

Capítulo

2

Optimización del tratamiento termoquímico de nitruración

2.1 INTRODUCCIÓN

Este capítulo detalla la labor experimental realizada para hallar los parámetros óptimos para realizar el tratamiento termoquímico de nitruración del titanio cp y del Ti6Al4V en cuanto a su aplicación como biomateriales. Se revisan los aspectos prácticos del tratamiento, la selección de variables de estudio, así como el criterio utilizado para cuantificar la optimización, basado en el estudio del incremento de dureza logrado con el tratamiento y de la mejora de las propiedades tribológicas, aspectos básicos de la aplicación tecnológica de este tratamiento de nitruración.

2.1.1 El tratamiento termoquímico de nitruración

Dentro de los diferentes tratamientos de nitruración existentes, el tratamiento termoquímico de nitruración es el que requiere un equipamiento menor y más barato. Un aspecto poco considerado en la mayoría de trabajos citados en el capítulo 1, sin embargo, es la necesidad de controlar de modo impecable los elementos utilizados para realizar los tratamientos, para evitar la contaminación de dichos elementos o de las muestras tratadas. La necesidad de conocer de forma precisa la variación de propiedades de los materiales tratados obligó a realizar estudios experimentales para optimizar el tratamiento para su aplicación industrial.

2.1.2 Criterio de optimización

El criterio de optimización que se ha utilizado se basa en tres puntos:

- a) Obtener el máximo incremento de dureza compatible con el mantenimiento de las propiedades mecánicas, de corrosión y de biocompatibilidad.

- b) Obtener la máxima disminución del desgaste compatible con el mantenimiento de las propiedades mecánicas, de corrosión y de biocompatibilidad.
- c) Minimizar el coste industrial del tratamiento, mediante la elección de la temperatura y tiempo de tratamiento más reducidos que permitan alcanzar los puntos anteriores.

Para ello, se han obtenido los coeficientes de variación de la dureza y de la disminución del desgaste respecto a la temperatura y tiempo del tratamiento. A partir del estudio de los valores normalizados se han localizado los puntos o regiones donde se cumplen los requisitos indicados, dentro de las limitaciones de tipo económico impuestas, esto es, con las menores temperaturas y tiempos de tratamiento.

2.1.3 El desgaste en sistemas tribológicos de aplicación biomédica

Existen diferentes mecanismos de desgaste, relacionados con diversos sistemas tribológicos. En el caso estudiado, los mecanismos de desgaste más habituales durante el uso de las aleaciones de titanio son la abrasión, el desgaste adhesivo-oxidativo y la delaminación, y a veces el desgaste por fatiga, que está bastante ligado a la delaminación.

La susceptibilidad de las aleaciones de titanio al desgaste por abrasión se debe a la reducida dureza de dichos materiales, lo que facilita la deformación del material y la formación de partículas de titanio al friccionar con partículas más duras.

En el caso del desgaste adhesivo-oxidativo, el titanio sufre una combinación de dichos tipos de desgaste, ya que al friccionar con otro material se libera la capa superficial de óxido de titanio, quedando al descubierto el material base. Dada la alta reactividad del titanio, éste reacciona con el material contra el que fricciona, produciéndose un desgaste adhesivo. Tras cesar el contacto, la capa de óxido se renueva, reiniciándose el ciclo de desgaste.

La elevada deformabilidad del titanio y sus aleaciones favorece la existencia de desgaste por delaminación. Este mecanismo de desgaste se debe a la aparición de fuertes tensiones de cizalla subsuperficiales, que dan lugar a una deformación subsuperficial. Si las fuerzas que crean estas deformaciones se repiten, las sucesivas deformaciones dan lugar a la formación de microgrietas, que con el ciclado aumentan de tamaño, hasta llegar a ser macroscópicas y provocar la pérdida de una lámina de material superficial [Rig78, Suh77].

En los ensayos realizados con otros métodos de nitruración, como la implantación iónica, se ha observado que este tratamiento no evita la deformación plástica subsuperficial, aunque reduce el coeficiente de fricción y el arranque de material, debido a la modificación de los planos de deslizamiento preferenciales del material, pasando de un plano prismático [1010] a un plano basal, con una tensión de cizalladura crítica mucho menor. La nitruración también presenta un coeficiente de desgaste bajo ($\mu = 0,12$) y además elimina la delaminación debido al mayor espesor de la capa de nitruros [She82].

Ensayos de prótesis de titanio nitruradas con implantación iónica en simulador de cadera en suero bovino contra acetábulo de UHMWPE, mostraron una mejora en las propiedades tribológicas, si bien la capa nitrurada se desgasta en un par de años de uso. El desgaste del UHMWPE se mantuvo, si bien se redujo de forma considerable la liberación de iones [McK90, Lau91, Rös89].

Por el contrario, ensayos realizados con muestras tratadas mediante nitruración por plasma, realizados en simulador de rodilla, mostraron que este tipo de nitruración reduce considerablemente el desgaste [Pet88].

Además, los estudios realizados del comportamiento *in vivo* de las prótesis de cadera muestran que el desgaste del UHMWPE, causante de la enfermedad de las partículas, sólo se reduce ligeramente con el uso de metales tratados superficialmente, por lo que se han considerado otras posibilidades. Como se ha visto en la figura 1.15, el uso de superficies de contacto metal-metal reduce en un orden de magnitud el volumen de material de desgaste producido, en la línea de las prótesis de McKee o Müller [Sem97]. Ensayos clínicos de siete años de los contactos metal-metal mostraron resultados comparables a los datos de laboratorio [Str96].

Otro punto que es necesario considerar es el efecto del fluido en que funcionará el sistema tribológico estudiado. En el caso de las articulaciones y otras zonas del cuerpo con presencia de fricción, el desgaste se ve reducido por la adsorción superficial de proteínas presentes en el suero y fluido sinovial del cuerpo, como el hialuronato sódico o la gamma-globulina. Esta adsorción crea un efecto de lubricación por capa límite superficial, el cual disminuye de manera efectiva el desgaste [Mur98].

Por último, cabe destacar la existencia de discrepancias en los estudios realizados. Ensayos realizados en simulador de cadera de cabezas femorales de 47 mm de diámetro de Ti6Al4V nitrurado mediante PVD en agua destilada contra UHMWPE mostraron una eliminación casi total (98%) del desgaste abrasivo y delaminación en el polietileno durante una simulación de 48 millones de ciclos, equivalente a 25 años de uso [Pap95]. La capa nitrurada sólo estaba ligeramente desgastada debido a la acción de partículas contaminantes de óxido de aluminio. Por el contrario, la única referencia existente sobre el estudio de un caso clínico de uso de una prótesis de cadera de Ti6Al4V nitrurada mediante PVD contra acetábulo de polietileno señalaba que, tras un año de implantación, se observó un ligero desgaste en la capa nitrurada, que presentaba una superficie pulida y pequeñas regiones circulares de capa dislocada [Har97]. El rendimiento observado fue menor al predicho por los ensayos *in vitro* [Pap95]. El acetábulo presentaba delaminación y marcas de desgaste abrasivo, lo que refuerza la idea ya indicada de reivindicar el uso de contactos metal-metal para este tipo de aplicaciones.

Por todo ello, debido a estas discrepancias se ha considerado necesario realizar un estudio de la reducción del desgaste obtenida mediante la nitruración termoquímica, así como las variaciones de los mecanismos de desgaste debidas al tratamiento de nitruración. El presente estudio se centra en evaluar el comportamiento de los metales estudiados en rozamiento contra el mismo material, a fin de simular en lo posible un contacto metal-metal, tanto en aire como en medio fisiológico.

2.2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.2.1 Material utilizado

El material usado en este estudio es titanio cp y Ti6Al4V comercial. Se usó material proveniente del mismo lote para todos los ensayos del mismo tipo. En todos los casos el material cumplía la norma establecida por los fabricantes europeos relativa al tamaño de grano máximo permitido, así como la norma referente a la texturación máxima permisible del material.

El titanio usado fue titanio cp de grado 3, con la composición indicada en la tabla 2.1. El material se recibió en dos lotes, uno en barra de 12,7 mm de diámetro, y otro en forma de barra de 2,5 mm de diámetro. En ambos casos, la microestructura en recepción era equiaxial, con un tamaño de grano de 1,55 mm² para la barra de 12,7 mm y de 1,02 mm² para la barra de 2,5 mm de diámetro. La composición química y las microestructuras se ajustan a la norma ASTM F67 para su aplicación en implantes quirúrgicos.

Tabla 2.1 Composición química de los materiales estudiados.

Material	Composición							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
Ti cp Ø 2,5mm			0,05	0,02	0,09	0,010	0,0018	bal.
Ti cp Ø 12,7mm			0,05	0,01	0,17	0,007	0,0024	bal.
ASTM F67			0,25	0,10	0,20	0,05	0,015	bal.
Ti6Al4V Ø 2,5mm	6,0	4,0	0,15	0,02	0,12	0,012	0,0015	bal.
Ti6Al4V Ø 12,7mm	6,0	4,0	0,14	0,01	0,15	0,010	0,0017	bal.
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	bal.

La aleación Ti6Al4V se recibió también en dos lotes, uno en barra de 12,7 mm de diámetro, y otro en forma de barra de 2,5 mm de diámetro, con la composición indicada en la tabla 2.1. La microestructura en recepción era *mill-annealed*, ligeramente texturizada en el caso de la barra de 2,5 mm de diámetro, con un tamaño de grano de 31,9 mm² para la barra de 12,7 mm de diámetro y de 13,8 mm² para la barra de 2,5 mm de diámetro. La composición química y las microestructuras se ajustan a la norma ASTM F136 para su aplicación en implantes quirúrgicos.

Tanto en el caso del titanio como de la aleación Ti6Al4V, el procesado del material recibido para preparar las probetas usadas en los ensayos fue el mismo. La barra de 12,7 mm se mecanizó hasta obtener un cilindro de 10 mm de diámetro. A partir de dicho cilindro se cortaron discos cilíndricos de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor con una cortadora de diamante Isomet. Estos discos se utilizaron en los ensayos de dureza y desgaste abrasivo.

A partir de la barra de 2,5 mm de diámetro se prepararon las muestras con las que se realizaron los ensayos de desgaste en *pin-on-disk*. Para ello se cortaron trozos de barra de 10 mm de longitud, a los cuales se les dio un acabado hemisférico en uno de los extremos.

Tras obtener la geometría deseada, las muestras se pulieron con papel abrasivo de tamaño de grano decreciente y finalmente con suspensiones de alúmina (Al₂O₃) de 1 y 0,05 µm de tamaño de partícula respectivamente, hasta obtener un acabado superficial homogéneo, con una rugosidad media aritmética (R_a) < 0,05 µm.



Figura 2.1 Horno tubular ST-13.

2.2.2 Tratamiento termoquímico de nitruración

En este apartado se tratan los aspectos prácticos de los tratamientos termoquímicos realizados durante este estudio. La revisión de la información existente y de los trabajos en los que se ha estudiado este tipo de tratamiento se detallan en el apartado 1.4.

2.2.2.1 Elementos usados

Horno

Todos los tratamientos termoquímicos de nitruración realizados a lo largo de esta tesis se han realizado en un horno eléctrico tubular Herón ST-13 (figura 2.1). El rango temperatura alcanzado por este horno es de 20° a 1300° C. En todos los casos se han usado tubos de alúmina para la realización de los tratamientos, con un diámetro interior del tubo de 20 mm.

Las ventajas debidas al uso de este tipo de horno son el buen control de la atmósfera existente en el horno durante el tratamiento, y el hecho de que el uso de tubos de cerámica, que tienen una baja adsorción y se mantienen razonablemente limpios tras los tratamientos. Además, al trabajar con un horno tubular, se pueden acoplar conectores para el control del flujo de gas a ambos lados del tubo de alúmina, lo que permite un excelente control de la atmósfera presente durante el tratamiento.

Gas nitrógeno

El nitrógeno usado en los tratamientos termoquímicos ha sido en todos los casos un nitrógeno de elevada pureza (denominación: nitrógeno 5.0) y con control de las impurezas presentes (tabla 2.2).

El suministro de este gas se ha llevado a cabo en cilindros de 15,5 l de capacidad, de la empresa Abelló-Linde.

Tabla 2.2 Impurezas del nitrógeno usado en los tratamientos térmicos.

elemento	concentración [ppm]
O ₂	3
H ₂ O	2
C _n H _m	0,2

Control de la atmósfera

Mantener controlada la pureza de la atmósfera de nitrógeno usada, y garantizar la estanqueidad del sistema, son puntos sumamente importantes del tratamiento de nitruración. Los tratamientos realizados se han llevado a cabo con un flujo continuo de nitrógeno, que circula por los elementos indicados en la figura 2.1.

Para evitar la presencia de gases que pudieran contaminar el tratamiento, se ha trabajado con un circuito en flujo continuo de gas nitrógeno a una sobrepresión de 0,025 atm conseguida mediante el recurso de mantener la salida del circuito del gas en un nivel sumergido de agua. La sobrepresión así conseguida evita la entrada de la atmósfera en la zona de atmósfera controlada.

El flujo de trabajo de nitrógeno se ha intentado mantener en todos los tratamientos entorno a un valor de 0,5 l/h. Experimentos previos no han mostrado diferencias significativas debidas al uso de un flujo mayor o menor del indicado, de forma que por comodidad se ha establecido el flujo indicado de 0,5 l/h como flujo nominal.

2.2.2.2 Preparación de las muestras a tratar

Las muestras a nitrurar fueron limpiadas mediante ultrasonidos en un baño de alcohol durante 10 minutos, y posteriormente en otro baño de acetona durante 20 minutos, tras los cuales se secaron mediante una corriente de aire.

2.2.2.3 Procedimiento de tratamiento

En todos los tratamientos de nitruración se estableció un protocolo de tratamiento, para mantener constantes variables no controladas. En general, se intentó evitar variabilidad en la fase de carga y de enfriamiento de la muestra, y en la pureza de la atmósfera usada.

Preparación inicial del sistema

En un primer momento, se programa el termostato del horno a la temperatura requerida por el tratamiento, con una rampa que permita llegar a la temperatura deseada en una hora. Durante el período que se requiere para alcanzar la temperatura deseada, se purga la atmósfera contenida en el horno haciendo circular un elevado caudal de nitrógeno, hasta haber hecho circular un mínimo de cien veces el volumen contenido en el horno. Estos valores nominales se adaptaron de los usados en los tratamientos con atmósfera controlada realizados en la industria [Mar97]. La circulación de este volumen de nitrógeno durante la fase de calentamiento del horno asegura la purga de la atmósfera existente en el horno y la eliminación de la humedad adsorbida en el tubo de cerámica.

Una vez purgada la atmósfera, se reduce el flujo de nitrógeno hasta alcanzar el valor nominal fijado en el apartado 2.2.2.1.

Introducción de la muestra

Durante la fase de calentamiento del horno, la muestra a tratar se introduce en el horno, pero fuera de la zona caliente, dentro de una naveta de alúmina que permite manipular dicha muestra. La naveta, cuando no está en uso, se mantiene guardada en un desecador para reducir al mínimo la absorción de humedad por parte de la cerámica.

El hecho de introducir la muestra en el horno durante el calentamiento permite aprovechar el flujo de nitrógeno para evaporar la humedad adsorbida en la muestra y en la naveta, así como eliminar cualquier residuo que haya quedado de los procesos de limpieza a los que se ha sometido la muestra.

Fase de tratamiento

Tras alcanzar la estabilidad térmica a la temperatura requerida para realizar el tratamiento termoquímico, se desplaza la muestra a la zona de temperatura controlada del horno tubular. Mediante el control del flujo de gas se consigue realizar este paso sin contaminar la atmósfera del horno.

Una vez posicionada la muestra a tratar, se vuelve a regular el flujo de gas a su valor nominal, y comienza a contar el tiempo de tratamiento.

Enfriamiento de la muestra

Transcurrido el tiempo fijado de tratamiento, se apaga el horno para permitir su enfriamiento, y se retira la muestra de la zona caliente del horno depositándola en la zona de precarga, para permitir un enfriamiento rápido, pero siempre envuelta por una atmósfera controlada para evitar la contaminación superficial producida por los gases del aire. Una vez pasado un tiempo prudencial, entre 30 y 60 minutos, la muestra se encuentra a una temperatura inferior a 100° C, lo que permite su extracción sin riesgo de oxidación u otros procesos de contaminación.

2.2.2.4 Control de calidad del tratamiento de nitruración

El control del éxito de tratamiento es inmediato, ya que una nitruración correcta genera una capa superficial de color amarillo o dorado, como se muestra en la figura 2.5, mientras que una muestra contaminada por oxígeno o vapor de agua presenta una superficie gris mate o una capa blanca de óxido de titanio, sumamente frágil y fácilmente reconocible.

2.2.3 Variables estudiadas

En este trabajo, se han mantenido fijadas las variables presión y flujo del gas nitrógeno en el horno, y la velocidad de enfriamiento de la muestra. Las variables objeto de estudio se han reducido a dos: la temperatura y el tiempo de tratamiento. Esto ha sido necesario

para reducir el amplio número de variables presentes a un conjunto manejable. Aún así, ha sido necesario realizar diseños fraccionales de experimentos para reducir el número de ensayos a realizar a un número manejable.

2.2.4 Diseño factorial de experimentos

Las variables objeto de estudio fueron la temperatura y el tiempo de tratamiento, con experimentos realizados a 3 niveles diferentes (diseño 3^2 , 2 variables a 3 niveles). Aún con este reducido conjunto de variables, ha sido necesario realizar un diseño factorial fraccional de experimentos para reducir el número de ensayos a realizar a un número manejable [Box93]. Se optó por un diseño 2^{2+2} (un diseño 2^2 con un punto central y una muestra no tratada) para el estudio de las características de dureza y el estudio de las propiedades tribológicas de desgaste abrasivo (figura 2.2).

A fin de simplificar las referencias a una muestra dada, a lo largo de esta tesis se usará la codificación indicada en la figura 2.2 para referirse a una muestra. La codificación Ti_NT se refiere a la muestra de titanio (Ti) no tratado (NT), mientras que el código Ti64_900_1 se refiere a la muestra de la aleación Ti6Al4V nitrurada termoquímicamente a 900° C durante 1 hora.

Para el estudio del desgaste adhesivo, oxidativo y por fatiga para cada material mediante una máquina de ensayos *pin-on-disk* el diseño de experimentos anterior ha sido replicado para estudiar otras dos variables, la fricción contra un material tratado o no tratado, y el estudio del desgaste en aire o en medio fisiológico. Estas repeticiones dan lugar a un diseño de experimentos de $(2^{2+2}) * 2 * 2$ (un diseño 2^2 con punto central y material no tratado por dos sistemas de fricción por 2 medios de estudio). En total, se estudiaron 24 sistemas de desgaste para cada material.

(Las únicas excepciones en cuanto al uso del diseño de experimentos para la determinación del número de

muestras a estudiar en este trabajo fueron el estudio de biocompatibilidad, que por su elevado coste se tuvo que reducir al estudio de un conjunto dado de parámetros del Ti6Al4V, y las mediciones realizadas mediante espectroscopia Auger, que fueron restringidas al análisis del titanio cp tratado debido a su alto costo y a problemas técnicos surgidos con el análisis de la aleación Ti6Al4V).

2.2.5 Medición de la dureza

La medición de durezas de las muestras tratadas y de control se realizó tanto en la superficie de las muestras como en su sección transversal. Para ello se prepararon cortes transversales de las muestras, en los que se realizaron mediciones de dureza a diferentes distancias de la superficie tratada de la muestra.

La medición se realizó con un microdurómetro semiautomático Matzusaawa. Este equipo realiza una impresión en la muestra a medir con un indentador Vickers, a la cual se le aplica una carga dada.

Se aplicaron cargas de 50 g, si bien en las ocasiones en las que la indentación resultante era muy pequeña se incrementó dicha carga. Se tomaron diez medidas de dureza superficial para cada muestra para poder eliminar los valores mínimo y máximo y calcular los valores estadísticos de las medidas restantes. Se realizaron análisis estadísticos de la variancia de las muestras tratadas mediante el método de Dunnett para determinar si las variaciones de dureza eran significativas. Dicho método estadístico permite realizar comparaciones de diversas medidas con una medida escogida como control, que en este caso se trata de los valores obtenidos de las muestras no tratadas.

A partir de las mediciones realizadas se obtuvo la dureza superficial de cada muestra, así como una curva de la evolución de la dureza con la distancia a la superficie tratada. Tras obtener cada curva, se aplicó una regresión con un modelo de decrecimiento

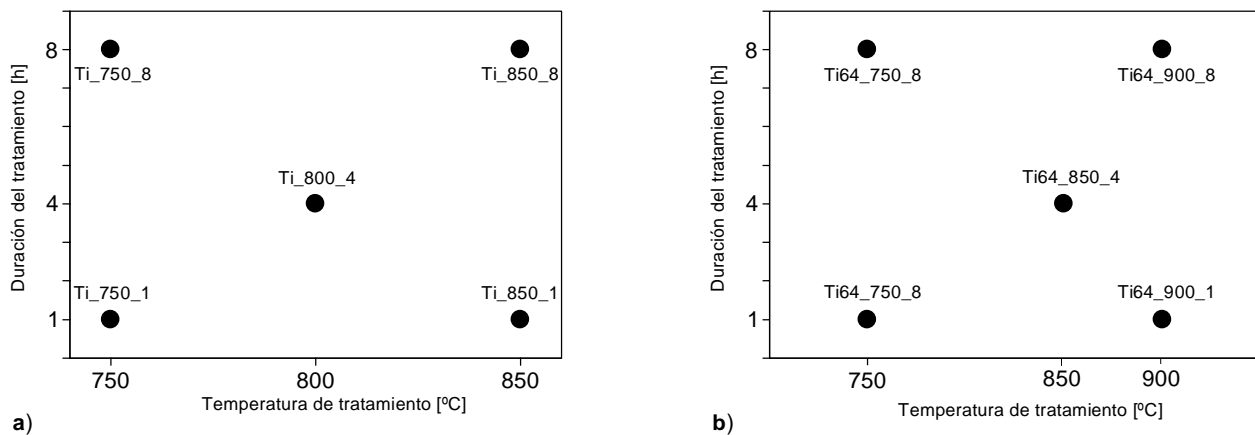


Figura 2.2 Diseño factorial de experimentos para el estudio de las características de dureza y desgaste abrasivo de las muestras tratadas.

exponencial para obtener las constantes de ajuste, en aplicación del modelo teórico propuesto en el apartado 2.4.1.1 para explicar la variación con la distancia a la superficie en el incremento de la dureza. Se realizaron comparaciones estadísticas entre tratamientos mediante la distribución *t-Student* para determinar si las variaciones de la dureza son estadísticamente significativas.

2.2.6 Estudio de las propiedades tribológicas

2.2.6.1 Desgaste abrasivo

El estudio de desgaste abrasivo se ha realizado según la norma DIN-53516, que regula dicho tipo de ensayos. Los experimentos se realizaron mediante un aparato de desgaste de sección cilíndrica recubierto de carburo de silicio con un tamaño de grano de *grit* 60, y contra el que se produce el rozamiento de la muestra (figura 2.3).

Las muestras estudiadas fueron discos de titanio y de Ti6Al4V de 10 mm de diámetro y 5 mm de espesor, con los parámetros de tratamiento térmico de nitruración indicados en el apartado 2.2.4. Los experimentos se han realizado a una velocidad lineal de desgaste baja ($v = 0,25$ m/s) para evitar desgastes oxidativos. La carga aplicada fue de 1 kg. Debido a la dureza y tamaño de los granos de carburo de silicio empleados, las presiones puntuales sobre el material son muy elevadas, produciendo un desgaste casi totalmente abrasivo. El diseño de experimentos utilizado ha sido un 2^2+2 por cada material, tal y como se detalla en el apartado 2.2.4.

La pérdida de peso se evaluó a diferentes tiempos de experimentación hasta el momento en que la capa nitrurada se había desgastado. Tras obtener cada curva, se aplicó una regresión para ajustar el desgaste abrasivo a alguno de los modelos de desgaste existentes. Tras obtener las constantes para cada tratamiento se realizaron comparaciones estadísticas entre tratamien-

tos mediante el estadístico *t-Student* para determinar si las variaciones en el coeficiente de desgaste abrasivo eran significativas.

2.2.6.2 Estudio del desgaste mediante ensayos *pin-on-disk*

Los ensayos de las muestras nitruradas se han realizado con una máquina de ensayos tipo *pin-on-disk* (figura 2.4), según la norma ASTM G99.

Se usaron pins hemisféricos de titanio y Ti6Al4V, a los que se les pulió la hemiesfera hasta alcanzar una rugosidad superficial $R_a < 0,05$ μm . Los pins se han ensayado contra discos de Ti6Al4V.

La máquina de ensayos *pin-on-disk* usada tiene unos límites de trabajo, tanto de carga aplicada (1–20 N) como de velocidad de deslizamiento (0–0,9 m/s). La carga aplicada fue de 6 N, con una velocidad lineal de deslizamiento establecida en 0,2 m/s.

Dentro de los rangos indicados, se decidió emplear una carga de 6 N sobre la base de los resultados obtenidos con la teoría hertziana del contacto. Dado el radio de curvatura existente en el extremo de la superficie hemisférica tras el pulido final (aproximadamente 6 mm) y la hipótesis de que se trabaja con dos materiales similares, con las propiedades del titanio ($E = 100$ GPa), se obtuvo como resultado que para obtener una presión de contacto inferior al límite elástico, se tenía que usar una carga igual o inferior a 6 N. Con una carga de 6 N, la presión máxima alcanzada es de unos 400 MPa [Bay94b]. Comparadas con las presiones típicas en una articulación (5–15 MPa) [Kur97, Max96, McG97], estos valores garantizan unas condiciones de ensayo bastante rigurosas, con lo que los ensayos no se alargan excesivamente.

La velocidad de deslizamiento escogida es de 0,2 m/s, la cual es una velocidad media típica del deslizamiento existente en prótesis humanas de cadera o rodilla [Ate97].

Tal y como se detalla en el apartado 2.2.4, el diseño de experimentos usado es un $(2^2+2)*2*2$ para cada material,

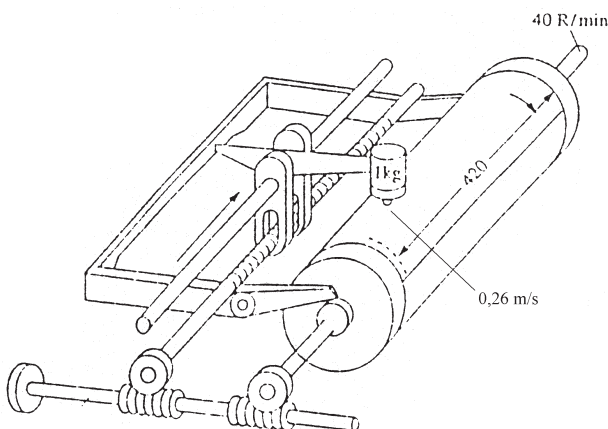


Figura 2.3 Esquema del aparato de ensayo de desgaste abrasivo.



Figura 2.4 Aparato de ensayo de desgaste *pin-on-disk*.

a fin de realizar ensayos contra material tratado y sin tratar y tanto en medio seco (aire) como con lubricación. Se usaron muestras nitruradas con los parámetros de tratamiento térmico de nitruración indicados en el apartado 2.2.4. Los discos de Ti6Al4V usados fueron tanto nitrurados (durante 1 hora a 900° C) como sin nitrurar.

El fluido usado en los ensayos en medio húmedo fue SBF (*Simulated Body Fluid*), un fluido desarrollado por Kokubo *et al* que simula las concentraciones iónicas existentes en los fluidos del cuerpo humano, así como el pH [Kok90]. Su composición se indica en la tabla 2.3. Este fluido fue fabricado antes de cada ensayo según el procedimiento indicado por Kokubo *et al* [Kok90]. El pH fue controlado mediante un pH-metro Metrohm-691. En todos los experimentos de desgaste realizados, los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Durante los ensayos se registró el coeficiente de fricción del sistema (μ) durante todo el ensayo. También se midió la pérdida de peso, tanto del pin como del disco, en diversos incrementos de distancia de rozamiento, hasta detectar el desgaste o rotura de la capa nitrurada. Diferentes muestras fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido tanto durante como al acabar los ensayos, a fin de determinar el mecanismo de desgaste predominante.

Tras obtener las diversas curvas de desgaste, se aplicó una regresión a los datos relativos al desgaste de la capa tratada para ajustarla a alguno de los modelos de desgaste existentes. Se realizaron comparaciones estadísticas entre tratamientos mediante el estadístico *t-Student* para determinar si las variaciones del coeficiente de desgaste son significativas.

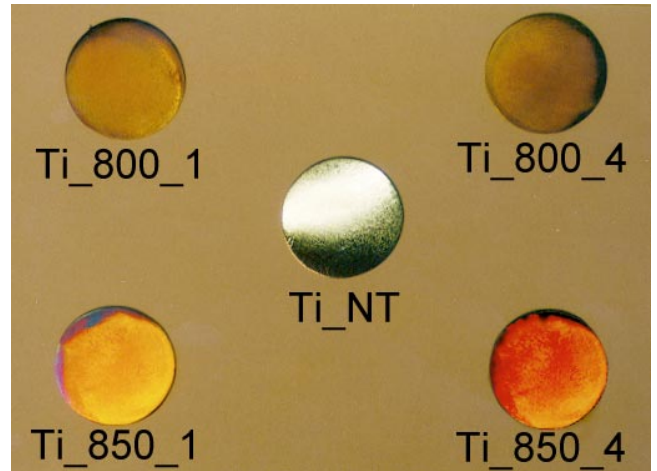


Figura 2.5 Aspecto de muestras tratadas de titanio.

2.3 RESULTADOS

2.3.1 Obtención de la capa nitrurada

La capa obtenida presenta un aspecto homogéneo, con color dorado metálico, muy diferente del color grisáceo del titanio o de la aleación Ti6Al4V. Tal y como se ha indicado en el apartado 2.2.2.4, el resultado de una buena nitruración es la obtención de una capa superficial en el titanio o el Ti6Al4V tratados. Esta capa es de un color dorado, con un tono más ligero o más oscuro según la temperatura y tiempo de tratamiento, como se muestra en la figura 2.5. La capa presenta una buena adhesión con el sustrato.

2.3.2 Medición de la dureza

Los resultados de las medidas de microdureza realizados en las muestras tratadas (tablas 2.4 y 2.5) muestran un elevado incremento de la dureza respecto a los valores nominales de los materiales tratados.

Los intervalos de confianza resultantes de los análisis de varianza realizados mediante el estadístico de Dunnett se muestran en las figuras 2.6 y 2.7.

Los resultados de dureza en sección transversal se muestran en la figura 2.8 para el titanio y en la figura 2.9 para el Ti6Al4V.

Tabla 2.3 Composición del SBF.

	concentraciones [mM]									
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻	buffer		pH
								(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	HCl	
SBF	142,0	5,0	1,5	2,5	148,8	4,2	1,0	50	45	7,25
Plasma Humano ^a	142,0	5,0	1,5	2,5	103,0	27,0	1,0	—	—	variable

^a[Li94]

Tabla 2.4 Durezas superficiales de las muestras de titanio.

	dureza media [HV]	σ (n = 8)
Ti_NT	372,6	27,3
Ti_750_1	603,1	122,6
Ti_750_8	769,0	111,7
Ti_800_4	1.022,0	136,0
Ti_850_1	982,4	108,2
Ti_850_8	1.287,3	55,3

Tabla 2.5 Durezas superficiales de las muestras de Ti6Al4V.

	dureza media [HV]	σ (n = 8)
Ti64_NT	448,9	24,1
Ti64_750_1	751,1	72,3
Ti64_750_8	1.171,1	86,3
Ti64_850_4	1.343,9	99,3
Ti64_900_1	1.038,0	56,6
Ti64_900_8	1.396,0	109,8

Los datos muestran un incremento exponencial de la dureza de las muestras tratadas desde el interior de la muestra hasta la superficie, tanto para el titanio como para el Ti6Al4V. Las muestras no tratadas no muestran

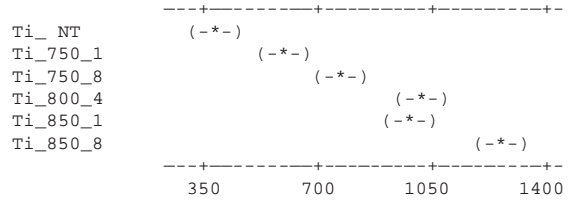


Figura 2.6 Intervalos de confianza del 95% de la dureza superficial de muestras de titanio (estadístico de Dunnett).

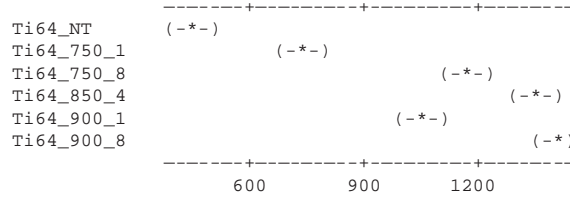


Figura 2.7 Intervalos de confianza del 95% de la dureza superficial de muestras de Ti6Al4V (estadístico de Dunnett).

esta variación, sino que presentan un valor de dureza aproximadamente constante, con un ligero endurecimiento en la superficie.

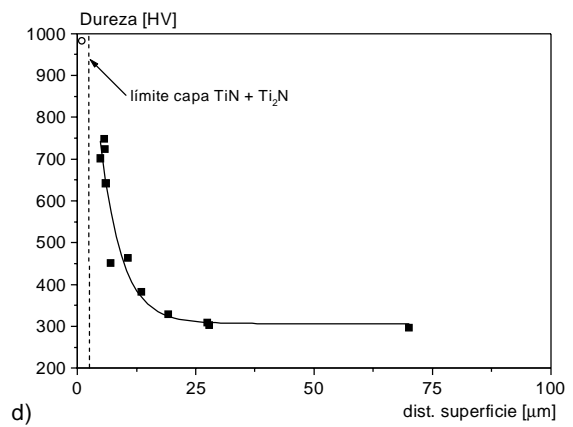
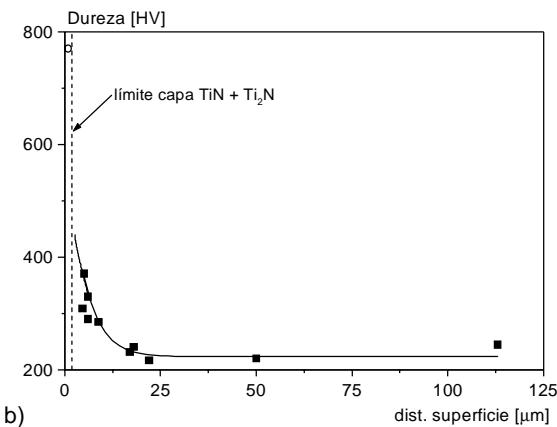
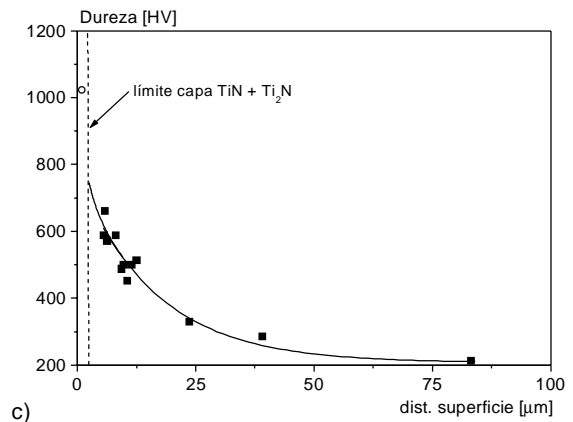
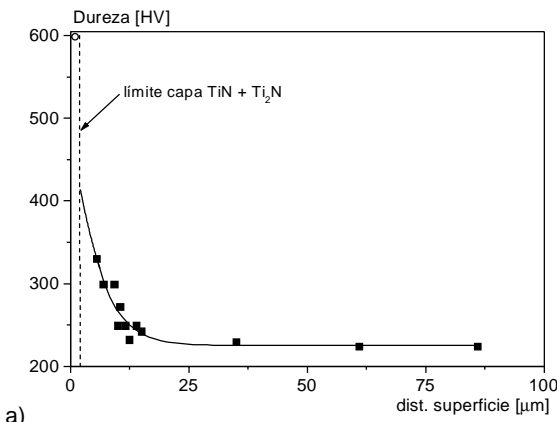


Figura 2.8 Dureza en sección transversal del titanio cp: a) Ti_750_1; b) Ti_750_8; c) Ti_800_4; d) Ti_850_1.

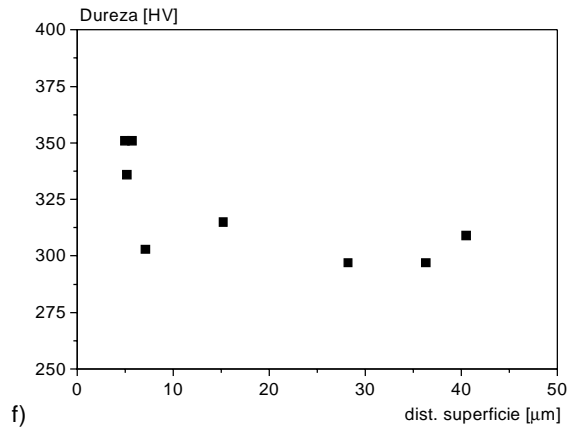
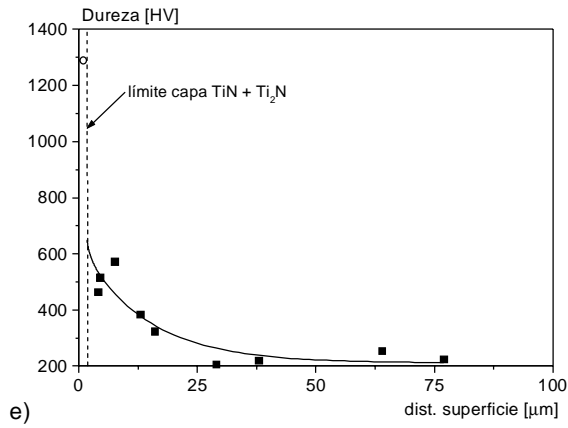


Figura 2.8 (cont.) Dureza en sección transversal del titanio cp: e) Ti_850_8; f) Ti_NT.

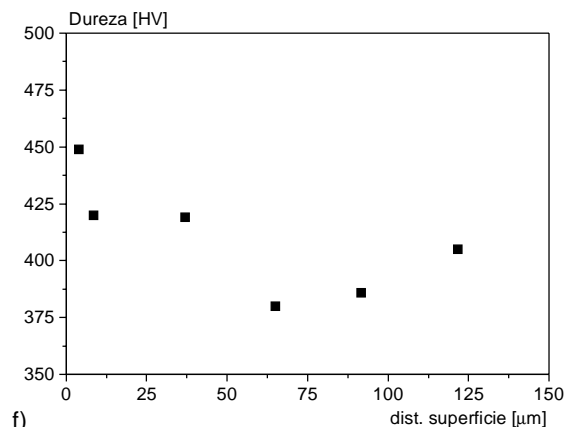
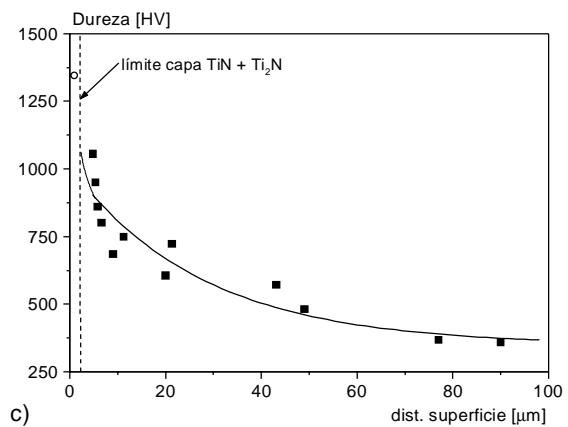
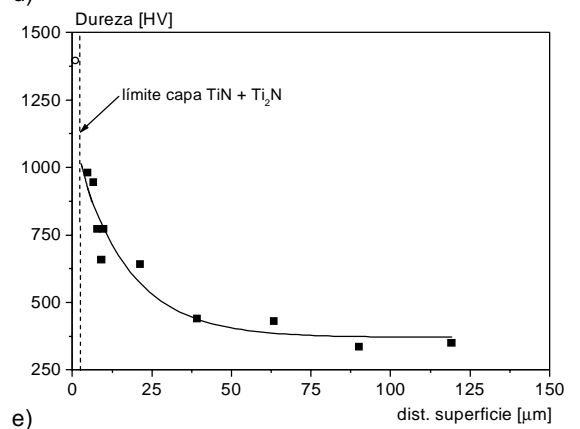
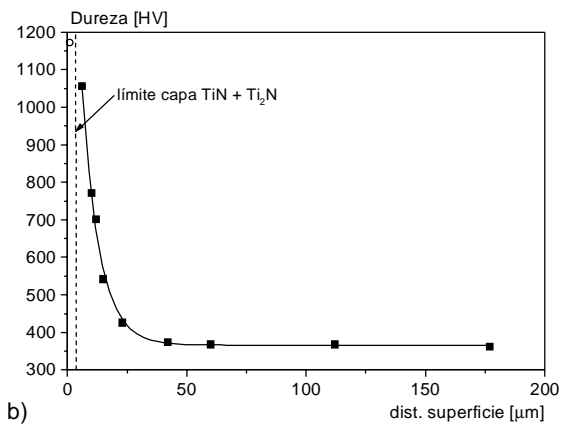
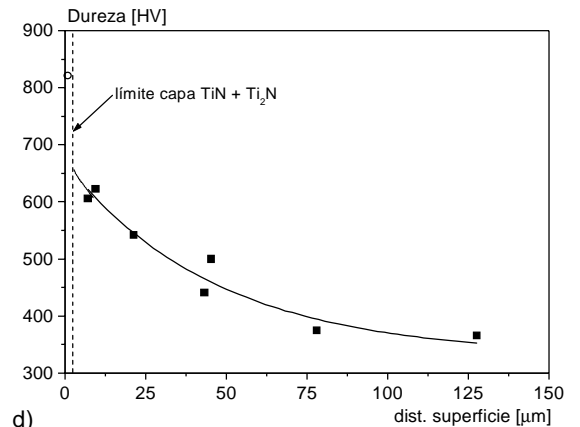
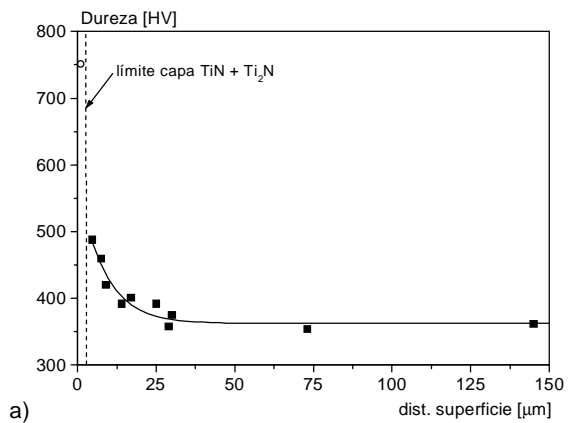


Figura 2.9 Dureza en sección transversal del Ti6Al4V: a) Ti64_750_1; b) Ti64_750_8; c) Ti64_850_4; d) Ti64_900_1; e) Ti64_900_8; f) Ti64_NT.

2.3.3 Ensayos tribológicos

2.3.3.1 Ensayos de desgaste abrasivo

Los resultados de los ensayos de desgaste abrasivo realizados se muestran en las figuras 2.10 y 2.11, en las que se representa el volumen desgastado respecto a la distancia de desgaste.

En las gráficas se observa una clara disminución de la velocidad de desgaste (la pendiente) del titanio y del Ti6Al4V tratado respecto a las muestras sin tratar.

2.3.3.2 Ensayos de desgaste *pin-on-disk*

Coefficientes de fricción

Los ensayos de desgaste realizados con titanio y Ti6Al4V no tratado contra disco no tratado han proporcionado los valores usuales de coeficiente de fricción (μ) para estos materiales, tal y como se ve en la figura 2.12. El coeficiente de fricción en estos ensayos

ha oscilado en un rango del 0,6 al 0,8, tanto en los ensayos en aire como en SBF.

En el caso de los ensayos en los que uno de los dos materiales había sido nitrurado, el coeficiente de fricción se reducía ligeramente, pero sin descender de $\mu = 0,3$. Además, en los ensayos realizados en SBF, si bien al principio el coeficiente era reducido, conforme progresaba el ensayo el coeficiente de fricción alcanzaba rápidamente los valores habituales del titanio no tratado. Sin embargo, en los ensayos en los que tanto el pin como el disco habían sido nitrurados, el coeficiente de fricción se reducía de forma notable. En el intervalo de ensayo en que las capas aún no se habían desgastado, el coeficiente de fricción obtenido oscilaba entre 0,08 y 0,18, tanto en medio seco como en SBF, tal y como se muestra en la figura 2.13.

Una vez se desgastaba la capa nitrurada, la fricción del sistema volvía lentamente a los valores nominales del material sin tratar, como se muestra en la figura 2.14.

Al comparar los registros de datos de los ensayos realizados con las muestras tratadas contra disco trata-

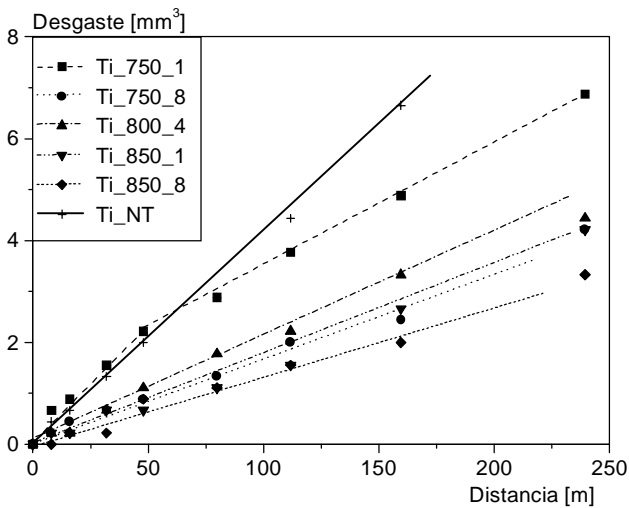


Figura 2.10 Desgaste abrasivo de las muestras de titanio.

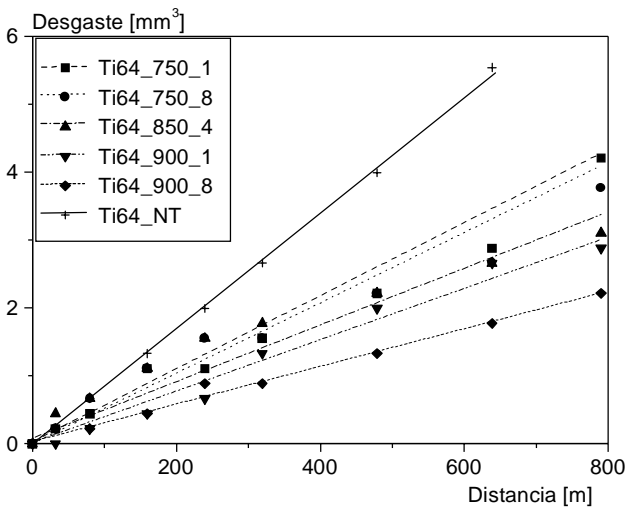


Figura 2.11 Desgaste abrasivo de las muestras de Ti6Al4V.

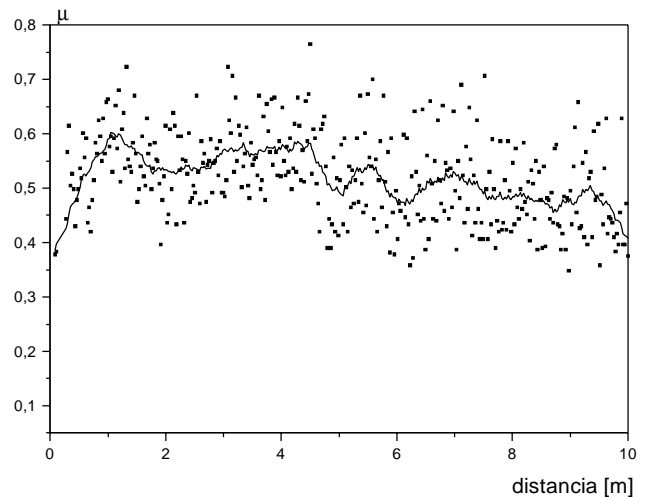


Figura 2.12 Coeficiente de fricción del ensayo en seco de un pin Ti64_NT contra disco de Ti6Al4V no tratado.

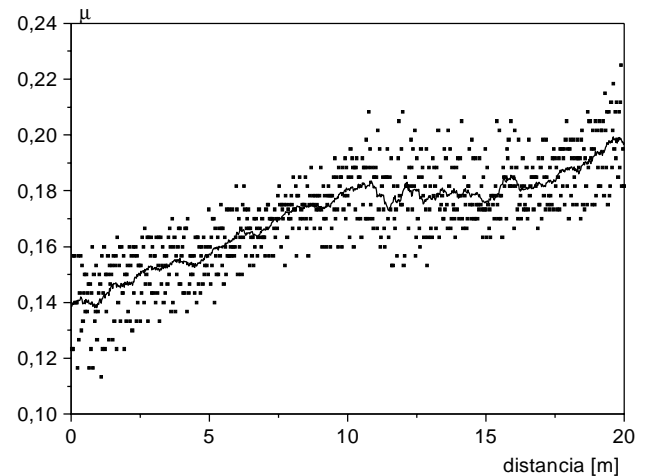


Figura 2.13 Coeficiente de fricción del ensayo en seco de un pin de Ti6Al4V tratado a 900° C durante 8 horas contra disco de Ti6Al4V nitrurado 1 hora a 900°C.

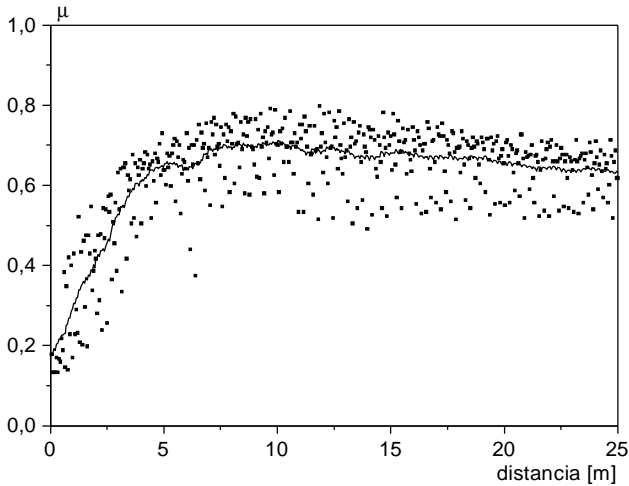


Figura 2.14 Coeficiente de fricción del ensayo en SBF de un pin de titanio tratado a 750° C durante 1 hora contra disco de Ti6Al4V tratado.

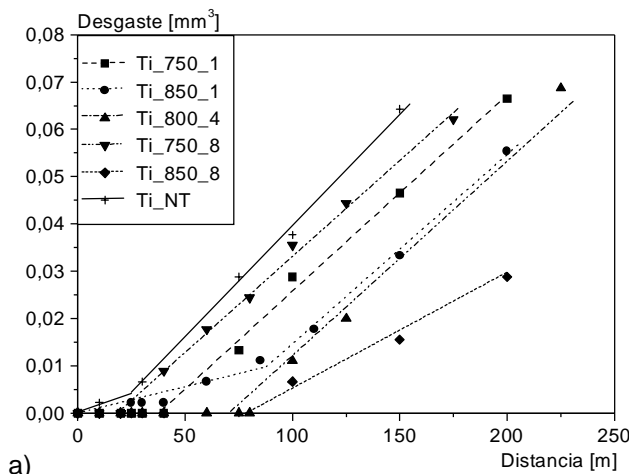
do con los ensayos realizados con muestras no tratadas, se registró un claro descenso en el coeficiente de fricción μ . Además de reducir la energía necesaria para mantener en movimiento el sistema, este hecho favorece de forma notable la resistencia al desgaste de los materiales tratados.

Coefficientes de desgaste

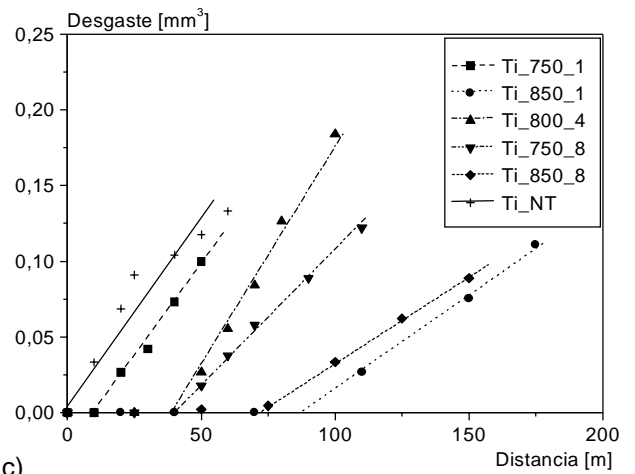
El desgaste medido en los ensayos realizados en la máquina de ensayos *pin-on-disk* se muestran en las figuras 2.15 y 2.16, donde se representa el volumen de material desgastado respecto a la distancia recorrida durante el ensayo.

Los resultados muestran, en la línea de los resultados obtenidos del desgaste abrasivo, una clara disminución de la velocidad de desgaste (la pendiente de las curvas) del titanio y del Ti6Al4V tratado respecto a las muestras sin tratar, dependiente de los parámetros de tratamiento. Debido a la falta de sensibilidad de los aparatos disponibles fue imposible registrar con la resolución necesaria el desgaste sufrido por los discos de desgaste, lo que redujo el campo de trabajo a los valores obtenidos de las muestras en forma de pin.

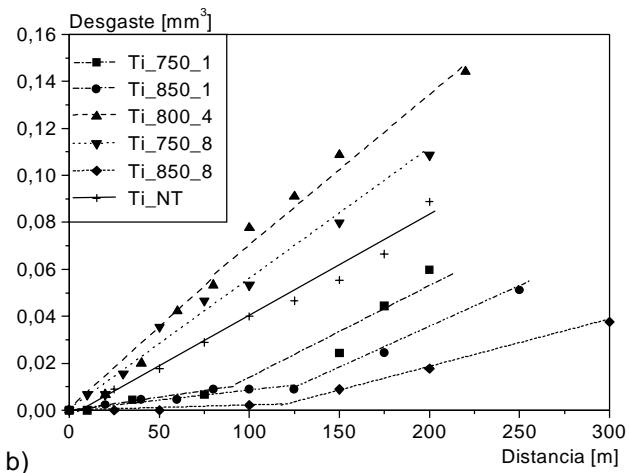
Como se puede comprobar en las figuras 2.15 y 2.16, los resultados mostraron la existencia de dos velocidades de desgaste diferentes en un mismo material tratado. Esto se debe a que, en cuanto se ha desgastado la capa superficial nitrurada, el material que se desgasta es material base, con un coeficiente de desgaste similar al del material no tratado.



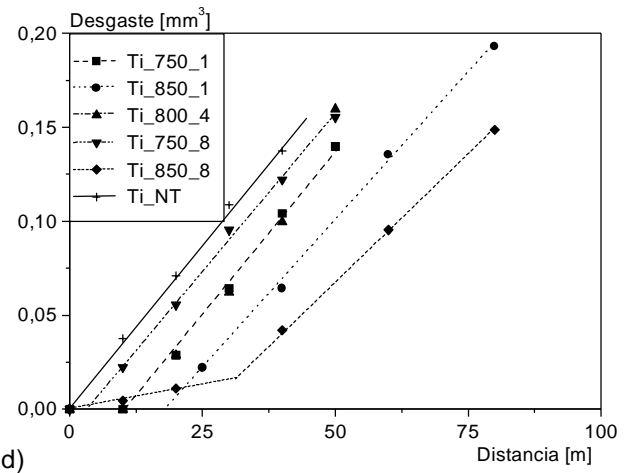
a)



c)



b)



d)

Figura 2.15 Desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras de titanio cp: a) contra disco no tratado en seco; b) contra disco no tratado en SBF; c) contra disco tratado en seco; d) contra disco tratado en SBF.

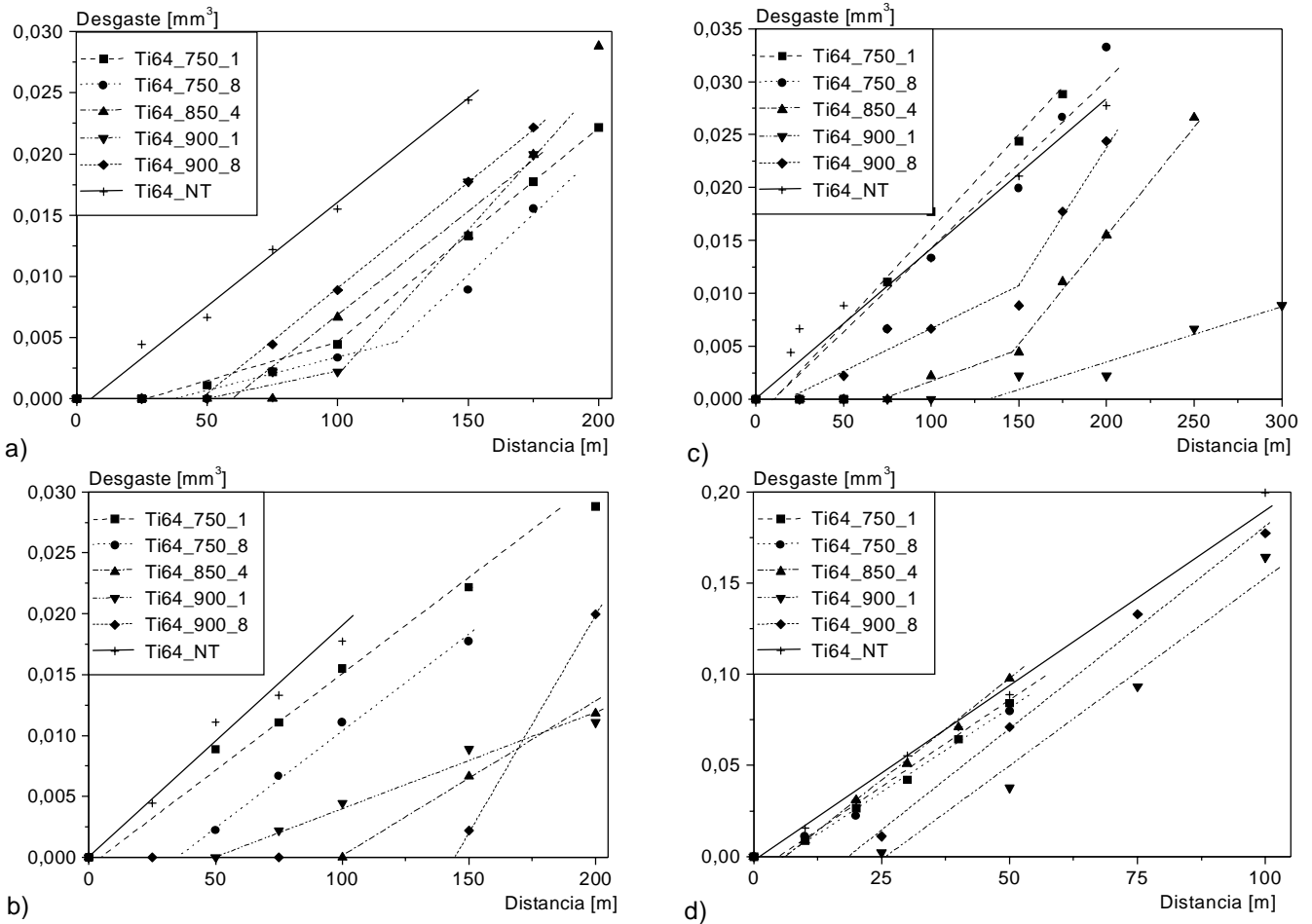


Figura 2.16 Desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras de Ti6Al4V: a) contra disco no tratado en seco; b) contra disco no tratado en SBF; c) contra disco tratado en seco; d) contra disco tratado en SBF.

Mecanismos de desgaste observados

Las observaciones con microscopio de las superficies de desgaste (véase el esquema mostrado en la figura 2.17) exhibieron un mecanismo de desgaste diferente entre las muestras tratadas y las no tratadas. En las muestras no tratadas, el principal mecanismo de desgaste es el desgaste adhesivo, mientras que en las muestras tratadas el mecanismo de desgaste es una mezcla de desgaste adhesivo combinado con desgaste por fatiga, e incluso alguna huella de desgaste abrasivo, tal y como se observa en la figura 2.18. Se produce un desgaste de la capa nitrurada que produce partículas muy pequeñas, de magnitud inferior a la micrométrica.

En los ensayos realizados en SBF, las observaciones de la superficie del pin tras los ensayos (figura 2.19) sugieren que el mecanismo de desgaste por fatiga y delaminación es el principal tipo de desgaste, posiblemente debido al efecto del fluido al penetrar en las fracturas formadas.



Figura 2.17 Esquema de las figuras 2.18 y 2.19.

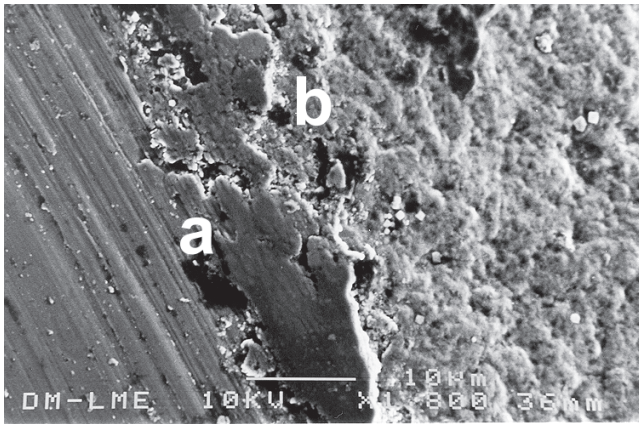


Figura 2.18 Pin de Ti6Al4V tratado a 900° C durante 8 horas. Se observa desgaste adhesivo en la zona desgastada (a) y abrasivo-oxidativo en la capa nitrurada (b).

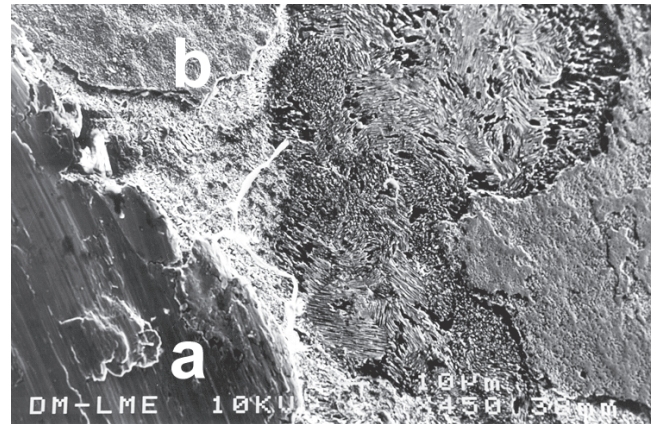


Figura 2.19 Pin de titanio tratado a 750° C durante 8 horas. Se observa desgaste adhesivo en la zona desgastada (a) y abrasivo-oxidativo con delaminación de la capa nitrurada (b).

2.4 DISCUSIÓN

2.4.1 Medición de la dureza

2.4.1.1 Modelo teórico del incremento de la dureza

La dureza obtenida con el tratamiento térmico de nitruración es proporcional a la temperatura y tiempo de tratamiento. Dado que la nitruración del titanio se produce por difusión del nitrógeno en la matriz sólida de titanio [Enf97], la difusión del nitrógeno en el material sigue la ley de Fick. Por otro lado, se sabe que la deformación de la red cristalográfica de la fase α del titanio es proporcional con la concentración de nitrógeno presente [Wri87]. A partir de estos datos, si se considera la hipótesis de que el incremento de dureza es proporcional al contenido en nitrógeno, tal y como indican diversos estudios [Bla93], entonces el modelo a seguir para la descripción de la variación de la dureza del material con la distancia a la superficie es una ley de regresión exponencial, del tipo:

$$y = A_1 \exp [-x/t_1] \quad [2.1]$$

siendo y el incremento de dureza en el punto estudiado, A_1 un factor indicativo del incremento de dureza obtenido y t_1 el ratio de disminución de la dureza con la distancia x .

2.4.1.2 Incremento de dureza

La representación de los datos de dureza superficial en una representación de curvas de nivel ayuda a comprender el análisis estadístico del diseño de experimentos realizado. Tanto la representación de los datos de las muestras de titanio (figura 2.20) como de las muestras de Ti6Al4V (figura 2.21) indican un efecto positivo de las variables temperatura y tiempo, con un mayor efecto de esta última sobre la dureza superficial.

Dada la ecuación que modela la cinética de nitruración:

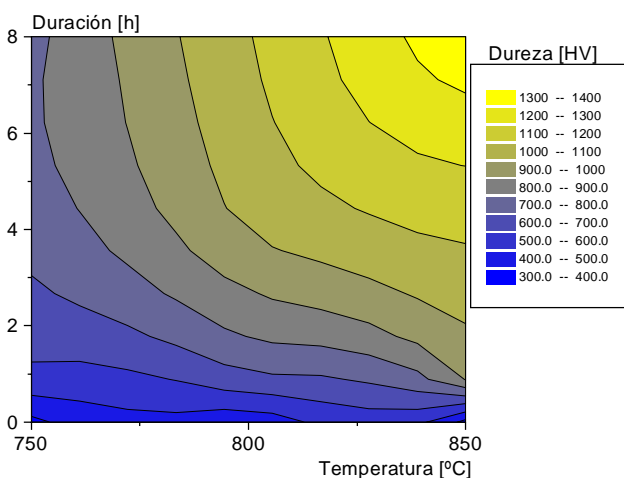


Figura 2.20 Representación por curvas de nivel de la dureza superficial del titanio cp tratado.

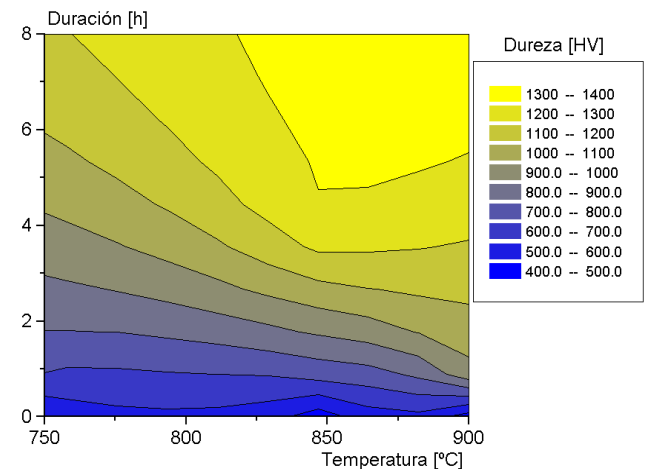


Figura 2.21 Representación por curvas de nivel de la dureza superficial del Ti6Al4V tratado.

Tabla 2.6 Regresión de los valores de dureza obtenidos.

Muestras	Estadísticos			R ²
	a ± σ (ln α)	b ₁ × 10 ⁻³ ± σ (-β)	b ₂ ± σ (n)	
Titanio	9,19 ± 1,15	-2,13 ± 0,91	0,24 ± 0,03	0,92
Ti6Al4V	7,27 ± 0,38	-0,48 ± 0,31	0,25 ± 0,02	0,98

$$\Delta m = kt^{1/2} \quad [2.2]$$

$$k = \alpha \exp[-\beta/T] \quad [2.3]$$

y la hipótesis ya indicada de que la dureza es proporcional al incremento de nitruración, tal y como se indica en el apartado anterior, las relaciones esperadas entre dureza (D), temperatura y tiempo de tratamiento que cabría esperar son:

$$D \propto t^n \quad [2.4]$$

$$D \propto \exp(-1/T) \quad [2.5]$$

Si se toman los coeficientes de dureza obtenidos y de representan en una superficie *versus* temperatura y tiempo de tratamiento, se puede estudiar la relación entre la variación de dureza, la temperatura y el tiempo, del tipo:

$$\ln(D) \cong a + b_1/T + b_2 \ln t \quad [2.6]$$

siendo: $a = \ln \alpha$
 $b_1 = -\beta$
 $b_2 = n$

Un estudio estadístico de la regresión de dichos valores, mostrado en la tabla 2.6, muestra la existencia de una relación entre el logaritmo de la dureza, la inversa de la temperatura y el logaritmo del tiempo de tratamiento.

Los valores obtenidos del exponente *n* que afecta a la relación de la dureza con el tiempo de tratamiento son la mitad de los que da la teoría para la incorporación de nitrógeno. Por tanto, cabe suponer que existe una relación potencial con un exponente de valor 0,5 entre la incorporación de nitrógeno y el incremento de la dureza superficial.

En este análisis se debe tener en cuenta, sin embargo, que los valores de dureza superficial obtenidos son valores límite inferior respecto al valor real, ya que, a pesar de que se han usado cargas de indentación muy pequeñas, las indentaciones generalmente penetraban más de 5 μm en el material, lo que, según el espesor de la capa de nitruros formada, puede producir el llamado efecto de capa de hielo, correspondiente a un colapso de la capa, con la consiguiente reducción de valor en la medida obtenida (figura 2.22). Se ha reducido el problema rechazando aquellas medidas de dureza en la que se ha observado la rotura de la capa, aunque el problema no se ha eliminado, ya que los valores sólo se acercan a los esperados para los nitruros de la capa más superficial (1.500-2.000 HV [Soh93]) en los tratamientos más largos y a mayor temperatura.

La regresión estadística de los resultados de la dureza en sección transversal de las muestras tratadas presenta una disminución de la dureza en el interior de las muestras comparada a los valores medidos en el material no

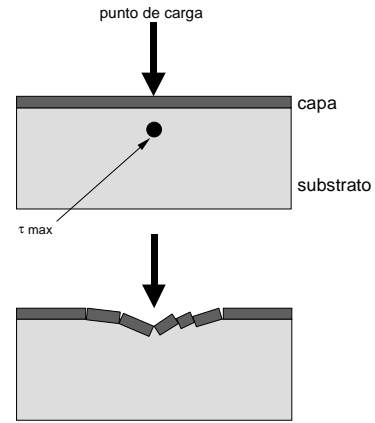


Figura 2.22 Efecto de capa de hielo.

tratado. Esta disminución se explica por la restauración que se produce en el material, lo que conlleva la disminución de la acritud y de su efecto sobre la dureza, y aproxima el valor de dureza al nominal para estos materiales. Esta posible explicación es apoyada por los resultados obtenidos en la medición del incremento de tamaño de grano, ligeramente inferior al predicho por la teoría debido a la restauración, tal y como se explica en el apartado 3.3.1.4. Este efecto también justifica los elevados valores de dureza superficial medidos del titanio y del Ti6Al4V no tratado, comparados a los valores habituales (200 HV para el titanio cp grado 3 y 320 HV para el Ti6Al4V), los cuales se deben al endurecimiento por acritud provocado en el material durante el proceso de conformado en forma de cilindro.

Por otro lado, la variación exponencial de dureza con la distancia a la superficie del punto en que se ha hecho la medida está probablemente relacionada con la cinética de difusión del nitrógeno en el material tratado, la cual se estudia en el apartado 3.3.3, y que depende de un factor exponencial. La variabilidad de los valores de regresión obtenidos complica bastante la obtención de una relación que una los dos procesos.

En los resultados de dureza en sección transversal también se puede observar que existe una importante diferencia de dureza de la capa de nitruración con la zona de material base enriquecida con nitrógeno, aún con la posible subvaloración de la dureza superficial. Esta diferencia se debe a la transición desde un sustrato enriquecido con nitrógeno y con un incremento de la dureza proporcional a la difusión del nitrógeno a una capa superficial formada por nitruros de titanio (TiN y Ti₂N) con una dureza muy superior. Debido a la baja resolución espacial de las mediciones con microdurómetro, ha sido imposible determinar si existe un incremento de la dureza en el sustrato hasta alcanzar el valor medido en la capa, o por el contrario se produce un salto en los valores de dureza. Algunas de las medidas, y ciertas observaciones realizadas con TEM mostrando la presencia de nitruros en el sustrato (apartado 3.3.2.3) sugieren que no existe tal salto, y que la variación de dureza en el sustrato es progresiva.

Tabla 2.7 Regresión de los datos de dureza transversal según la expresión [2.7].

	$y_0 \pm \sigma$ [HV]	x_0 [μm]	$A_1 \pm \sigma$	$t_1 \pm \sigma$	$\chi^2 \pm \sigma$
Ti_750_1	225,0 \pm 7,1	1,5	251,4 \pm 60,3	4,7 \pm 1,0	167,5
Ti_750_8	215,5 \pm 21,2	1,5	190,6 \pm 49,7	6,9 \pm 4,1	577,6
Ti_800_4	206,8 \pm 26,7	2,3	492,2 \pm 38,4	16,3 \pm 3,6	1.330,4
Ti_850_1	292,7 \pm 22,0	2,1	735,9 \pm 77,4	5,9 \pm 1,2	1.168,1
Ti_850_8	231,9 \pm 9,6	2,1	799,1 \pm 85,0	6,4 \pm 0,8	262,6
Ti64_750_1	362,7 \pm 7,5	1,5	180,4 \pm 26,4	8,3 \pm 2,1	166,9
Ti64_750_8	364,4 \pm 8,3	1,5	1.286,9 \pm 59,0	7,3 \pm 0,4	282,6
Ti64_850_4	355,0	1,0	717,2 \pm 83,4	15,5 \pm 4,4	5.561,4
Ti64_900_1	372,3 \pm 18,5	1,0	434,7 \pm 27,5	19,8 \pm 3,2	602,6
Ti64_900_8	358,2 \pm 36,9	1,0	711,5 \pm 63,3	19,1 \pm 5,0	2.941,2

La modelización de los datos de dureza transversal obtenidos según la expresión [2.1], expresada en la forma indicada en [2.7], ha proporcionado los valores para los exponentes iniciados en la tabla 2.7, donde también se indica el ajuste de la regresión mediante el estadístico χ^2 , que es el sumatorio del cuadrado de las diferencias entre los valores experimentales y los del ajuste calculado. El valor de x_0 se ha fijado según la distancia mínima de la que se dispone de datos, y en algunas ocasiones también se ha fijado y_0 para mejorar el ajuste de la curva.

$$y = y_0 + A_1 \exp [-(x-x_0)/t_1] \quad [2.7]$$

El valor obtenido de y_0 es el valor de dureza del núcleo de las muestras, que no han sido afectadas por el tratamiento de nitruración. Sin embargo, el tratamiento térmico ha producido una disminución de la dureza, tanto más elevada cuanto mayor es el tiempo de tratamiento. La dispersión existente en el otro parámetro obtenido, t_1 , dificulta la obtención de alguna información adicional.

2.4.2 Ensayos tribológicos

2.4.2.1 Modelo teórico del desgaste

No existe un modelo universal del desgaste que permita explicar dicho fenómeno. Esto se debe al gran número de parámetros implicados, tanto de base física como ligados al sistema de estudio. El comportamiento de los materiales en sistemas tribológicos depende, entre otros, del tipo de contacto, los niveles de tensiones mecánicas aplicadas, la temperatura y la naturaleza del entorno y la geometría del sistema. Por tanto, el desgaste es esencialmente una propiedad del sistema estudiado.

En algunas ocasiones aparecen estudios ligando de forma proporcional la dureza de un material con su resistencia al desgaste. Si bien la dureza y el desgaste están muy ligados y en algunos sistemas existe una relación proporcional, la resistencia al desgaste de dos materiales con la misma dureza pero diferente microestructura y composición pueden ser muy diferentes. Por tanto, se debe ser escéptico con las generalizaciones en el campo del desgaste.

Además, pequeñas variaciones en la carga, velocidad o geometría del sistema pueden dar lugar a transiciones en el comportamiento del desgaste. Aunque esto ocurre en ciertas condiciones, el sistema exhibe generalmente un comportamiento estable fuera de estas zonas de transición.

Una posible vía para el ordenamiento y análisis de toda esta complejidad es la construcción de los llamados mapas de mecanismos de desgaste. Estos mapas resumen datos y modelos de desgaste, mostrando el mecanismo dominante para unas condiciones identificadas, así como la situación de las zonas de transición [Lim87]. Si bien se han construido este tipo de mapas para los metales más comunes, como el acero (figura 2.23), no se ha encontrado ninguna referencia a la existencia de este tipo de mapas para el titanio o para el Ti6Al4V.

Afortunadamente, existen expresiones que permiten describir el comportamiento del sistema en las situaciones de comportamiento estable. Estas expresiones empíricas relacionan el desgaste con parámetros de diseño, como la carga, la geometría o el recorrido del sistema. Al ser expresiones empíricas, estas funciones son la base de diferentes modelos ingenieriles del desgaste.

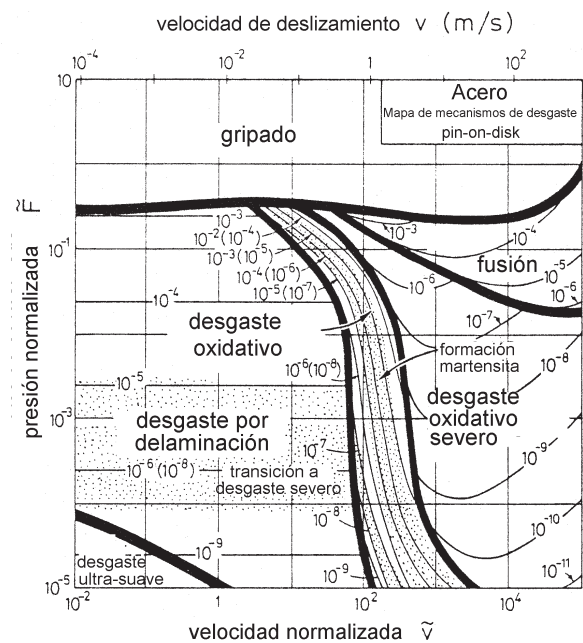


Figura 2.23 Mapa de mecanismos de desgaste del acero en ensayos *pin-on-disk* [Lim87].

Aunque dichos modelos tienen una amplia aplicabilidad, los coeficientes de las expresiones usadas no son generales, sino que dependen del sistema tribológico estudiado. Por ello, dichos coeficientes deben ser determinados experimentalmente para cada sistema tribológico estudiado, y no pueden obtenerse únicamente por consideraciones teóricas.

Desgaste abrasivo

El desgaste abrasivo es el caso más simple de desgaste con deslizamiento. Este mecanismo de desgaste puede producirse por la penetración y arranque de material de la superficie de otro material. En el caso de que el material abrasivo se sitúe entre dos superficies en fricción, el sistema tribológico se denomina abrasión por tercer cuerpo.

El desgaste abrasivo es continuo en el tiempo sin producir modificaciones de las condiciones, lo que da lugar a un proceso más comprensible que el desgaste adhesivo-oxidativo. Puede producirse tanto en seco como en presencia de un fluido, y aparece generalmente cuando aparece fricción entre materiales con propiedades mecánicas diferentes y se producen deformaciones elevadas [Hur73].

Si la dureza del material abrasivo es mayor que la del material estudiado, el comportamiento del desgaste abrasivo se ajusta a una relación del tipo:

$$V = K \cdot P \cdot S / H \quad [2.8]$$

siendo V el volumen de material desgastado, P la fuerza normal aplicada, S la distancia recorrida, K el coeficiente de desgaste y H la dureza del material estudiado. El factor con mayor influencia es la dureza del material estudiado, por lo que a veces es incluido en la expresión para eliminar su efecto sobre el coeficiente de desgaste [Bay94a]. Cuando la dureza del material estudiado es menor que la del abrasivo, como es el caso, la relación de proporcionalidad existente entre el coeficiente de desgaste y la dureza del material estudiado es:

$$K \propto 1 / H \quad [2.9]$$

Dado que el sistema estudiado se adecua a los factores citados, el modelo propuesto en la expresión [2.8] será el modelo utilizado para el estudio del desgaste abrasivo.

Desgaste adhesivo

Los sistemas tribológicos de dos materiales con deslizamiento presentan básicamente dos tipos de mecanismos de desgaste, el desgaste adhesivo y el desgaste por fatiga. En condiciones de carga ligera en el sistema predomina el desgaste por fatiga, mientras que con cargas y tensiones elevadas predomina el mecanismo de desgaste por adhesión. Por otro lado, si también existen partículas presentes, también puede producirse desgaste por abrasión por tercer cuerpo.

El proceso de desgaste adhesivo da lugar a que dos superficies se unan mecánicamente, y se identifica por

el desplazamiento o desgarro del material, lo que también puede dar lugar a la formación de residuos. Se ha demostrado que el desgaste se incrementa sustancialmente cuando la carga aplicada produce una tensión de compresión equivalente al límite elástico del material base. Este punto separa el proceso de desgaste adhesivo del desgaste por arranque, mecanismo básico de la mecanización de piezas metálicas [Hur73].

En la práctica, el objetivo para controlar este tipo de desgaste es generar una condición de equilibrio en la superficie, en la cual las condiciones de cizalladura se produzcan sólo en la superficie y no afecten al interior del material mediante la formación de una capa de óxido protectora.

Cuando se usan recubrimientos superficiales, como es el caso, su resistencia al desgaste se ve afectada por las propiedades del sustrato. El comportamiento tribológico de la capa superficial puede ser considerado independiente del sustrato sólo cuando dicha capa presenta un espesor considerable. Por ejemplo, si el sustrato es más blando que la capa, se puede producir deformación plástica en el sustrato con la consiguiente aparición de tensiones subsuperficiales, lo que degrada el rendimiento de la capa, llegando incluso a formarse grietas en capas frágiles. Por tanto, es necesario que el sustrato sea lo suficientemente duro como para evitar la deformación plástica.

Otro posible problema que puede surgir del uso de capas superficiales es la aparición de tensiones significativas en la interficie entre capa y sustrato. Si la aparición de tensiones es un proceso típico, puede dar lugar al fallo de la interfaz, con el consiguiente fallo catastrófico de la capa por delaminación.

Los efectos descritos se asocian con capas entre los 5 y los 500 μm . Para capas más delgadas aparecen otros efectos, y para capas con mayor espesor los efectos antes mencionados son negligibles.

Otro aspecto a considerar cuando el material estudiado tiene un recubrimiento superficial es que se debe diferenciar entre la velocidad de desgaste de la capa y la vida a desgaste de la capa. En aplicaciones prácticas, es más interesante disponer de un recubrimiento que posea una larga vida útil a desgaste, aunque dicha capa se desgaste efectivamente, que disponer de un recubrimiento con una velocidad de desgaste muy baja, pero con un espesor tan reducido que su vida útil sea muy reducida. Se debe encontrar un recubrimiento con una velocidad de desgaste baja, con una larga vida útil.

La expresión más usada para describir el desgaste adhesivo es la fórmula de Archard, similar a la ya utilizada para el caso del desgaste abrasivo:

$$V = K \cdot P \cdot S \quad [2.10]$$

siendo V el volumen de material desgastado, P la fuerza normal aplicada, S la distancia recorrida y K el coeficiente de desgaste. Esta expresión fue desarrollada a partir de consideraciones teóricas sobre el desgaste adhesivo. Sin embargo, ensayos posteriores mostraron

Tabla 2.8 Coeficiente K y $K \cdot H$ de desgaste abrasivo de las muestras estudiadas.

	K [$\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	Estadísticos			
		σ (n = 4)	R ²	K·H	Pr (K = K ₀)
Ti_NT (K ₀)	4,24	0,0651	0,99	1.577,2	0,000
Ti_750_1	3,15	0,147	0,99	1.899,4	0,000
Ti_750_8	1,74	0,0448	0,99	1.338,0	
Ti_800_4	2,00	0,0489	0,99	2.044,0	0,000
Ti_850_1	1,70	0,0545	0,99	1.670,0	0,000
Ti_850_8	1,39	0,0430	0,99	1.789,3	0,000
Ti64_NT (K ₀)	0,875	0,0045	0,99	392,7	0,000
Ti64_750_1	0,521	0,0136	0,99	391,3	0,000
Ti64_750_8	0,495	0,0172	0,98	579,6	0,000
Ti64_850_4	0,431	0,0225	0,97	579,2	0,000
Ti64_900_1	0,387	0,0106	0,99	317,9	0,000
Ti64_900_8	0,325	0,0088	0,98	453,7	0,000

que la expresión [2.10] no puede describir todos los sistemas con presencia de desgaste adhesivo.

En sistemas tribológicos donde el área de contacto cambia con el desgaste, como es el caso estudiado, se observó que el volumen desgastado no es necesariamente constante. Entonces, la expresión que describe el comportamiento del desgaste adhesivo es:

$$V = K P^m S^n \quad [2.11]$$

con $n \leq 1$. Si $n = 1$, el sistema tribológico sufre un desgaste de tipo adhesivo, mientras que si $n < 1$, el tipo de desgaste existente es por fatiga. Sin embargo, el valor del exponente n no es concluyente, ya que puede ocurrir que sistemas definidos con $n = 1$ sufran de desgaste por fatiga [Bay94b].

Una aplicación de la expresión [2.11] es la obtención del factor de desgaste K . Para calcularlo, se realizan ensayos de desgaste hasta alcanzar un estado estacionario de desgaste. Se determina la velocidad de desgaste en dicho estado, lo que proporciona el valor de K . Una vez obtenido su valor, se pueden establecer comparaciones entre diferentes materiales.

2.4.2.2 Ensayos de desgaste abrasivo

A partir del modelo de desgaste abrasivo indicado en el apartado anterior, se calculó el coeficiente de desgaste K para las distintas muestras estudiadas. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.8, así como la probabilidad calculada mediante el estadístico t -Student de que la media del coeficiente medido en las muestras tratadas sea el mismo que el de la muestra no tratada.

Tal y como cabe esperar de las diferentes propiedades mecánicas del titanio y del Ti6Al4V, éste último se desgasta mucho menos. También se puede comprobar que el coeficiente K disminuye con la temperatura y el tiempo de tratamiento, y que el producto $K \cdot H$ tiende a un valor constante, diferente para cada material. Asimismo, el cálculo estadístico de igualdad de medias demuestra que los coeficientes de desgaste obtenido son mucho menores al medido en el material sin tratar.

Tal y como expresa de forma implícita el modelo escogido, la resistencia al desgaste abrasivo aumenta con la dureza superficial del material. Partículas de hueso o de cemento acrílico puede producir abrasión al introducirse entre dos superficies metálicas en contacto. Aunque, en principio, los tratamientos superficiales de endurecimiento tendrían que resolver este problema, no todos los tratamientos lo consiguen. La implantación iónica de nitrógeno, por ejemplo, no evita este problema, debido al reducido espesor de la capa nitrurada [Dav94]. Además, ensayos en *pin-on-disk* recíproco en agua desionizada con partículas abrasivas muestran que la implantación iónica del Ti6Al4V no reduce significativamente el desgaste del UHMWPE por partículas abrasivas, aunque hay una reducción del desgaste del Ti6Al4V [Pog94].

Los datos obtenidos sobre el comportamiento tribológico del titanio y del Ti6Al4V nitrurado mediante un tratamiento termoquímico y su análisis estadístico mediante la distribución de t -Student muestran que, a diferencia de la implantación iónica, este tratamiento produce una clara mejora de la resistencia frente al desgaste abrasivo. Si se examinan las representaciones gráficas de los coeficientes de desgaste K obtenidos (figuras 2.24 y 2.25), se comprueba que tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento influyen positivamente en la resistencia de la muestra tratada.

El análisis estadístico de los valores obtenidos (tabla 2.8) indica que la resistencia al desgaste abrasivo es proporcional a la dureza obtenida, tal y como demuestra la similitud de valores obtenida con el producto $V \cdot H$. La existencia de dicha relación, y el buen ajuste obtenido (tal y como demuestran los elevados valores del estadístico R) en la obtención de los coeficientes de desgaste K , demuestran que la proporcionalidad existente entre la disminución del desgaste abrasivo y la dureza de las muestras, lo que justifica la aplicación del modelo propuesto en el apartado 2.4.2.1.

La relación entre dureza y mejora del desgaste abrasivo se puede prolongar un paso más. Dada la ecuación que modela la cinética de nitruración, indicada en el apartado anterior, y la hipótesis de que la dureza es proporcional al incremento de nitruración, tal y como

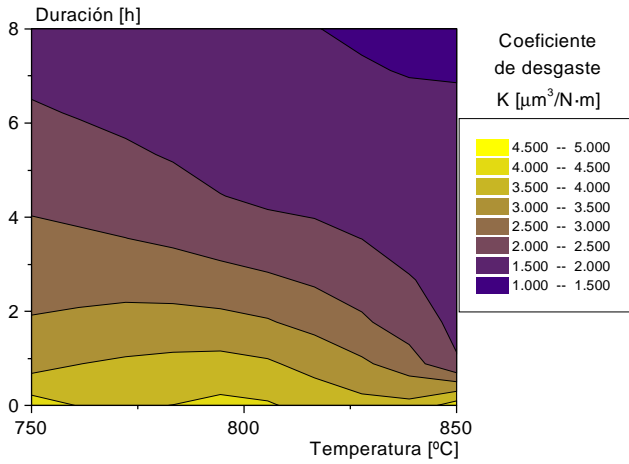


Figura 2.24 Representación por curvas de nivel del coeficiente de desgaste abrasivo de las muestras de titanio.

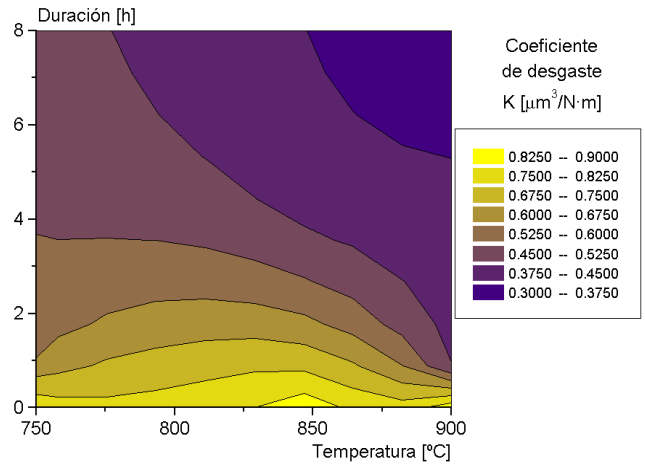


Figura 2.25 Representación por curvas de nivel del coeficiente de desgaste abrasivo de las muestras de Ti6Al4V.

se indica en el apartado anterior, cabe suponer entonces que la resistencia al desgaste es inversamente proporcional. Entonces, las relaciones entre resistencia al desgaste, temperatura y tiempo de tratamiento que cabe esperar son:

$$K \propto t^{-n} \tag{2.12}$$

$$K \propto 1/\exp(-1/T) \tag{2.13}$$

Si se toman los coeficientes de desgaste abrasivo obtenidos y se representan en una superficie versus temperatura y tiempo de tratamiento, se puede estudiar la relación entre la variación de las constantes de desgaste, la temperatura y el tiempo, del tipo:

$$\ln(K) \cong a + b_1/T + b_2 \ln t \tag{2.14}$$

siendo: $a = -\ln \alpha$
 $b_1 = \beta$
 $b_2 = -n$

Un estudio estadístico de la regresión de dichos valores muestran la existencia de una relación entre el coeficiente de desgaste, la función exponencial de la temperatura y una función potencial del tiempo de tratamiento con exponente menor de 0,5, tal y como se muestra en la tabla 2.9.

El ajuste obtenido demuestra la existencia de una relación entre la disminución del desgaste abrasivo y la incorporación de nitrógeno a la muestra tratada, muy similares a las obtenidas para la dureza. En este caso, el coeficiente potencial de la función del tiempo de tratamiento es ligeramente inferior, de un valor 0,20 en lugar del valor 0,25 obtenido con los incrementos de dureza. Esto implica una relación casi proporcional entre dure-

za y reducción del desgaste abrasivo, si bien la reducción de éste último progresa a un ritmo ligeramente más lento que la dureza.

2.4.2.3 Ensayos de desgaste pin-on-disk

Los resultados relativos a la reducción del coeficiente de fricción con el tratamiento termoquímico de nitruración confirman los resultados publicados referentes a otros tipos de tratamientos de nitruración. Esto es importante, ya que relaciona la disminución de la fricción con la presencia en la superficie del material de nitruros de titanio, sin importar el método con el que se ha formado o depositado. Por tanto, el efecto de reducción del desgaste es debido a la sola presencia de los nitruros, y no a su morfología específica o al espesor de la capa formada, ya que estos parámetros varían según el tratamiento de nitruración aplicado.

A partir del modelo indicado en el apartado 2.4.2.1, se calculó el coeficiente de desgaste K para las distintas muestras estudiadas. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 2.10–2.13. También se muestra en dichas tablas la probabilidad calculada mediante el estadístico t -Student de que la media del coeficiente medido en las muestras tratadas sea superior que el de la muestra no tratada.

Como se puede comprobar, sólo en algunos casos, con la muestras que han recibido el tratamiento de nitruración menos enérgico, se midieron desgastes similares a los encontrados en el material sin tratar. En todos

Tabla 2.9 Regresión de la superficie de coeficientes de desgaste abrasivo.

Muestras	Estadísticos			R ²
	$a \pm \sigma (-\ln \alpha)$	$b_1 \times 10^{-3} \pm \sigma (\beta)$	$b_2 \pm \sigma (-n)$	
Titanio	$-1,31 \pm 1,01$	$1,77 \pm 8,01$	$-0,22 \pm 0,03$	0,92
Ti6Al4V	$-1,81 \pm 0,76$	$0,98 \pm 0,63$	$-0,19 \pm 0,03$	0,87

Tabla 2.10 Coeficiente K de desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras ensayadas contra disco no tratado en SBF.

	Estadísticos			
	K [$\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	σ	R^2	$\text{Pr}(K = K_0)$
Ti_NT (K_0)	$6,63\cdot 10^{-2}$	$1,86\cdot 10^{-3}$	0,99	—
Ti_750_1	$1,15\cdot 10^{-1}$	$3,08\cdot 10^{-3}$	0,95	99,999
Ti_750_8	$9,13\cdot 10^{-2}$	$2,30\cdot 10^{-3}$	0,96	99,990
Ti_800_4	$1,57\cdot 10^{-2}$	$1,77\cdot 10^{-3}$	0,90	0,000
Ti_850_1	$1,41\cdot 10^{-2}$	$1,07\cdot 10^{-3}$	0,88	0,000
Ti_850_8	$7,25\cdot 10^{-3}$	$1,76\cdot 10^{-3}$	0,97	0,000
Ti64_NT (K_0)	$2,73\cdot 10^{-2}$	$1,52\cdot 10^{-3}$	0,97	—
Ti64_750_1	$2,46\cdot 10^{-2}$	$4,75\cdot 10^{-4}$	0,96	0,070
Ti64_750_8	$1,58\cdot 10^{-2}$	$2,16\cdot 10^{-3}$	0,96	0,002
Ti64_850_4	$7,70\cdot 10^{-3}$	$1,88\cdot 10^{-3}$	0,90	0,000
Ti64_900_1	$7,96\cdot 10^{-3}$	$1,34\cdot 10^{-3}$	0,86	0,000
Ti64_900_8	$1,77\cdot 10^{-3}$	$5,53\cdot 10^{-4}$	0,93	0,000

Tabla 2.11 Coeficiente K de desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras ensayadas contra disco no tratado sin lubricación.

	Estadísticos			
	K [$\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	σ	R^2	$\text{Pr}(K = K_0)$
Ti_NT (K_0)	$8,47\cdot 10^{-2}$	$7,24\cdot 10^{-3}$	0,99	—
Ti_750_1	$3,61\cdot 10^{-2}$	$8,00\cdot 10^{-3}$	0,98	0,002
Ti_750_8	$5,23\cdot 10^{-2}$	$4,25\cdot 10^{-3}$	0,95	0,004
Ti_800_4	$1,18\cdot 10^{-2}$	$4,41\cdot 10^{-3}$	0,92	0,000
Ti_850_1	$1,87\cdot 10^{-2}$	$2,15\cdot 10^{-3}$	0,81	0,000
Ti_850_8	$8,21\cdot 10^{-3}$	$4,11\cdot 10^{-3}$	0,96	0,000
Ti64_NT (K_0)	$2,65\cdot 10^{-2}$	$5,69\cdot 10^{-4}$	0,95	—
Ti64_750_1	$1,08\cdot 10^{-2}$	$2,05\cdot 10^{-3}$	0,88	0,000
Ti64_750_8	$1,41\cdot 10^{-2}$	$3,03\cdot 10^{-3}$	0,97	0,003
Ti64_850_4	$5,91\cdot 10^{-3}$	$2,76\cdot 10^{-3}$	0,94	0,000
Ti64_900_1	$3,45\cdot 10^{-3}$	$8,17\cdot 10^{-4}$	0,94	0,000
Ti64_900_8	$6,34\cdot 10^{-3}$	$2,73\cdot 10^{-3}$	0,91	0,000

Tabla 2.12 Coeficiente K de desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras ensayadas contra disco nitrurado en medio SBF.

	Estadísticos			
	K [$\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	σ	R^2	$\text{Pr}(K = K_0)$
Ti_NT (K_0)	$5,86\cdot 10^{-1}$	$7,88\cdot 10^{-3}$	0,98	—
Ti_750_1	$1,92\cdot 10^{-1}$	$6,79\cdot 10^{-2}$	0,96	0,001
Ti_750_8	$4,99\cdot 10^{-1}$	$2,70\cdot 10^{-2}$	0,93	0,011
Ti_800_4	$1,82\cdot 10^{-1}$	$6,20\cdot 10^{-2}$	0,84	0,000
Ti_850_1	$8,21\cdot 10^{-2}$	$4,24\cdot 10^{-2}$	0,94	0,000
Ti_850_8	$8,87\cdot 10^{-2}$	$5,20\cdot 10^{-3}$	0,79	0,000
Ti64_NT (K_0)	$3,19\cdot 10^{-2}$	$8,04\cdot 10^{-4}$	0,96	—
Ti64_750_1	$2,24\cdot 10^{-2}$	$1,26\cdot 10^{-3}$	0,98	0,000
Ti64_750_8	$1,85\cdot 10^{-2}$	$1,26\cdot 10^{-3}$	0,93	0,000
Ti64_850_4	$2,82\cdot 10^{-2}$	$1,39\cdot 10^{-3}$	0,88	0,030
Ti64_900_1	$1,60\cdot 10^{-3}$	$4,18\cdot 10^{-5}$	0,94	0,000
Ti64_900_8	$7,10\cdot 10^{-3}$	$1,04\cdot 10^{-4}$	0,96	0,000

Tabla 2.13 Coeficiente K de desgaste en ensayos *pin-on-disk* de las muestras ensayadas contra disco nitrurado sin lubricación.

	Estadísticos			
	K [$\mu\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$]	σ	R^2	$\text{Pr}(K = K_0)$
Ti_NT (K_0)	$4,16\cdot 10^{-1}$	$2,89\cdot 10^{-2}$	0,98	—
Ti_750_1	$2,41\cdot 10^{-1}$	$3,44\cdot 10^{-2}$	0,94	0,004
Ti_750_8	$4,73\cdot 10^{-2}$	$1,67\cdot 10^{-2}$	0,96	0,000
Ti_800_4	$7,10\cdot 10^{-2}$	$2,50\cdot 10^{-2}$	0,83	0,000
Ti_850_1	$2,55\cdot 10^{-2}$	$8,68\cdot 10^{-3}$	0,90	0,000
Ti_850_8	$3,55\cdot 10^{-2}$	$1,17\cdot 10^{-2}$	0,89	0,000
Ti64_NT (K_0)	$2,47\cdot 10^{-2}$	$1,59\cdot 10^{-3}$	0,96	—
Ti64_750_1	$2,53\cdot 10^{-2}$	$3,31\cdot 10^{-3}$	0,86	0,562
Ti64_750_8	$1,63\cdot 10^{-2}$	$3,98\cdot 10^{-3}$	0,90	0,049
Ti64_850_4	$3,58\cdot 10^{-3}$	$8,61\cdot 10^{-4}$	0,92	0,000
Ti64_900_1	$1,59\cdot 10^{-3}$	$3,71\cdot 10^{-4}$	0,81	0,000
Ti64_900_8	$1,05\cdot 10^{-2}$	$1,01\cdot 10^{-3}$	0,88	0,000

los demás casos la reducción del desgaste producido es evidente, si bien es necesario destacar la existencia de un incremento del coeficiente del desgaste para las muestras tratadas a mayores temperaturas y tiempos. Este incremento se cree que es debido a una excesiva fragilidad de la capa nitrurada obtenida, lo que conlleva un incremento del desgaste producido.

Las gráficas de los ensayos de desgaste en la máquina *pin-on-disk* (figuras 2.15 y 2.16) muestran claramente la existencia de dos pendientes en las curvas de desgaste de las muestras tratadas. Este efecto ya era esperado a partir de consideraciones teóricas, ya que la pendiente menor corresponde al desgaste de la capa nitrurada, mientras que la pendiente mayor aparece cuando la capa endurecida ya ha sido desgastada. De hecho, la segunda pendiente es muy similar en todos los casos a la del material base, como cabría esperar al desgastar material no afectado por el tratamiento.

Los resultados obtenidos de los datos de desgaste de la capa nitrurada muestran unas reducciones considerables en el desgaste de las muestras tratadas cuando son comparadas con las muestras sin tratar. El análisis estadístico de los coeficientes de desgaste K han demostrado que son estadísticamente menores que los del material sin tratar. De hecho, algunas de las muestras logran reducciones de más de un orden de magnitud respecto al material no tratado.

Como comparación, ensayos realizados en medio acuoso (etanol) en una máquina de ensayos *pin-on-disk* mostraron una reducción de dos órdenes de magnitud del desgaste en el Ti6Al4V nitrurado por implantación iónica respecto al material no tratado, con una clara transición al pasar de desgastar la capa superficial a desgastar en material no tratado. La capa presentó un coeficiente de fricción próximo a 0,14, con pocas variaciones [Hut83].

En principio, si se tiene en cuenta que algunas comparaciones de las propiedades tribológicas hechas entre implantación iónica de nitrógeno y nitruración mediante proceso termoquímico mostraron que éste último es más efectivo para temperaturas de tratamiento superiores a 600°C , con un coeficiente de fricción equivalente (si bien la rugosidad superficial es más elevada [Mar85]) no son fácilmente explicables los resultados obtenidos. Sin embargo, si se considera la carga aplicada sobre las muestras, que es mucho más elevada que la utilizada en otros estudios y cercana al límite elástico, la discrepancia de resultados se explica fácilmente por efecto de las diferencias de carga aplicada. Esta explicación es apoyada por los buenos resultados obtenidos en ensayos de Ti6Al4V termoquímicamente nitrurado a 600°C en simulador de rodilla contra UHMWPE en suero bovino. Los resultados no mostraron evidencia de desgaste tras $3,5\cdot 10^6$ ciclos, mientras que el desgaste del polietileno se veía claramente reducido en comparación con el material no tratado o con muestras de CoCrMo [She96].

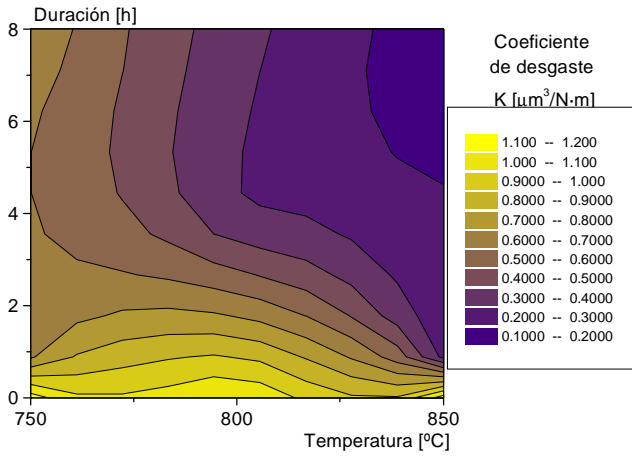


Figura 2.26 Representación por curvas de nivel del coeficiente de desgaste de los ensayos pin-on-disk de las muestras de titanio.

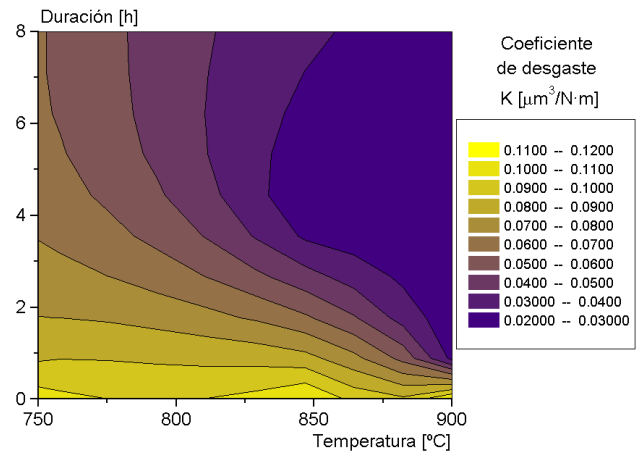


Figura 2.27 Representación por curvas de nivel del coeficiente de desgaste de los ensayos pin-on-disk de las muestras de Ti6Al4V.

Al igual que en el caso del desgaste abrasivo, si se toman los coeficientes de desgaste obtenidos y se representan en una superficie *versus* temperatura y tiempo de tratamiento, se puede estudiar la relación entre la variación de las constantes de desgaste, la temperatura y el tiempo. Si se examinan las representaciones gráficas de los sumatorios de los coeficientes de desgaste *K* obtenidos para cada punto de tratamiento (figuras 2.26 y 2.27), se comprueba que tanto la temperatura como el tiempo de tratamiento influyen positivamente en la resistencia de la muestra tratada, si bien la zona con un mejor comportamiento no está totalmente desplazada a la zona de valores máximos de temperatura y tiempo de tratamiento.

Un estudio estadístico de la regresión de dichos valores muestra la existencia de una relación entre el coeficiente de desgaste, la función exponencial de la temperatura y una función potencial del tiempo de tratamiento con exponente menor del esperado de 0,5, tal y como se muestra en la tabla 2.14. La probabilidad calculada mediante el estadístico *t-Student* de que el coeficiente *n* de los diferentes tipos de ensayo y material sea diferente a la media para cada material tam-

bién ha sido calculada, dando como resultado que existe una elevada probabilidad de que el coeficiente *n*, si bien no sea igual al valor esperado, sí que es solamente dependiente del material, y no de la temperatura y tiempo de tratamiento. De hecho, los valores medios hallados para los ensayos realizados con titanio y con Ti6Al4V dan un valor de *n* muy similar, lo que sugiere la posibilidad de que la desviación respecto del valor esperado se deba a la falta de una proporcionalidad rigurosa entre la cinética de difusión del nitrógeno y su efecto en la resistencia al desgaste.

El ajuste y el estudio estadístico demuestran, al igual que con el desgaste abrasivo, la existencia de una relación entre la disminución del desgaste en la máquina *pin-on-disk* y la incorporación de nitrógeno a la muestra tratada, si bien dicha relación se ve modificada por otros aspectos del sistema tribológico, como el tratamiento aplicado al disco, el medio de trabajo y la complejidad del sistema de desgaste.

En el caso del titanio, se ha obtenido un mejor resultado global al ensayar el material contra un disco tratado y en los ensayos realizados en aire. Sin embargo, en el caso del Ti6Al4V, el mejor resultado se ha obtenido

Tabla 2.14 Regresión de la superficie de coeficientes de desgaste obtenidos en los ensayos *pin-on-disk*.

Muestras	Disco	Medio	Estadísticos				
			$a \pm \sigma (-\ln \alpha)$	$b_1 \times 10^{-3} \pm \sigma (\beta)$	$b_2 \pm \sigma (-n)$	R ²	Pr (K ≠ K ₀)
Titanio	NT ^a	SBF ^c	-26,8 ± 5,7	17,8 ± 6,1	-0,25 ± 0,13	0,71	0,46
Titanio	NT	aire	-19,4 ± 4,7	9,7 ± 5,1	-0,37 ± 0,11	0,77	0,88
Titanio	TR ^b	SBF	-17,4 ± 5,8	9,8 ± 6,2	-0,27 ± 0,13	0,58	0,54
Titanio	TR	aire	-18,1 ± 5,4	9,6 ± 5,7	-0,52 ± 0,12	0,81	0,20
			media: 0,323				
Ti6Al4V	NT	SBF	-19,1 ± 3,0	8,3 ± 3,3	-0,37 ± 0,10	0,80	0,46
Ti6Al4V	NT	aire	-15,9 ± 3,3	5,0 ± 3,7	-0,29 ± 0,11	0,63	0,98
Ti6Al4V	TR	SBF	-18,4 ± 5,9	8,1 ± 6,5	-0,21 ± 0,19	0,35	0,67
Ti6Al4V	TR	aire	-23,2 ± 4,8	10,3 ± 5,3	-0,30 ± 0,16	0,60	0,96
			media: 0,293				

^a NT: no tratado
^b TR: tratado
^c SBF: simulated body fluid

al ensayar contra un disco no tratado en SBF. Se debe tener presente que estos son resultados globales, ya que los resultados de desgaste obtenidos según temperatura y tiempo de tratamiento muestra que existen regiones de tratamiento, como la delimitada entre los tratamientos realizados a 800° C durante 4 horas en el caso del titanio, y los realizados a 850° C durante 4 horas en el caso del Ti6Al4V, que han dado reducciones del desgaste de más de un orden de magnitud.

El hecho de que el desgaste observado sea similar en un medio húmedo que en medio seco, si no superior, parece en principio contradictorio con la presencia de un lubricante. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que la presencia de un fluido puede llegar a incrementar el desgaste abrasivo en comparación con medio seco [Bay94c]. La causa generalmente aceptada para este comportamiento es que, en medio seco, los residuos de desgaste tienden a acumularse en las interfaces de desgaste, compartiendo de esta forma la carga y protegiendo la superficie de las partículas de desgaste. En medio húmedo, sin embargo, la presencia de líquido lubricante en la interfaz del sistema ayuda a retirar las partículas de desgaste de la superficie de rozamiento, y reduce de forma efectiva el apantallamiento del desgaste que producían, como se muestra en la figura 2.28. Dado que el mecanismo de desgaste observado en la capa nitrurada es principalmente abrasivo, este efecto explicaría la reducida diferencia entre los resultados obtenidos en medio seco y medio húmedo.

Las observaciones de los mecanismos de desgaste aparecidos en los ensayos corresponden con los citados por la bibliografía [Har97, Pap95, Pet88, Pog94]. En las muestras ensayadas en seco, el mecanismo principal de desgaste observado en el titanio y el Ti6Al4V no tratado fue un desgaste adhesivo, con producción de partículas de desgaste micrométricas y transporte

de material de una superficie del sistema a otra. Por el contrario, en las muestras tratadas parece que el mecanismo principal de desgaste observado fue una combinación de desgaste abrasivo y oxidativo, tal y como se observa en la figura 2.18. Sin embargo, en las muestras ensayadas en SBF, se observaron algunas diferencias. El mecanismo de desgaste de los materiales no tratados fue igualmente un mecanismo adhesivo, pero en la capa, además de observar la clásica combinación de desgaste abrasivo y oxidativo, también se observó desgaste por fatiga, como se observa en la figura 2.19.

Diversos estudios realizados sobre el desgaste de materiales nitrurados mediante PVD y PAPVD mostraron que el mecanismo de desgaste pasaba de ser un mecanismo combinado adhesivo y oxidativo en materiales no tratados a un mecanismo combinación de oxidación, fatiga y abrasión, de forma similar a los resultados obtenidos con el presente trabajo [Wil93, War98].

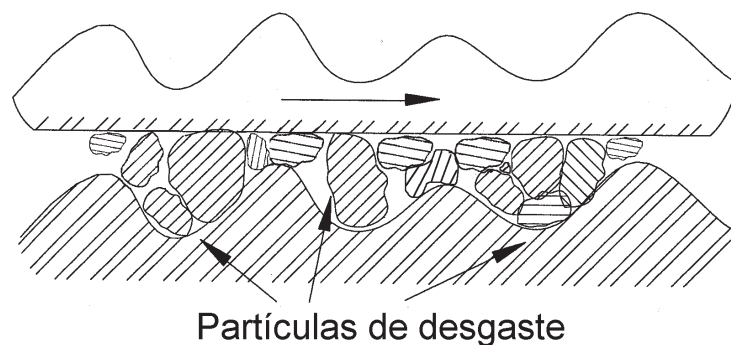


Figura 2.28 Acumulación de partículas y su efecto en el desgaste abrasivo.

2.5 OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO

La optimización del tratamiento termoquímico de nitruración se basa en tres puntos, el incremento de la dureza superficial, la reducción del desgaste en los ensayos realizados, y la minimización del coste de producción.

Los resultados de dureza obtenidos se muestran en las figuras 2.29 y 2.30 con los valores del de dureza normalizados a un valor unitario.

Se comprueba en las figuras que la zona con los mayores incrementos de dureza se sitúa a las mayores temperaturas y tiempos de tratamiento. Sin embargo, los tratamientos realizados durante 4 horas ya proporcionan más de un 90% del valor máximo de dureza obtenido. Esto limita una zona de tratamientos realizados a más de 800° C de temperatura y con duraciones de tratamiento de hasta 4 horas, tanto para el titanio como el Ti6Al4V.

Los coeficientes *K* de desgaste abrasivo normalizados, mostrados en las figuras 2.31 y 2.32, también muestran la existencia de una zona con mejora de propiedades tribológicas.

Al igual que con los datos de incremento de dureza, las gráficas muestran que las máximas reducciones del desgaste abrasivo se sitúan a las mayores temperaturas y tiempos de tratamiento. Sin embargo, como los valores de dureza, los tratamientos realizados durante 4 horas ya proporcionan más de un 90% del valor máximo de dureza obtenido. Esto limita una zona de tratamientos realizados a más de 800° C de temperatura y con duraciones de tratamiento de hasta 4 horas para el titanio, y de 850° C y 4 horas para el Ti6Al4V.

Por su parte, el sumatorio de los coeficientes *K* de desgaste normalizados obtenidos con los ensayos *pin-on-disk* se muestran en las figuras 2.33 y 2.34. Se aprecia claramente que, a diferencia de los casos anteriores, la zona con la mayor reducción se sitúa en valores de tratamiento cercanos a temperaturas de 850° C durante 4 horas para el titanio, y de 900° C durante 4 horas para la aleación Ti6Al4V.

Esto limita la zona de optimización para este tipo de desgaste a tiempos de tratamiento inferiores a las 4 horas.

Los factores industriales a considerar son la limitación del tiempo de tratamiento, ya que cuanto más dilatado es el período de tratamiento, más elevados son los gastos, y la utilización de la mínima temperatura posible, ya que a las elevadas temperaturas de trabajo necesarias, cualquier reducción de la temperatura representa una elevada reducción del coste de tratamiento.

Partiendo de estas premisas, y a partir de los datos obtenidos, que muestran que se requieren temperaturas de tratamiento superiores a 800° C para la nitruración del titanio, y a 850° C para la nitruración del Ti6Al4V, y que las mejoras de propiedades obtenidas presentan unos incrementos muy reducidos para tiem-

pos de tratamiento superiores a 4 horas, se delimitaron las siguientes zonas que optimizan el tratamiento termoquímico de nitruración a partir de los datos de los experimentos realizados:

- Titanio cp:
Temperatura y tiempo mínimos de tratamiento:
800° C 1h
Temperatura y tiempo máximos de tratamiento:
850° C 4h
- Ti6Al4V:
Temperatura y tiempo mínimos de tratamiento:
850° C 1h
Temperatura y tiempo máximos de tratamiento:
900° C 4 h

Es necesario indicar que, si bien se han considerado los aspectos económicos del tratamiento en la optimización, en el caso de los materiales implantables éste no es el aspecto prioritario, sino la obtención de las propiedades más adecuadas para el correcto comportamiento del biomaterial.

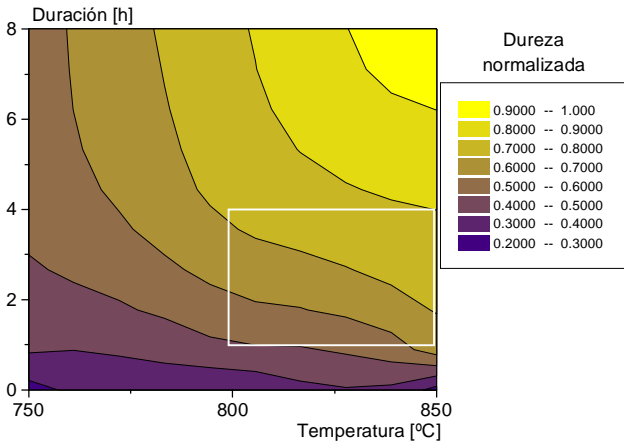


Figura 2.29 Representación por curvas de nivel de los incrementos de dureza normalizados de las muestras de titanio.

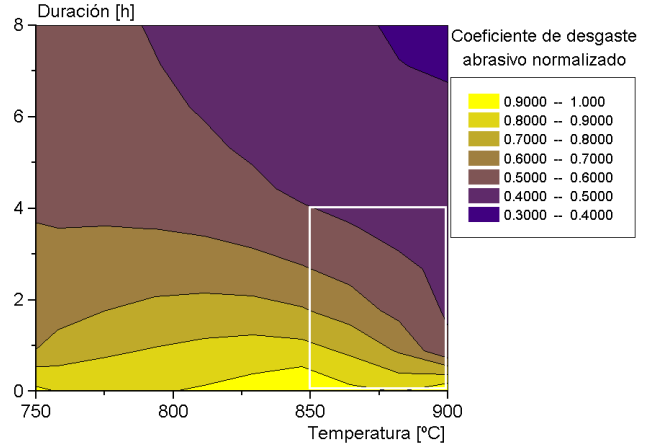


Figura 2.32 Representación por curvas de nivel del coeficiente normalizado K de desgaste abrasivo de las muestras de Ti6Al4V.

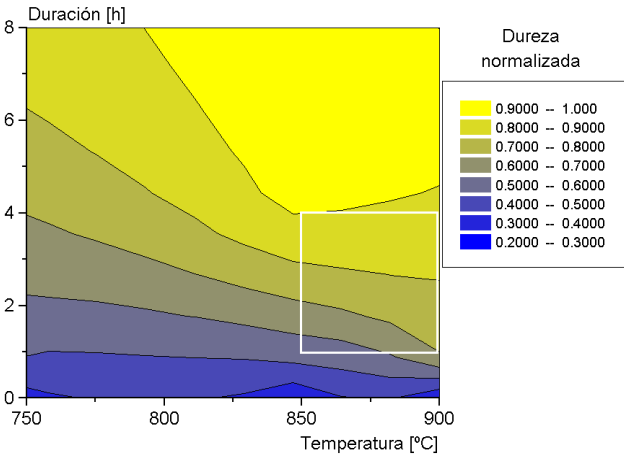


Figura 2.30 Representación por curvas de nivel de los incrementos de dureza normalizados de las muestras de Ti6Al4V.

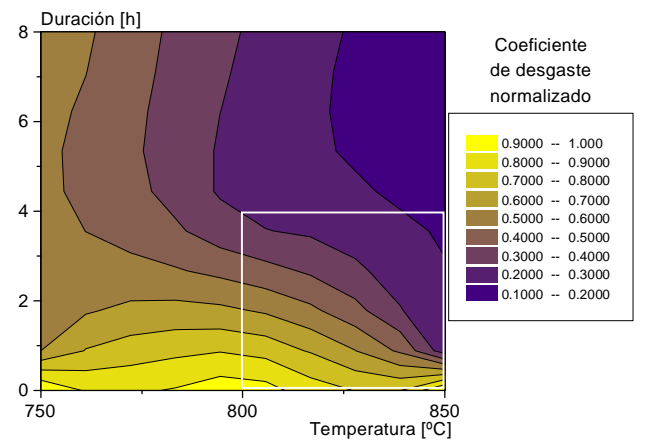


Figura 2.33 Representación por curvas de nivel del coeficiente normalizado K de desgaste en ensayo *pin-on-disk* de las muestras de titanio.

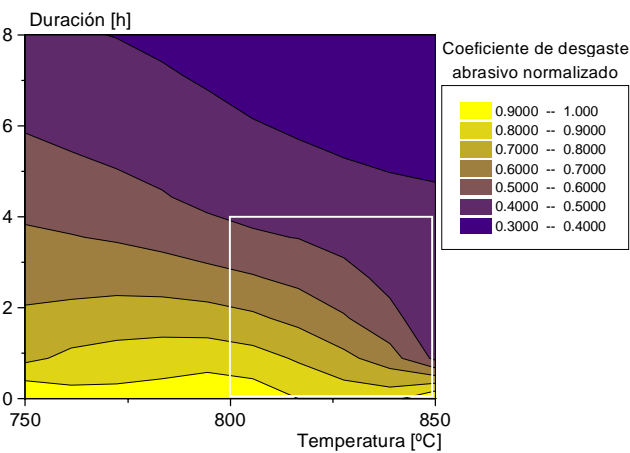


Figura 2.31 Representación por curvas de nivel del coeficiente normalizado K de desgaste abrasivo de las muestras de titanio.

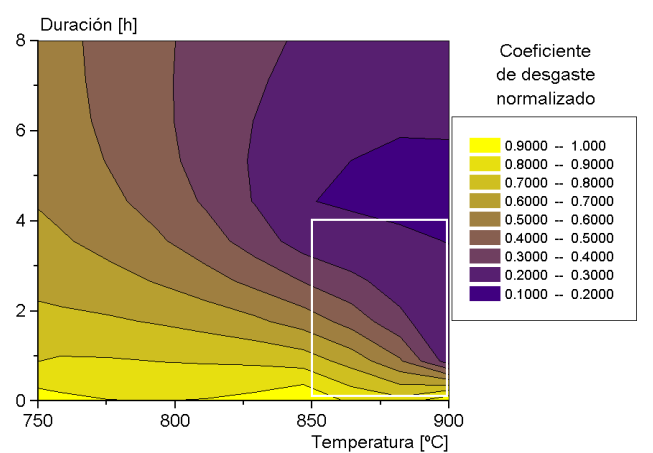


Figura 2.34 Representación por curvas de nivel del coeficiente normalizado K de desgaste en ensayo *pin-on-disk* de las muestras de Ti6Al4V.

REFERENCIAS

- [Ate97] Ateshian G.A., Wang H., Rolling resistance of articular cartilage due to interstitial fluid flow, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers part H*, **211**, pp. 419–424 (1997).
- [Bay94a] Bayer R.G., *Mechanical wear prediction and prevention*, ISBN 0-8247-9027-8, ed. Marcel Dekker Inc, New York, EE UU, pp. 331–332 (1994).
- [Bay94b] Bayer R.G., *Mechanical wear prediction and prevention*, ISBN 0-8247-9027-8, ed. Marcel Dekker Inc, New York, EE UU, pp. 324–331 (1994).
- [Bay94c] Bayer R.G., *Mechanical wear prediction and prevention*, ISBN 0-8247-9027-8, ed. Marcel Dekker Inc, New York, EE UU, pp. 27–31 (1994).
- [Bla93] Blanchard J.P., Chen A., Bogin Q., The relationship between depth profiles of nitrogen concentration, hardness, and wear rate in ion-implanted Ti6Al4V, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **82**, pp. 63–68 (1993).
- [Box93] Box G., Hunter W.G., Hunter J.S., *Estadística para investigadores*, ISBN 84-291-5041-2, ed. Reverté, Prats P. trad., pp. 385–424 (1993).
- [Dav94] Davidson J.A., Poggie R.A., Mishra A.K., Abrasive wear of ceramic, metal and UHMWPE bearing surfaces from third-body bone, PMMA bone cement and titanium debris, *Bio-Medical Materials and Engineering*, **4** (3), pp. 213–229 (1994).
- [Enf97] L'Enfant H., Laurens P., Sainte Catherine M.C., Dubois T., Amouroux J., Kinetics of titanium nitriding under CW CO₂ laser radiation, *Surface and Coatings Technology*, **96**, pp. 169–175 (1997).
- [Har97] Harman M.K., Banks S.A., Hodge W.A., Wear analysis of a retrieved hip implant with titanium nitride coating, *Journal of Arthroplasty*, **12** (8), pp. 938–945 (1997).
- [Hur73] Hurricks P.L., Some metallurgical factors controlling the adhesive and abrasive wear resistance of steels. A review, *Wear*, **26**, pp. 285–304 (1973).
- [Hut83] Hutchings R., Oliver W.C., A study of the improved wear performance of nitrogen-implanted Ti6Al4V, *Wear*, **92**, pp. 143–153 (1983).
- [Kok90] Kokubo T., Kushitani H., Sakka S., Kitsugi T., Yamamuro T., Solutions able to reproduce in vitro surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W³, *Journal of Biomedical Materials Research*, **24**, pp. 721–734 (1990).
- [Kur97] Kurtz S.M., Edidin A.A., Bartel D.L., The role of backside polishing, cup angle and polyethylene thickness on the contact stresses in metal-backed acetabular components, *Journal of Biomechanics*, **30** (6), pp. 639–642 (1997).
- [Lau91] Lausmaa J., Röstlund T., McKellop H., Wear of ion implanted pure titanium and Ti6Al4V alloy against UHMWPE, *Surface Engineering*, **7**, pp. 311–317 (1991).
- [Li94] Li P., Otshuki C., Kokubo T., Nakanishi K., Soga N., de Groot K., The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implants, *Journal of Biomedical Materials Research*, **28**, pp. 7–15 (1994).
- [Lim87] Lim S.C., Ashby M.F., Wear mechanism maps, *Acta Metallurgica*, **35** (1), pp. 1–24 (1987).
- [Man97] Manero J.M., “Estudio del comportamiento a fatiga oligocíclica de la aleación Ti6Al4V tratada térmicamente”, Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona (1997).
- [Mar85] Martinella R., Wear behaviour of nitrogen-implanted and nitrided Ti6Al4V alloy, *Materials Science and Engineering*, **69**, pp. 247–252 (1985).
- [Mar97] Martínez J., La columna de Juan Martínez, *Tratamientos Térmicos*, oct–nov, pp. 17 (1997).
- [Max96] Maxian T.A., Brown T.D., Pedersen D.R., Callaghan J.J., A sliding-distance-coupled finite element formulation for polyethylene in total hip arthroplasty, *Journal of Biomechanics*, **29** (5), pp. 687–692 (1996).
- [McG97] McGloughlin T.M., Monaghan J.M., Contact stress analysis of the tibial component of prosthetic knee implants, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers part H*, **211**, pp. 391–399 (1997).
- [McK90] McKellop H.A., Röstlund T., The wear behavior of ion-implanted Ti6Al4V against UHMWPE, *Journal of Biomedical Materials Research*, **24**, pp. 1413–1425 (1990).
- [Mur98] Muramaki T., Higaki H., Ohtsuki N., Moriyama S., Nakanishi Y., Adaptive multimode lubrication in natural synovial joints and artificial joints, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **212**, pp. 23–35 (1998).
- [Pap95] Pappas M.J., Makris G., Buechel F.F., Titanium nitride ceramic film against polyethylene, *Clinical Orthopaedics and Related Research*, **317**, pp. 64–70 (1995).
- [Pet88] Peterson C.D., Hillberry B.M., Heck D.A., Component wear of total knee prostheses using Ti6Al4V, titanium nitride coated Ti6Al4V, and CoCrMo femoral components, *Journal of Biomedical Materials Research*, **22**, pp. 887–903 (1988).
- [Pog94] Poggie R.A., Mishra A.K., Davidson J.A., Three-body abrasive wear behaviour of orthopaedic implant bearing surfaces from titanium debris, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **5**, pp. 387–392 (1994).
- [Rig78] Rigney D.A., Glaesser W.A., The significance of near surface microstructure in the wear process, *Wear*, **46**, pp. 241–250 (1978).
- [Rös89] Röstlund T., Albrektsson B., Albrektsson T., McKellop H., Wear of ion-implanted pure titanium against UHMWPE, *Biomaterials*, **10**, pp. 176–181 (1989).
- [Sem97] Semlitsch M., Willert H.G., Clinical wear behaviour of UHMWPE cups paired with metal and ceramic ball heads in comparison to metal-on-metal pairings of hip joint replacements, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **211**, pp. 73–88 (1997).
- [She82] Shepard S.R., Suh N.P., The effects of ion implantation on friction and wear of metals, *Journal of Lubrication Technology*, **104**, pp. 29–38 (1982).
- [She96] Shetty R.H., Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy, *Medical applications of titanium and its alloys: The material and biological issues*, ASTM STP 1272, Brown S. A. and Lemons J. E. Eds., ISBN 0-8031-2010-9, American Society for Testing and Materials, Ann Harbor, USA, pp. 240–251 (1996).
- [Soh93] Sohn Y., Bars J.P., Etchessahar E., Harmelin M., Debuigne J., Metallurgy of the Ti–N system: heat treatment of titanium mono-nitride, *Proceedings of the 6th World Conference On Titanium*, Cannes, Francia, pp. 1989–1996 (1993).
- [Str96] Streicher R.M., Semlitsch M., Schön R., Weber H., Rieker C., Metal-on-metal articulation for artificial hip joints: laboratory study and clinical results, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **210**, pp. 223–232 (1996).
- [Suh77] Suh N.P., An overview of the delamination theory of wear, *Wear*, **44**, pp. 1–16 (1977).
- [War98] Ward L.P., Subramanian C., Sliding wear studies of selected nitride coatings and their potential for long-term use in orthopaedic applications, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineers Part H*, **212**, pp. 313–315 (1998).
- [Wil93] Wilson A., Matthews A., Housden J., Turner R., Garside B., A comparison of the wear and fatigue properties of plasma-assisted physical vapour deposition TiN, CrN and duplex coatings on Ti6Al4V, *Surface and Coatings Technology*, **62**, pp. 600–607 (1993).
- [Wri87] Wriedt H.A., Murray J.L., The N–Ti system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **8**, pp. 378–388 (1987).