayor tasa de desgaste que las pulvimetalúrgicas convencionales. Respecto a las primeras son las enfriadas en agua las que presentan mejor comportamiento. En cuanto a la composición de los polvos en general las probetas tipo PF10 muestran mejor comportamiento pero las diferencias son poco significativas.

4.3.2. Desgaste lubricado

Una vez que conocemos el comportamiento tribológico del material en seco es preciso conocer su comportamiento en condiciones de lubricación ya que en la mayoría de sus aplicaciones estos biomateriales utilizados en la fabricación de prótesis están en contacto con fluidos que actúan a modo de lubricantes. Se utilizará como lubricante una disolución de carboximetil celulosa que simula convenientemente las condiciones de los fluidos sinoviales. Como en el apartado anterior se han realizado el ensayo circular y el ensayo lineal pero exclusivamente para la muestra PF15. Se ha seleccionado esta composición teniendo en cuenta que los resultados tribológicos en

condiciones de desgaste seco eran muy similares para las tres composiciones de polvo y que para la mayoría de las condiciones de procesado en desgaste circular era la muestra que tenía mejor comportamiento.

Ensayos de desgaste circular

Coefficiente de fricción (CF)

Como era de esperar, en todos los casos el coeficiente de fricción tiene una reducción considerable, con respecto a los ensayos en seco, fruto de la lubricación.

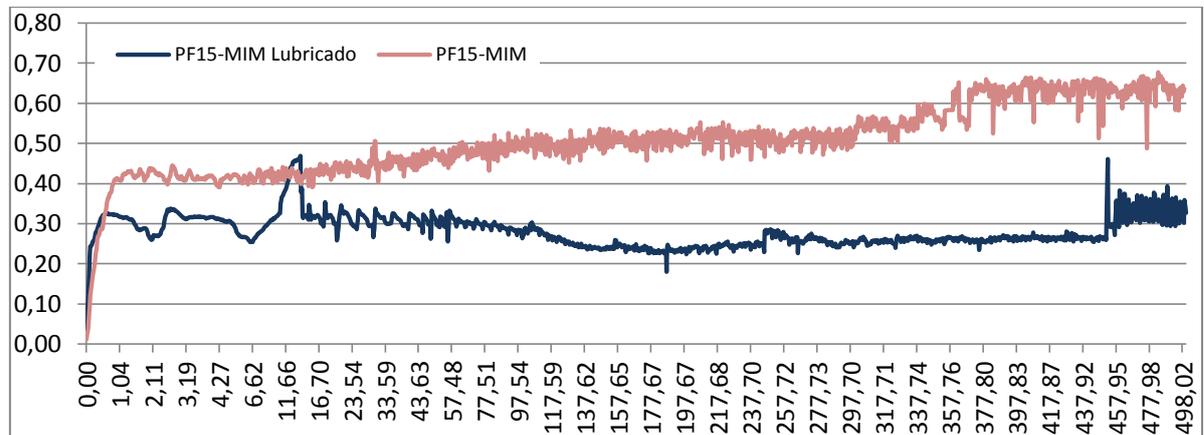


Figura 4.36: Comparativa coeficiente de fricción probetas de procesamiento MIM

En la probeta fabricada por MIM (*Fig.4.36*), se observa que se reduce aproximadamente a la mitad del valor, manteniéndose dicho valor más o menos constante durante todo el ensayo. La evolución del coeficiente de fricción con el tiempo muestra una subida importante durante las primeras fases del ensayo, y salvo los altibajos comentados, relacionados con la presencia de partículas acumuladas en la pista de desgaste, se mantiene prácticamente constante durante todo el ensayo. Esto es común para todas las condiciones de procesado como podemos ver en las figuras 4.37, 4.38 y 4.39.

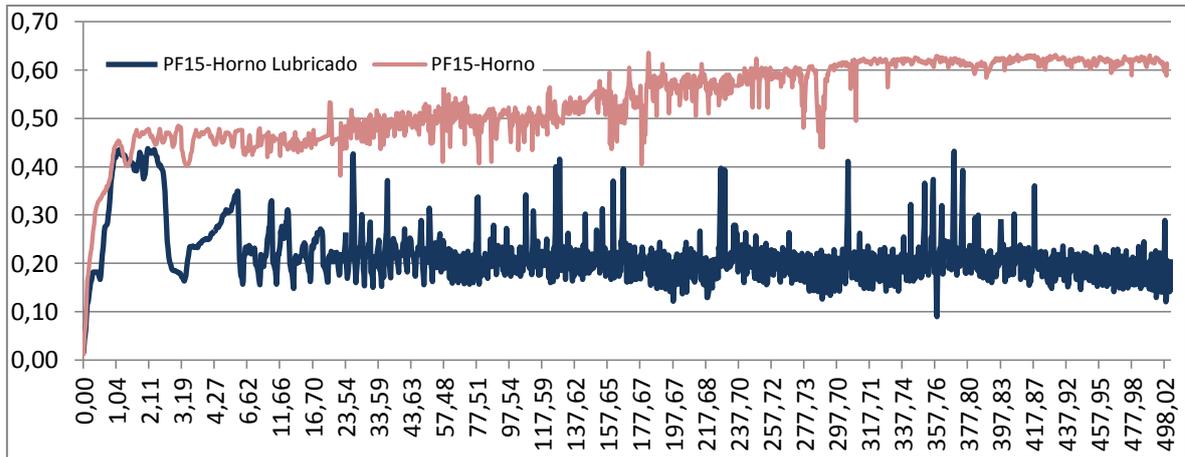


Figura 4.37: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en horno

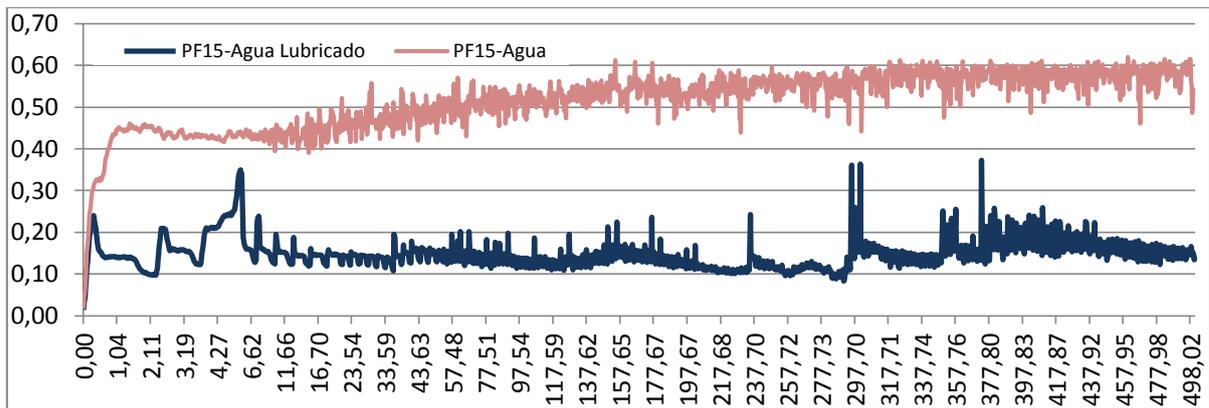


Figura 4.38: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en agua

Las probetas sinterizadas en atmósfera de H_2N_2 , tanto la enfriada en agua como la enfriada en el horno, experimentan una reducción todavía mayor del coeficiente de fricción, siendo de 0,6 en los ensayos en seco y de alrededor de 0,2 en los ensayos con lubricante.

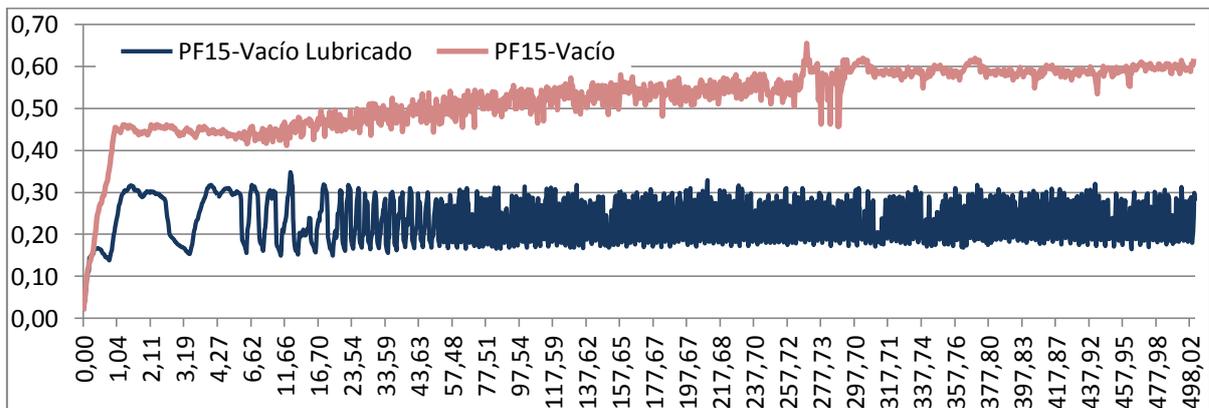


Figura 4.39: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío y enfriadas en horno

Para terminar, la probeta sinterizada en atmósfera de bajo vacío se reduce en un orden parecido a las otras probetas de obtenidas por pulvimetalurgia convencional y su evolución con la distancia es menos estable con motivo del mayor desgaste sufrido, tiene mayores variaciones del coeficiente probablemente debido a la acumulación de detritus en la superficie.

Como conclusión decir que la resistencia a fricción aumenta mucho con el uso de la lubricación discontinua para todos los tipos de procesamiento, si bien las muestras procesadas por PM convencional, más porosas y por tanto donde el lubricante puede alojarse en los poros, tienen menor coeficiente de fricción.

Penetración

Los datos de penetración recogidos por el tribómetro indican que al igual que en el coeficiente de fricción, la penetración sufre una disminución notable consecuencia de la lubricación discontinua aplicada en todas las muestras pero como podemos ver en las figuras adjuntas, hay ligeras diferencias que comentamos a continuación.

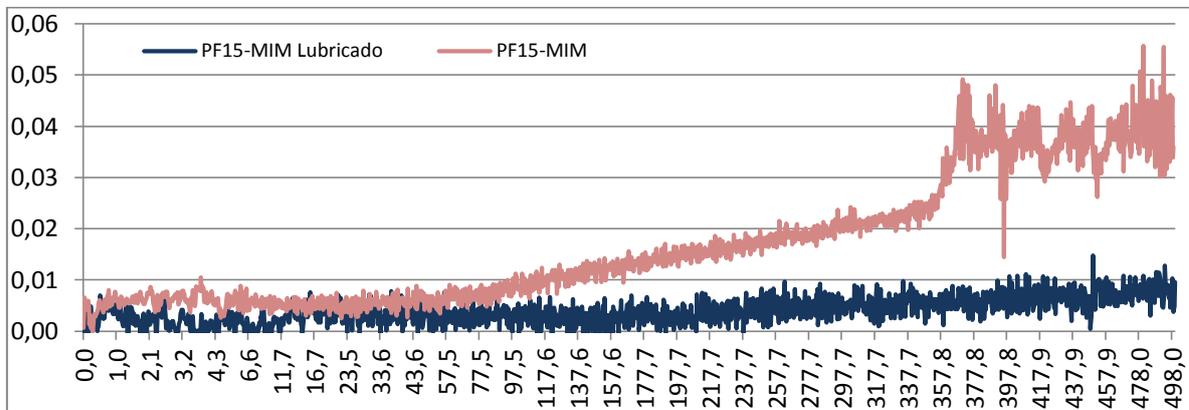


Figura 4.40: Comparativa penetración probetas fabricadas por MIM

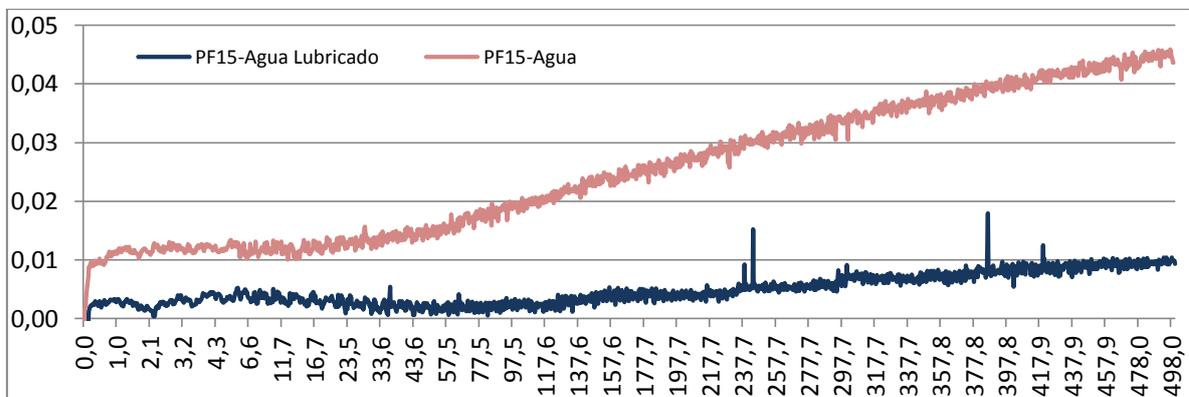


Figura 4.41: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera H₂ N₂ y enfriadas en agua

Tanto la muestra de MIM (Fig.4.40) como la sinterizada en atmósfera H_2N_2 y enfriada en agua (Fig.4.41) son las que sufren mayor disminución en el valor de la penetración quedando prácticamente con valores inferiores a la centésima.

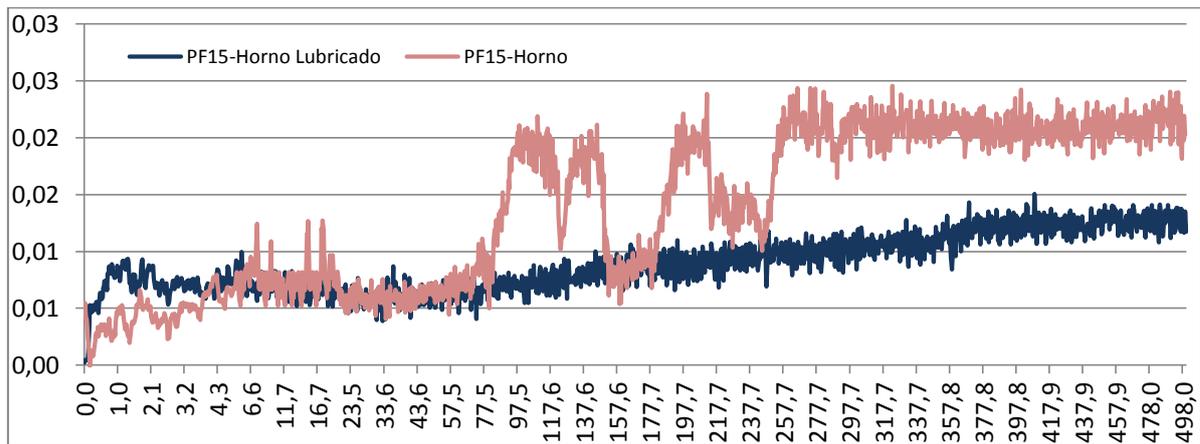


Figura 4.42: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en horno

En cuanto a la probeta de pulvimetalurgia sinterizada en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriada en el horno (Fig.4.42) y la sinterizada en bajo vacío, su disminución es menor, y presentan un comportamiento similar en los primeros metros del ensayo respecto al desgaste seco y sólo a partir de la mitad del ensayo es cuando en condiciones de lubricación la penetración es más baja.

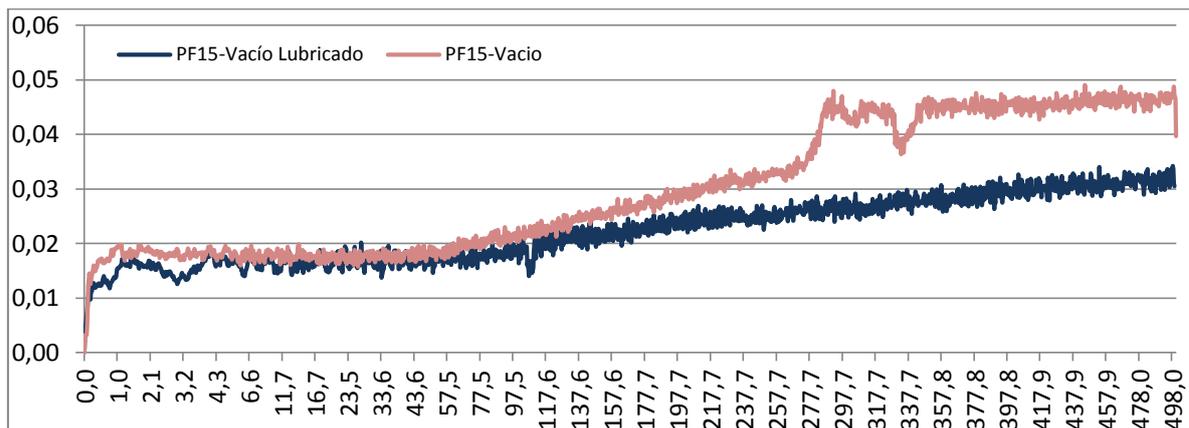


Figura 4.35: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío y enfriadas en horno

En todas las probetas, el comportamiento al inicio del ensayo es bastante similar, y es aproximadamente a partir de los 80 m cuando el efecto del lubricante tiene un mayor efecto en el desgaste. No obstante, las diferencias de penetración son tan pequeñas en todas las muestras que para valorar el efecto del tipo de procesado en la resistencia al desgaste debemos utilizar otros parámetros como la pérdida de masa y la pérdida de volumen.

Variación de masa

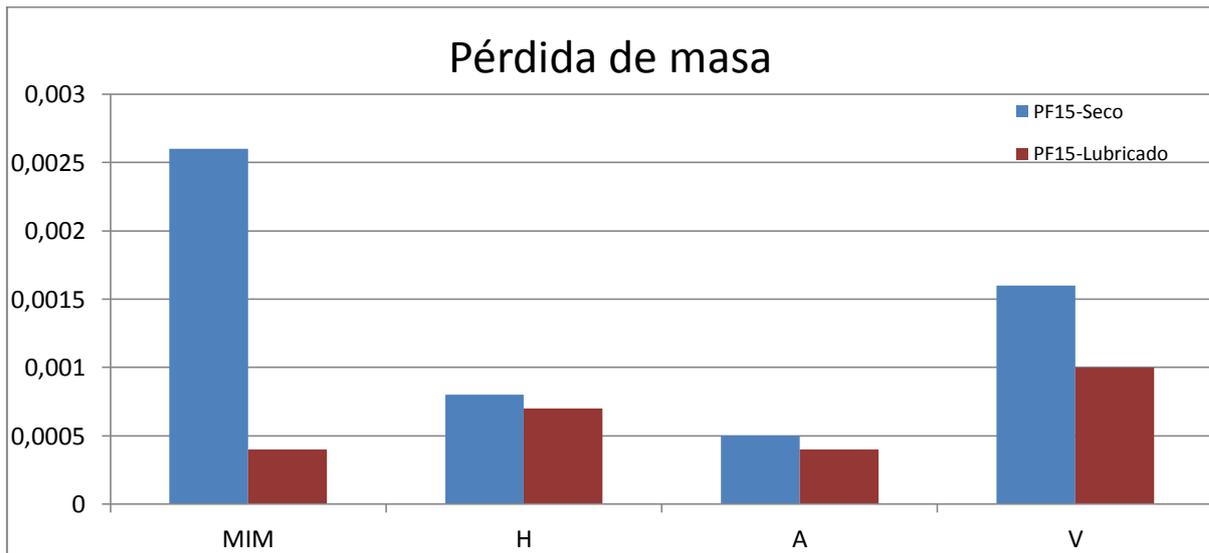


Figura 4.44: Comparativa pérdida de masa probetas desgaste seco y desgaste lubricado

La variación entre los ensayos de desgaste seco y lubricado (Fig.4.44), se observa que la diferencia entre la masa inicial y la final es mayor en MIM y en la probeta de pulvimetalurgia sinterizada en atmósfera de bajo vacío. Ambas tenían una pérdida de masa muy elevada en el desgaste en seco, y sobre todo en la probeta de MIM, se ha reducido considerablemente, esto indica que la muestra procesada por MIM es la que presenta un mejor comportamiento en condiciones de lubricación donde la fricción es menor. Respecto a las muestras procesadas por PM convencional las menores pérdidas se observan en las muestras sinterizadas en nitrógeno y el enfriamiento en agua es también recomendable como ya ocurría en condiciones de desgaste seco.

Variación de volumen

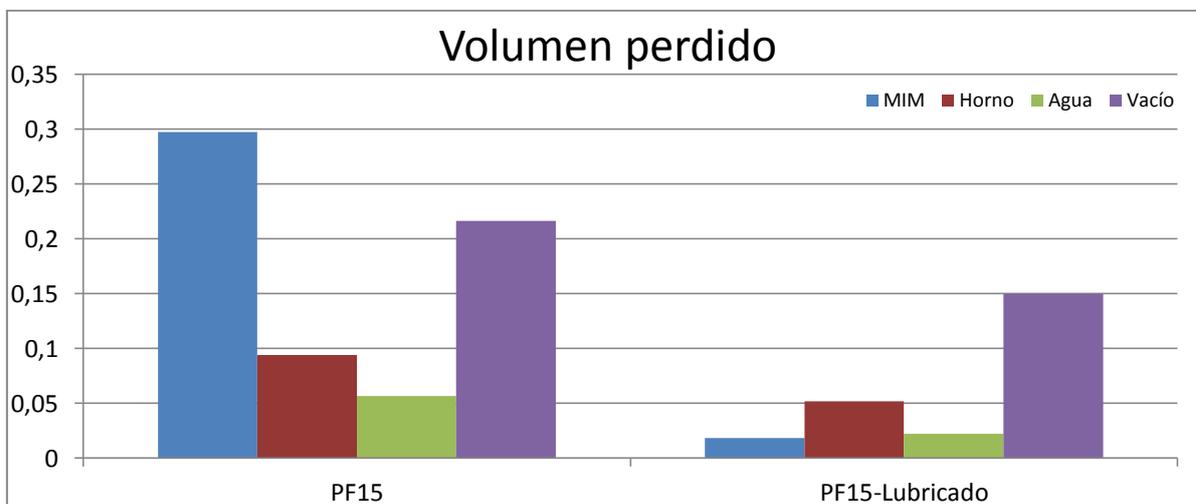


Figura 4.45: Comparativa pérdida de volumen probetas desgaste seco y desgaste lubricado

En cuanto a la variación de volumen experimentada en las probetas (Fig.4.45), la muestra con la mejora más significativa es la de MIM, lo que concuerda con los resultados de penetración y pérdida de masa anteriormente comentados, podemos ver que la lubricación hace que disminuya su variación de volumen en más del 90%.

En cuanto a las probetas de pulvimetalurgia, las muestras sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ mejoran en mayor medida que la sinterizada en atmósfera de bajo vacío, ya que esta última disminuye su variación en un 30%. Mientras que las enfriadas en horno y agua disminuyen un 45% y un 60% respectivamente.

Desgaste lineal.

A continuación se exponen los resultados del ensayo lineal con lubricación discontinua utilizando la misma disolución de carboximetilcelulosa.

Coefficiente de fricción (CF)

En general, para todas las muestras el valor del coeficiente de fricción disminuye, tanto su valor medio como su amplitud con respecto a los ensayos de desgaste seco. Aunque dado que el coeficiente estático era claramente menor que el dinámico cuando se utiliza lubricación las diferencias entre estos dos coeficientes de fricción son menores.

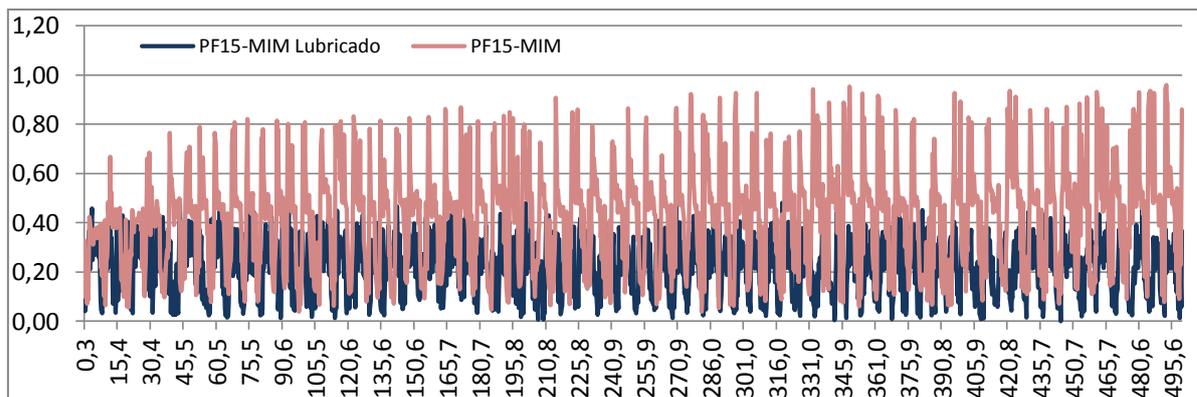


Figura 4.46: Comparativa coeficiente de fricción probetas de MIM

La probeta de MIM (Fig.4.46) reduce su valor medio a 0,2 y también su oscilación respecto a este valor.

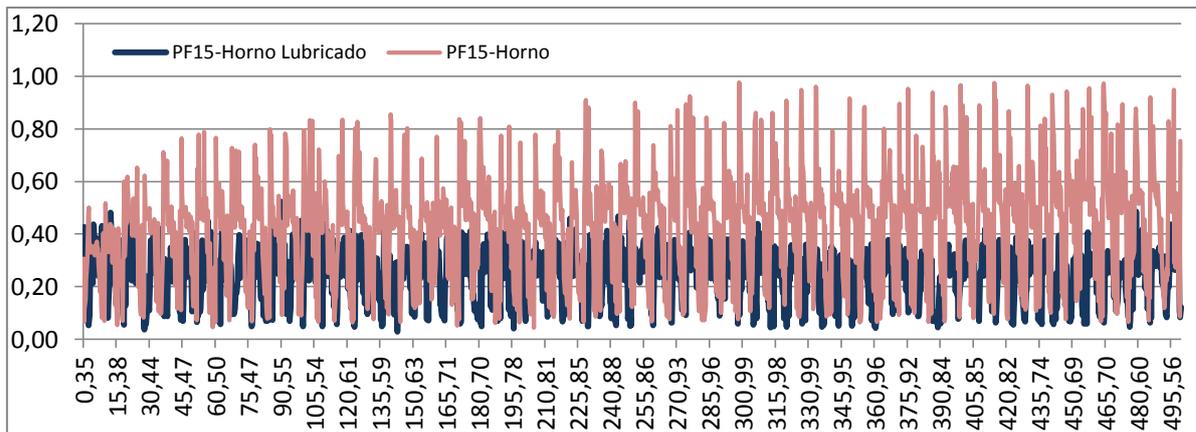


Figura 4.47: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en horno

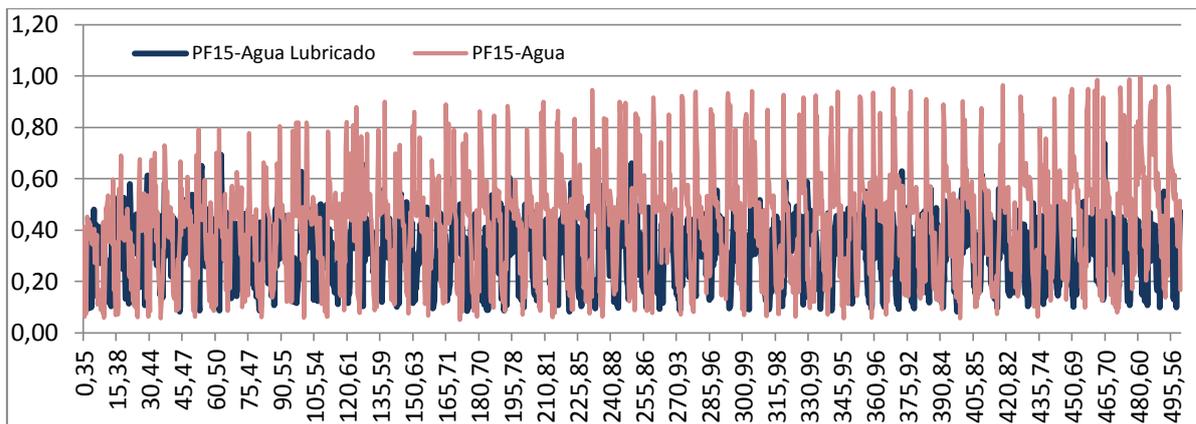


Figura 4.48: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en agua

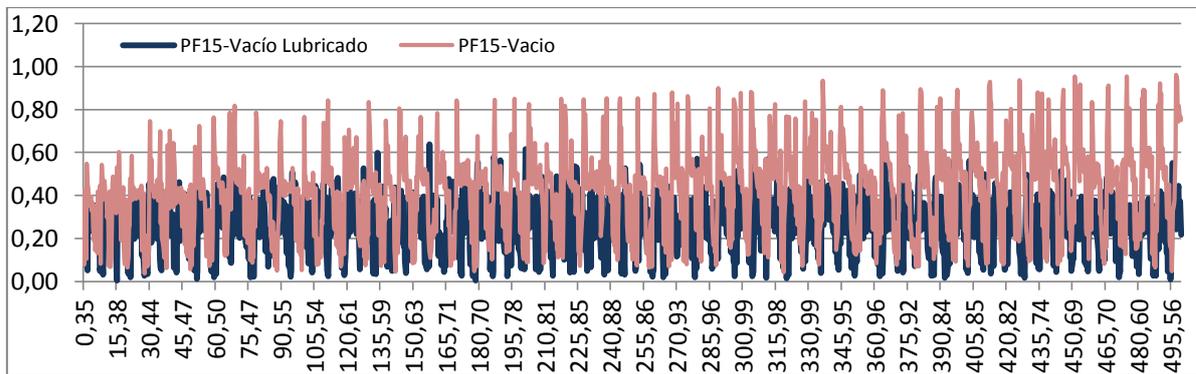


Figura 4.49: Comparativa coeficiente de fricción probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío y enfriadas en horno

En cuanto a las probetas de pulvimetalurgia convencional, tanto las sinterizadas en atmósfera H_2N_2 (Fig.4.47 y Fig.4.48) como la sinterizada en vacío (Fig.4.49) tienen un comportamiento similar, si bien los valores de la probeta enfriada en agua y la sinterizada en vacío parecen ligeramente superiores, tienen un valor medio alrededor de 0,3.

Teniendo en cuenta que todas las muestras tienen coeficientes estáticos de fricción muy bajos en condiciones de lubricación podríamos decir que la muestra procesada por MIM es la que muestra un valor ligeramente inferior.

Penetración

En cuanto a los datos de penetración, todas las muestras poseen un comportamiento similar al observado en los ensayos en seco aproximadamente durante los primeros 100 metros del ensayo. Sin embargo los valores finales son inferiores al terminar el mismo.

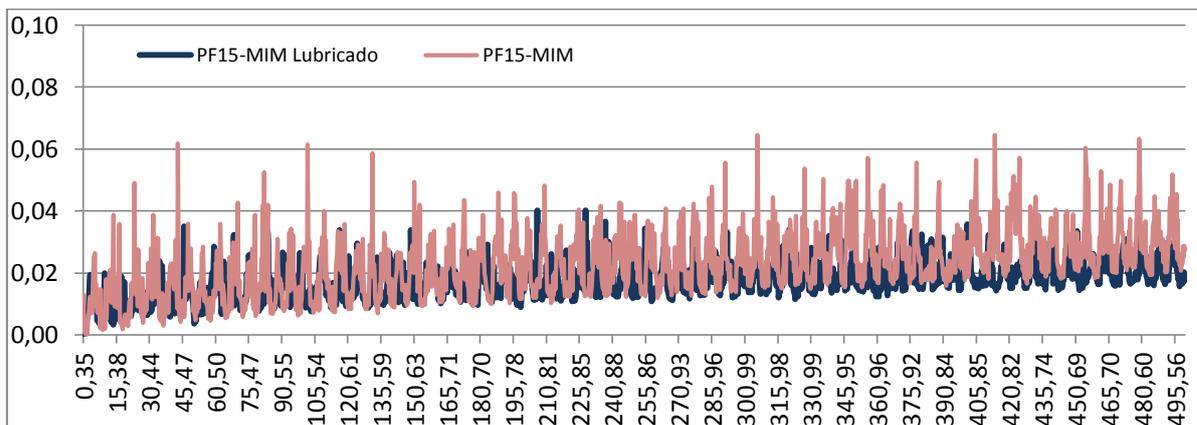


Figura 4.50: Comparativa penetración probetas de MIM

La probeta de MIM (Fig.4.50) tiene un comportamiento similar al inicio, sin embargo el efecto del lubricante se hace presente al final del ensayo, teniendo una penetración final menor que en desgaste seco. Las probetas sinterizadas en atmósfera H_2N_2 (Fig.4.51 y Fig.4.52) son las que más cambia su comportamiento a la penetración, dando valores ligeramente más bajos con la lubricación durante la mayor parte del ensayo.

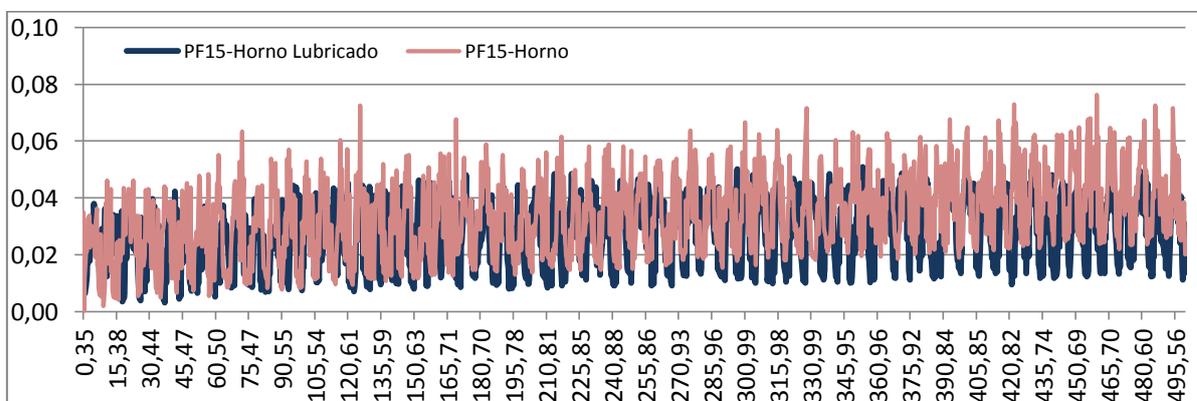


Figura 4.51: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en horno

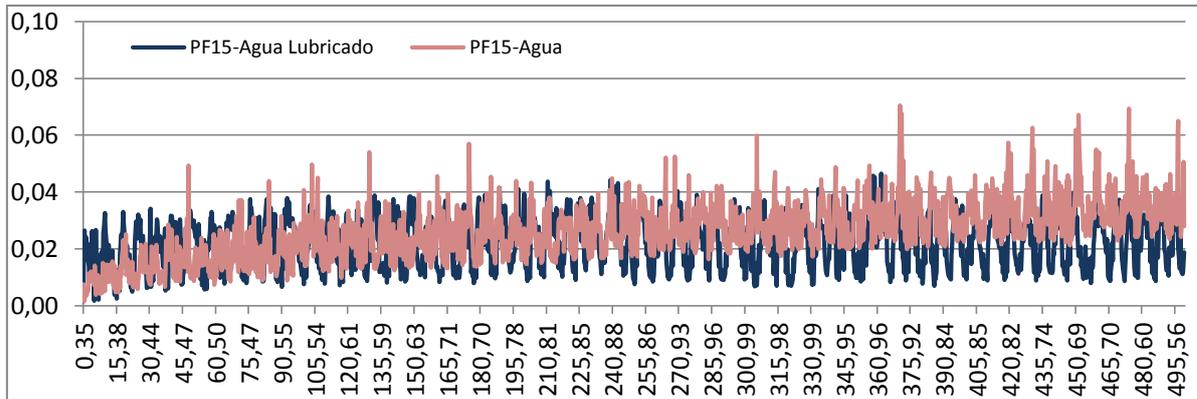


Figura 4.52: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriadas en agua

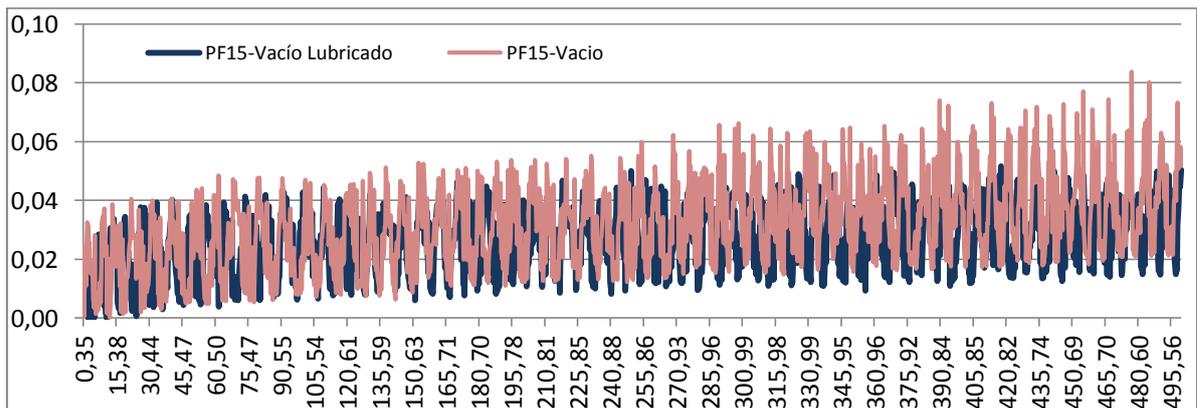


Figura 4.53: Comparativa penetración probetas sinterizadas en atmósfera de bajo vacío y enfriadas en horno

Al igual que sucedía en el ensayo de desgaste en seco, la probeta sinterizada en vacío (Fig.4.53) es la que tiene mayor variación de penetración respecto a su valor medio. Este valor también es el mayor comparándolo con el resto de muestras.

Los datos de penetración son tan bajos que no podemos extraer conclusiones definitivas respecto a la resistencia al desgaste de las muestras con lo que utilizamos otros parámetros como la variación de masa y el volumen total desgastado tal y como recomienda la normativa.

Variación de masa

De forma similar que en el resto de procedimientos anteriores, se observa un ligero mejor comportamiento al desgaste en las probetas lubricadas, disminuyendo la pérdida de masa de igual manera en todas las diferentes probetas (Fig.4.54).

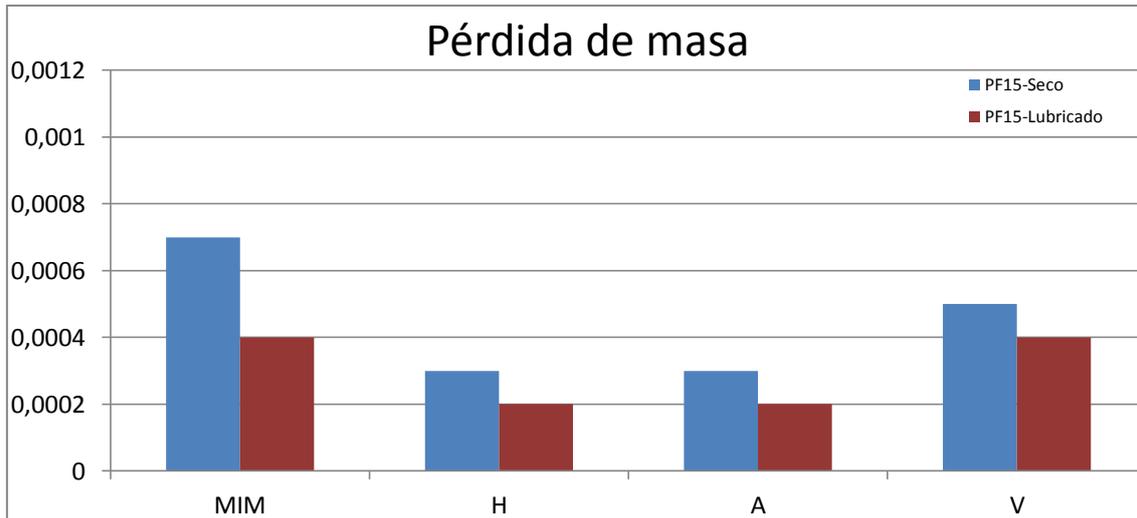


Figura 4.54: Comparativa pérdida de masa probetas desgaste seco y desgaste lubricado

Esto indica que son las muestras sinterizadas en nitrógeno hidrógeno las que tienen datos de pérdida menores lo que supone en principio una mayor resistencia al desgaste también en condiciones de lubricación.

Volumen perdido

Los datos de volumen perdido mostrados en la figura 4.55 permiten observar claramente una mejora sustancial con el uso de la lubricación.

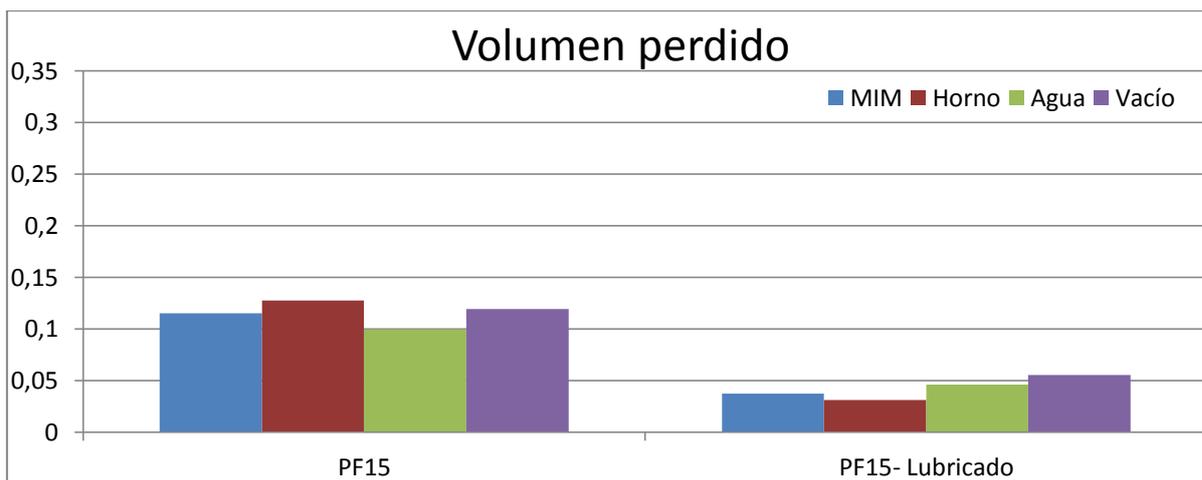


Figura 4.55: Comparativa pérdida de volumen probetas desgaste seco y desgaste lubricado

Al igual que sucedía en los ensayos de desgaste seco, el comportamiento es muy similar para las diferentes probetas y en todas se observa una notable reducción del volumen de material eliminado en el ensayo. Sí se aprecia que la probeta de pulvimetalurgia sinterizada en vacío ha experimentado un mayor desgaste que la procesada por MIM y que la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua una vez más muestra el mejor comportamiento.

4.3.3. Tribocorrosión

Por último analizaremos los resultados obtenidos en los ensayos de tribocorrosión realizados, al igual que en desgaste lubricado, a la aleación PF15 siguiendo el mismo esquema de análisis. Para ello evaluaremos además de los parámetros de estudio, la evolución del potencial a circuito abierto, se utiliza como electrolito una solución de buffer fosfato típica de ensayos de biocorrosión.

Coefficiente de fricción (CF)

En la figura 4.56 podemos observar el comportamiento en cuanto a la fricción de las distintas muestras ensayadas de PF15, MIM y PM convencional, y dentro de estas últimas en función de la atmósfera de sinterizado y del medio de enfriamiento.

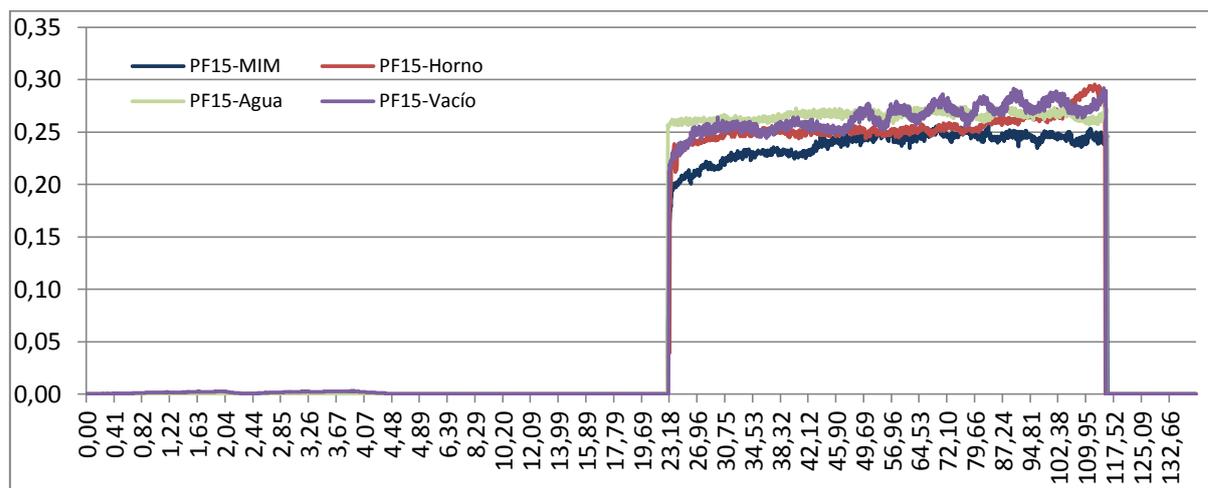


Figura 4.56: Datos coeficiente de fricción PF15-/MIM/Horno/Agua/Vacío

Las primeras fases del ensayo donde no hay carga el CF es lógicamente nulo y cuando se aplica la carga crece rápidamente y va incrementando su valor a medida que continúa el ensayo, para volver a anularse en condiciones de descarga. Centrándonos en la etapa central del ensayo, se observa un comportamiento similar de todas las muestras aunque existen ligeras diferencias que comentamos a continuación. La probeta obtenida a través de moldeo por inyección de metales mantiene su coeficiente de fricción por debajo del resto durante prácticamente todo el ensayo, al contrario que la muestra también sinterizada en atmósfera de bajo vacío pero con mayor grado de porosidad, que se mantiene por encima del resto hasta el final de la etapa de desgaste, donde se iguala con la probeta sinterizada en atmósfera de $H_2 N_2$ y enfriada en horno. En cuanto a la probeta sinterizada en atmósfera de $H_2 N_2$ y enfriada en agua, se trata de la más uniforme, ya que apenas varía su coeficiente durante la etapa de desgaste, siendo la de mayor coeficiente de fricción al inicio y aproximadamente igual al final del mismo.

Penetración

Los resultados obtenidos en el tribómetro para la penetración se representan en la figura 4.57.

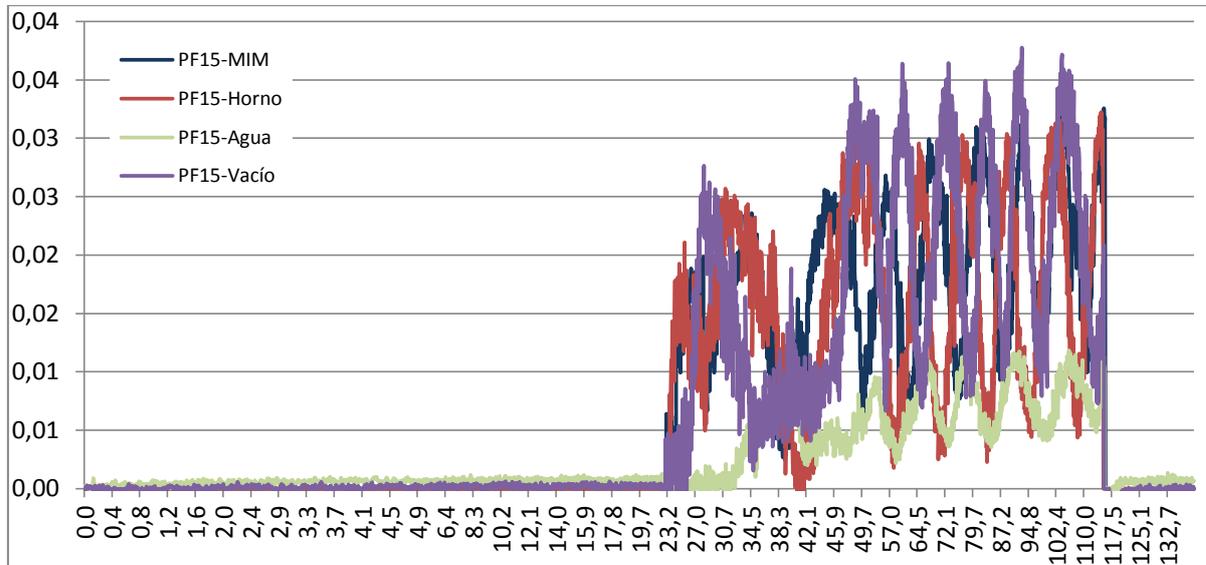


Figura 4.57: Datos penetración PF15-/MIM/Horno/Agua/Vacío

Se observa con claridad que la menor penetración máxima y la menor oscilación se tiene para la probeta sinterizada en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriada en agua. En cuanto a la probeta sinterizada en vacío, presenta una penetración ligeramente superior que la probeta de MIM y la sinterizada en atmósfera $H_2 N_2$ y enfriada en el horno y una variación de penetración muy similar.

Una vez más los bajos datos de penetración indican la necesidad de utilizar otros parámetros para evaluar la resistencia al desgaste.

Variación de masa

El siguiente método para valorar el comportamiento será la medida de la pérdida de masa. Para el caso de la tribocorrosión (Fig.4.58), debido a que la distancia del ensayo es mucho menor, el desgaste sufrido también lo será, como se muestra en la siguiente figura. Por esta razón las diferencias entre las diferentes condiciones de procesado son mínimos.

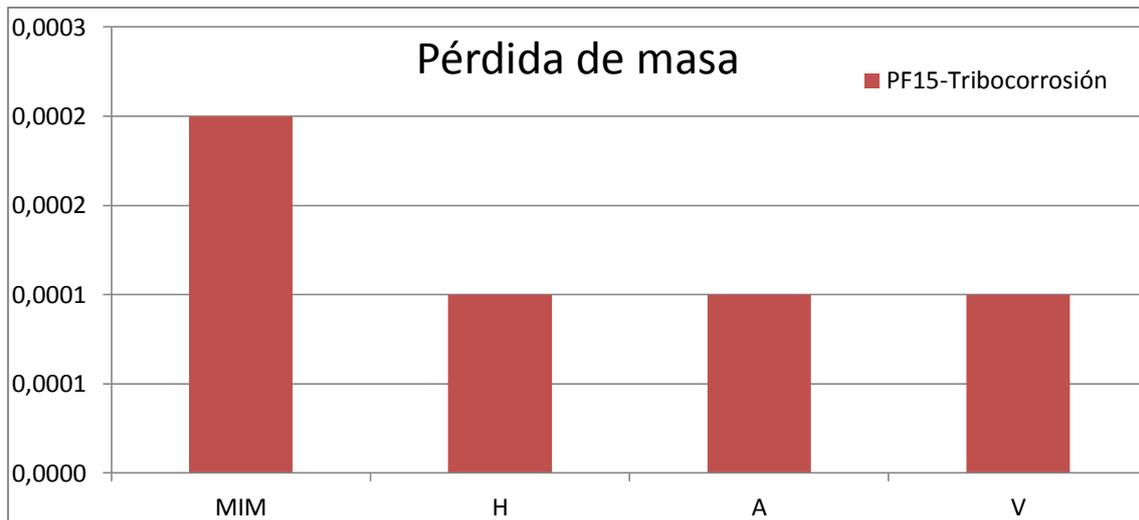


Figura 4.58: Pérdida de masa de las muestras PF15-/MIM/Horno/Agua/Vacío

Se observa en la figura que la pérdida de masa en tres de los cuatro casos es igual a la resolución de la báscula (milésima de gramo). Con esto tenemos una idea general respecto a que la probeta de MIM será en este caso la que mayor desgaste sufra, sin embargo no podemos sacar ninguna información acerca de las probetas de PM convencional, que tendrán que ser valoradas con otro método.

Volumen perdido

El último método utilizado será el de la medida del volumen perdido, mostrado en la figura 4.51.

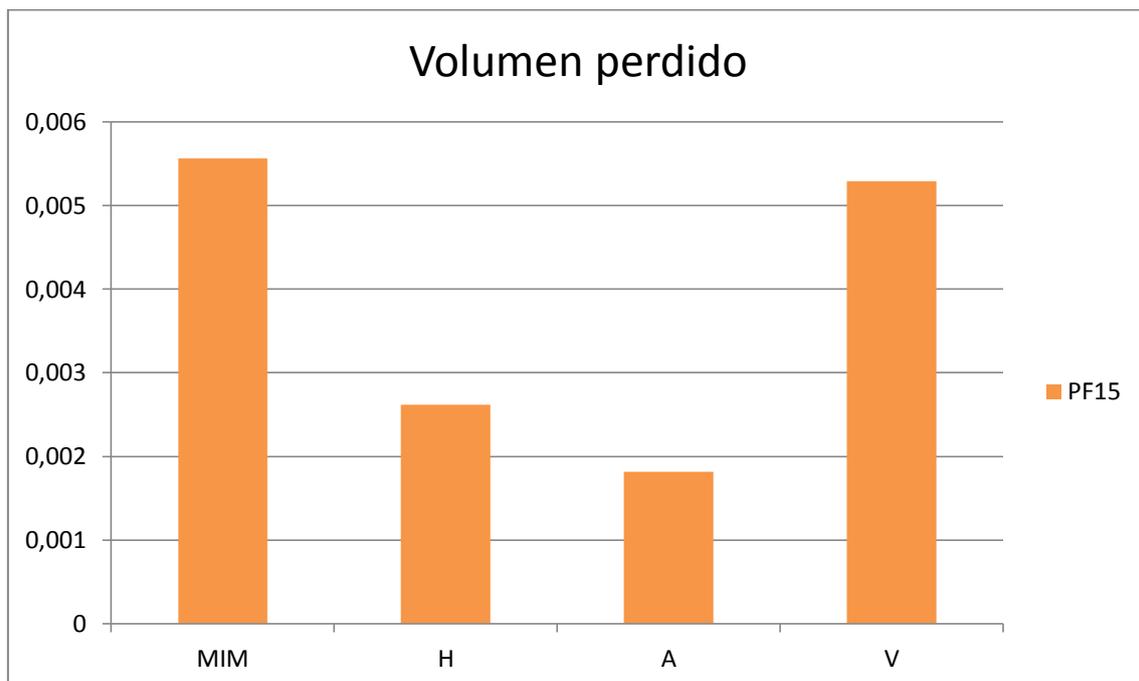


Figura 4.59: Pérdida de volumen de las muestras PF15-/MIM/Horno/Agua/Vacío

Con este método ya se aprecian mayores diferencias en el comportamiento de las distintas muestras. Se observa que las de mejor comportamiento frente a la tribocorrosión son las probetas sinterizadas en atmósfera $H_2 N_2$, sobre todo la probeta enfriada en agua. Por otro lado, la probeta de MIM y la sinterizada en vacío muestran un comportamiento similar.

Por tanto también en condiciones combinadas de corrosión y desgaste la atmósfera de nitrógeno y el enfriamiento en agua son recomendables.

Potencial

Finalmente analizamos el resultado del registro de potencial efectuado por el potenciostato galvanostato durante el ensayo en condiciones de carga y descarga (Fig.4.60).

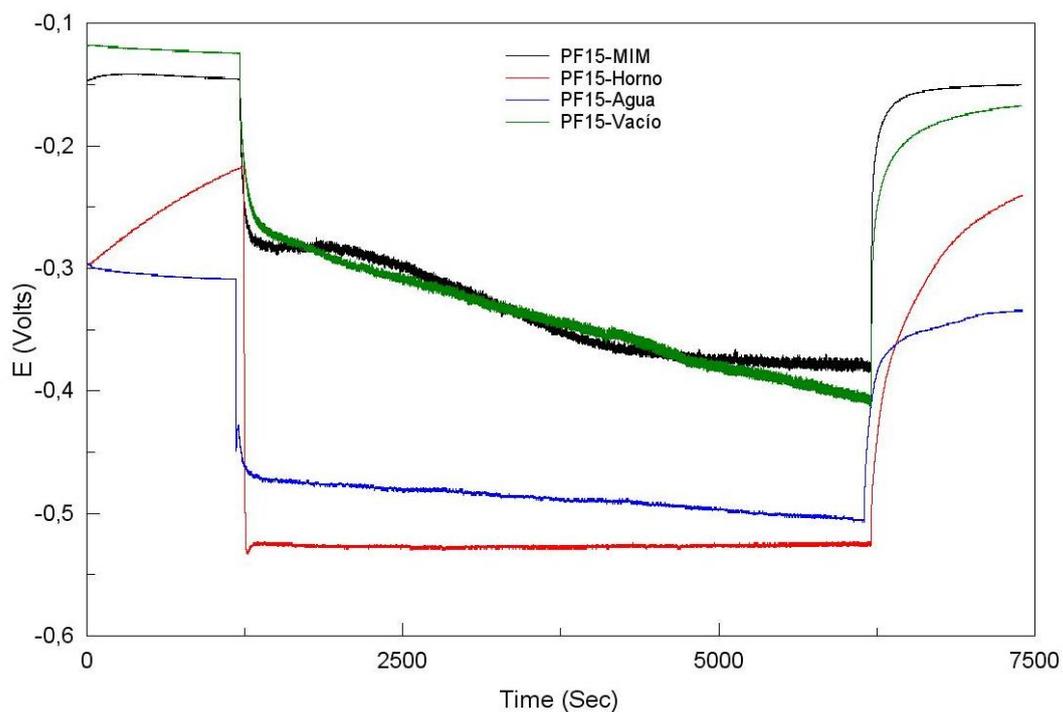


Figura 4.60: Gráficas del potencial de las probetas PF15-MIM/Horno/Agua/Vacío

En primer término podemos apreciar que cuando no hay desgaste, fase inicial del ensayo, las muestras sinterizadas en vacío tanto por MIM como por PM convencional son las que tienen un potencial más noble y por tanto una mayor resistencia a la corrosión desde el punto de vista termodinámico. En condiciones de desgaste se observa claramente una caída brusca de potencial como consecuencia de la rotura de la capa pasiva, se observa que la caída es especialmente intensa en la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en el horno. También resulta significativo señalar que las muestras sinterizadas en vacío experimentan tras esa caída inicial una caída continua mayor que las sinterizadas en nitrógeno durante el ensayo de desgaste.



Finalmente cuando se retira la carga observamos la recuperación del potencial y por tanto podemos concluir que los materiales se repasivan.

La evolución de potencial indica un comportamiento similar entre las probetas sinterizadas en vacío (MIM y PM convencional) en cuanto a los valores y a la pendiente. Lo mismo se puede decir de las probetas sinterizadas en atmósfera H_2 N_2 . Entre estos dos grupos, el de las probetas sinterizadas en atmósfera H_2 N_2 y enfriamiento en horno es el de potencial más negativo, y por tanto más sensible a la corrosión.

Teniendo en cuenta todos los resultados anteriores de desgaste y comparados con los obtenidos del potencial a circuito abierto para cada muestra, se concluye que en el efecto sinérgico de la corrosión desgaste es más notable en las muestras sinterizadas en vacío. Las muestras sinterizadas en vacío son más resistentes a la corrosión, mientras que las sinterizadas en nitrógeno son más resistentes al desgaste y finalmente en los ensayos de tribocorrosión estas últimas han mostrado menores pérdidas de masa y volumen, con lo que podemos concluir que existe efecto sinérgico y que tiene más influencia el efecto del desgaste que el de la corrosión.

5. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Las muestras procesadas por MIM presentan mayores densidades y grados de porosidad menores que las procesadas por PM convencional. Dentro de estas últimas las mayores densidades y menores porosidades corresponden a las probetas sinterizadas en vacío. La sinterización en nitrógeno y enfriamiento en agua da lugar a muestras más porosas. Desde el punto de vista de la composición la mayor densificación se consigue con el menor tamaño de partícula del polvo.
- Las muestras sinterizadas en nitrógeno están integradas por fase γ -Co debido al efecto gammágeno del nitrógeno. Las sinterizadas en vacío además poseen fase ϵ -Co, más abundante en las muestras pulvimetalúrgicas convencionales que en las de MIM. Estas últimas tienen un tamaño de grano mucho más grueso. El enfriamiento lento en el horno de las muestras sinterizadas en nitrógeno da lugar a la aparición de un constituyente laminar de tipo continuo integrado por carbonitruros de cromo, más abundante para las muestras con mayor tamaño de partícula y más porosidad. Los precipitados mayoritarios son carburos del tipo M_7C_3 y $M_{23}C_6$ además de $M_2(C, N)$ para la sinterización en nitrógeno y enfriamiento lento. Todas las muestras analizadas carecen de magnetismo remanente lo que permite su uso como biomaterial.
- Los ensayos de macrodureza y microdureza coinciden en señalar que el nitrógeno tiene un claro efecto endurecedor máxime para enfriamientos lentos que dan lugar a precipitación más intensa. Desde el punto de vista mecánico, el uso de menor tamaño de partícula es recomendable para las muestras procesadas por pulvimetalurgia convencional al contrario de lo observado en las muestras procesadas por MIM. El aumento del contenido en carbono da lugar a un mayor endurecimiento.
- Se observa una excelente correlación entre los ensayos circular y lineal para predecir la resistencia al desgaste seco. Los coeficientes de fricción son superiores en el ensayo lineal pero la resistencia a la fricción es similar para todas las composiciones y todos los métodos de procesado. La resistencia al desgaste puede evaluarse satisfactoriamente mediante pérdidas de peso y pérdidas de volumen, estas son mayores en los ensayos circulares lo que nos permite mayor capacidad de discriminación.
- Los ensayos de desgaste seco coinciden en señalar que las probetas de Co-Cr sinterizadas en atmósfera de $H_2 - N_2$ tienen un mejor comportamiento frente al desgaste que las sinterizadas en atmósfera de bajo vacío. Las muestras

porosas tienen mejor comportamiento que las procesadas por MIM. También se constata que el enfriamiento en agua resulta aconsejable. La influencia de la composición de los polvos es poco significativa.

- La presencia de lubricante mejora el comportamiento tribológico de todas las muestras pero en mayor medida la muestra obtenida mediante moldeo por inyección de metales (MIM). Respecto a las muestras pulvimetalúrgicas la sinterización en nitrógeno y el enfriamiento en agua es recomendable también en condiciones de lubricación.
- En los ensayos tribocorrosivos las probetas sinterizadas en vacío (MIM y PM convencional) tienen un potencial más noble que las sinterizadas en atmósfera H_2 N_2 , y por tanto una mayor resistencia a la corrosión. Sin embargo su resistencia al desgaste es claramente inferior que la encontrada en las muestras sinterizadas en nitrógeno.
- Los ensayos de tribocorrosión demuestran que existe el efecto sinérgico corrosión-desgaste y que es el desgaste el que tiene mayor peso específico en el comportamiento tribocorrosivo.



6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Universidad de Santiago de Compostela.** Estudio nanométrico de biocompatibilidad y adhesividad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédicas.
- [2] Pere Molera Solá. **Metales resistentes a la corrosión.** Marcombo, 1990.
- [3] Robert H. Fitzgerald, Herbert Kaufer, Arthur L. Malkani. **Ortopedia. Volumen I.** Ed. Médica Panamericana, 2004
- [4] Ricardo L. Macchi. **Materiales dentales.** Ed. Médica Panamericana, 2007
- [5] Gabriel Di Caprio. **Los aceros inoxidables.** Grupinox, 1987.
- [6] A. Ozols, M. Barreiro, E. Forlerer, F. Fuentes y H.R. Srikin. **Spray térmico y nitrurado iónico de aleaciones de Cobalto-Cromo para implantes quirúrgicos.** Jornadas SAM, 2000.
- [7] Garrett Ryan, Abhay Pandit, Dimitrios Panagiotis Apatsidis. **Fabrication methods of porous metals for use in orthopedic applications.** National University of Ireland, Department of Mechanical and Biomedical engineering, Nun's Island, Galway, Ireland, 2005.
- [8] Malgorzata Gradzka-Dahlke, Jan R. Dabrowski, Bogdan Dabrowski. **Characteristic of the porous 316 stainless steel for the friction element of prosthetic joint.** Bialystok Technical University, Faculty of Mechanical Engineering. Bialystok, Poland, 2007.
- [9] María Nuria Salán Ballesteros. **Tecnología de proceso y transformación de materiales.** Univ. Politèc. de Catalunya, 2009.
- [10] Mikell P. Groover. **Fundamentos de manufactura moderna: materiales, procesos y sistemas.** Pearson Educación, 1997
- [11] Francisco Martínez. **Tribología: Ciencia y técnica para el mantenimiento.** Editorial Limusa, 2002
- [12] Univ. Nacional de Colombia. **Mecánica de fractura y análisis de falla.** 2002
- [13] Guido Guayasamin. **Física: Ciencia Fundamental.** Xlibris Corporation, 2010
- [14] Gwidon Stachowiak, Andrew W Batchelor. **Engineering Tribology.** Butterworth-Heinemann, 2013
- [15] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaço, B. Saramago. **Friction and wear mechanism in hip prosthesis: Comparison of joint materials behavior in several lubricants.** Centro de Química Estructural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal. Instituto Superior de Ciências de Saude – Sul, Quinta da Granja, Monte da Caparica, 2829-511 Caparica, Portugal. Departamento de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal. 2004.



[16] Koji Kaweo, Kazuki Nishiyabu, Klaus Friederich, Shigeo Tanako, Toshio Tanimotio. **Sliding wear behavior of stainless steel parts made by metal injection molding (MIM)**. Institut für Verbundwerkstoffe GmbH (IVW), Technische Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Str. Geb.58, 67663 Kaiserslautern, Germany. Osaka Prefectural College of Technology, 26-2 Saiwai, Neyagawa, Osaka 572-8572, Japan. Shonan Institute of Technology, 1-1-25 Tsujido Nishikaigan, Fujisawa, Kanagawa 251-8511, Japan. 2005

[17] Carlos Núñez, Antoni Roca, Jordi Jorba. **Comportamiento mecánico de los materiales. Volumen II. Ensayos mecánicos. Ensayos no destructivos**. Edicions Universitat Barcelona, 2013.

[18] <http://www.uv.es/~jaguilar/elementos/co.html>