



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**RESISTENCIA AL DESGASTE Y
ADHERENCIA DE
RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDO
DE TITANIO SOBRE TI 6Al 4V**

Pablo César Favilla

UNIVERSIDAD DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

RESISTENCIA AL DESGASTE Y ADHERENCIA DE RECUBRIMIENTOS DE
ÓXIDO DE TITANIO SOBRE Ti 6Al 4V (*)

por Pablo Cesar Favilla

Directores

Dr. Carlos E. Schvezov
Dr. Mario R. Rosenberger

(*)Tesis para optar al título de Magíster en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

2009



AGRADECIMIENTOS

Quiero empezar agradeciendo a mis directores Carlos y Mario, por darme la oportunidad de aprender de ellos en tantos años que vienen acompañando mi formación, que me enseñaron a ver las cosas de otra forma. Además, al grupo de trabajo con el que compartí tanto tiempo junto en nuestro "*Programa de Materiales, Modelización y Metrología*": Alicia, Sergio, Eliana, Laura, Miguel, Isaura, Romina, Adriana y Ariane.

Al Instituto de Tecnología Sábato, por la oportunidad de brindarme esta excelente formación, en especial a la Dra. Alicia Sarce por su dedicación con los alumnos de la Maestría.

Al personal de Microscopia Adriana y Pablo por tener tanta disponibilidad para combinar los turnos y por su orientación durante las inspecciones.

A la Dra. Elena Forlerer y al Técnico Fernando Rodriguez del Laboratorio de Plasma del CAC, por los ensayos de adherencia y su disposición de ayudar en todo momento.

Al Dr. Diego Lamas de CITEFA por la realización de la caracterización por Rayos X a bajos ángulos y sus ayudas con la interpretación de resultados.

En lo personal a mi familia por la contención emocional durante todo el tiempo de mi formación y los consejos de mis padres.

Muchas Gracias a Todos
Pablo Cesar Favilla
Posadas, Misiones

Publicaciones

1. P. C. Favilla, M. A. Alterach, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov y O. N. Amerio; *"Obtención y caracterización de recubrimientos de óxido de Titanio vía deposición sol-gel"*; Congreso SAM/CONAMET 2007; San Nicolás (Bs As) 4 - 7 de septiembre del 2007.
2. P. C. Favilla, M. A. Alterach, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov, O. N. Amerio; *"Características de recubrimientos de TiO_2 sobre Ti-6AL-4V"*; VI Jornadas Científico Tecnológicas de la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Misiones; Posadas (Mnes) Octubre 2007.
3. P. C. Favilla, M. A. Alterach, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov, O. N. Amerio; *"Properties of titanium oxide films deposited by the sol-gel"*; TMS 2008; New Orleans, louisiana 9 - 13 de marzo.
4. M. A. Alterach, P. C. Favilla, M. R. Rosenberger, D. G. Lamas, A. E. Ares, C.E. Schvezov; *"Resistencia al desgaste de recubrimientos delgados de TiO_2 para prótesis cardiacas"*; Reunión de la asociación física argentina-2008.
5. M. A. Alterach, P. C. Favilla, M. R. Rosenberger, C. E. Schvezov; *"Obtención de films de TiO_2 mediante sol gel y análisis de sus propiedades"*; 2^{do} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales; Posadas (Mnes) 16 - 17 Octubre 2008.
6. P. C. Favilla, M. A. Alterach, M. R. Rosenberger, A. E. Ares, C. E. Schvezov; *"Evaluación de la resistencia al desgaste y adherencia de recubrimientos de TiO_2 "*; Congreso SAM/CONAMET 2009; Buenos Aires, 19 al 23 de Octubre de 2009.

Índice de contenido

Resumen	1
Abstract.....	2
1 Marco y objetivos de la tesis.....	3
1.1 Objetivos del trabajo de tesis	3
2 Introducción	4
2.1 Titanio.....	4
2.1.1 Aspectos generales.....	4
2.1.2 Diagramas de fases.....	5
2.1.3 Clasificación de las aleaciones	8
2.2 Óxidos de Titanio	9
2.2.1 Hemocompatibilidad	10
2.2.2 Síntesis de recubrimientos TiO_2	12
2.2.3 Proceso sol-gel	13
2.3 Desgaste.....	20
2.3.1 Mecanismos de desgaste.....	22
2.3.2 Desgaste en recubrimientos	26
2.4 Adhesión	27
2.4.1 Medidas de adhesión práctica.....	28
2.4.2 Factores que afectan la adhesión.....	29
2.4.3 Scratch test.....	30
2.4.4 Respuesta del sistema recubrimiento-sustrato en función de su dureza..	33
3 Materiales y Métodos	35
3.1 Titanio.....	35
3.1.1 Corte	35
3.1.2 Montaje.....	35
3.1.3 Desbaste.....	36
3.1.4 Pulido.....	36
3.1.5 Limpieza	37
3.1.6 Técnica metalográfica	37
3.2 Sol-Gel.....	38
3.2.1 Síntesis de las suspensiones.....	38
3.2.2 Dip-coating	39
3.3 Tratamientos Térmicos	40
3.4 Caracterización Superficial	43
3.5 Ensayos Mecánicos	44

3.5.1	Adherencia.....	44
3.5.2	Desgaste.....	45
4	Resultados y Discusión.....	49
4.1	Sustrato	49
4.1.1	Técnica de pulido	49
4.1.2	Caracterización	50
4.1.3	Microdureza.....	51
4.2	Recubrimientos.....	52
4.3	Caracterización de las fases presentes	56
4.4	Colores y Morfologías de los recubrimientos	60
4.4.1	Inspección al microscopio electrónico de barrido	63
4.5	Ensayos Mecánicos sobre los recubrimientos.....	66
4.5.1	Microdureza.....	66
4.5.2	Adherencia.....	67
4.5.3	Desgaste.....	73
5	Conclusiones	78
5.1	Sustrato	78
5.2	Recubrimientos.....	78
6	Trabajos a Futuro.....	80
7	Referencias	81

Resumen

Los recubrimientos de óxido de titanio poseen excelentes propiedades hemocompatibles, lo cual hace que sea de interés en el desarrollo de prótesis de válvulas cardíacas. Este trabajo de tesis tiene como objetivo estudiar la resistencia al desgaste y la adherencia de recubrimientos de óxido de titanio, sintetizados por sol-gel *dip-coating* sobre la aleación de titanio grado 5 (ASTM). Las variables del proceso de síntesis analizadas son: el envejecimiento del sol, velocidad de extracción y el tratamiento térmico. Además, se fabricaron recubrimientos monocapa y multicapas, se estudiaron la influencia de las condiciones de síntesis del recubrimiento con respecto a la formación de fisuras. Se obtuvieron recubrimientos de diversos colores según las condiciones de proceso empleadas.

Para poder calificar la resistencia al desgaste de los recubrimientos se fabricó un equipo *ball on flat*, donde la geometría de contacto implica una contraparte esférica rotante. El desgaste del recubrimiento se califica a través del cambio de color de la superficie de la probeta.

La adherencia se midió a partir de ensayos de *scratch test*, por observaciones al microscopio se determinaron valores de carga crítica para los recubrimientos.

Se encontró que las condiciones para obtener recubrimientos sin fisuras requieren un sol con bajo tiempo de envejecimiento y bajas velocidades de extracción.

La temperatura de tratamiento térmico debe ser menor que 650°C, de manera de no acelerar la oxidación térmica del sustrato.

Los resultados muestran que la mejor resistencia al desgaste y adherencia se obtiene en las probetas con recubrimientos de mayor espesor (tricapas) y en las que se realizaron tratamientos térmicos entre cada capa.

Abstract

The titanium dioxide coating has excellent haemocompatibility which is required in many applications such as the fabrication of prosthetic heart valves. This thesis has the objective of studying the wear resistance and the adherence of the titanium dioxide coating deposited on a Grade 5 (ASTM) titanium alloy. The synthesis of the coating is performed by the sol-gel dip-coating process. The process variables that have been analyzed are: the heat treatment, the sol aging and the withdrawing velocity. Also, mono and multilayer coatings were made and the influence of the process variables on the superficial cracks is studied. In all cases, colorful coatings were obtained and the color was related with the process conditions and film thickness.

A ball-on-flat wear machine was build to measure the wear resistance of the coatings. This machine has a rotating sphere that press on the sample. The wear was measured by the change of color of the sample surface which is related with the change in thickness and therefore the amount of wear of the coating.

The coating adherence was measured by the scratch tests technique determining the critical load on the sample surface at which morphological changes such as: cracks, debonding are observed by microscopy.

The results show that a better wear resistance is obtained with coatings of larger thickness (trilayers) and with heat treatment between each layer deposition; in addition it was determined that a better layer wear property is also associated with a better film adherence.

The optimum conditions found for coating the titanium alloy without superficial cracks were: short aging time, low withdraw velocity and a temperature lower than 650°C during the heat treatment, which reduces the thermal oxidation of the substrate.

1 Marco y objetivos de la tesis

El trabajo de tesis se realizó en el marco del proyecto “Fabricación de prótesis valvulares cardíacas y estudios pre-clínicos”, cuyo propósito es desarrollar prótesis de válvulas cardíacas mecánicas de titanio (aórtica tricúspide y mitral) recubiertas con óxido de titanio. Para el desarrollo de las prótesis es importante evaluar la resistencia al desgaste y la adherencia del recubrimiento, debido a que el implante posee partes móviles en contacto. Los recubrimientos de óxido de titanio tienen mejores propiedades hemocompatibles que el carbón pirolítico de baja temperatura [1, 2, 3, 4], el cual es el material más usado para la manufactura de este tipo de implantes. Existen diferentes técnicas para la síntesis de recubrimientos de óxido de titanio, entre ellas podemos nombrar: sol-gel, oxidación anódica, oxidación térmica, deposición química desde fase vapor activada por plasma (PECVD) o haces de iones (IBICVD). En el presente trabajo de tesis se utilizó la técnica sol-gel *dip-coating*, dado que no requiere equipos sofisticados y las variables de deposición pueden controlarse fácilmente.

1.1 Objetivos del trabajo de tesis

El objetivo de la tesis es estudiar la resistencia al desgaste y la adherencia de recubrimientos de óxido de titanio sobre la aleación grado 5 de titanio. Las variables de procesos analizadas incluyen: la temperatura del tratamiento térmico, el tiempo de envejecimiento del sol, la velocidad de extracción y el número de capas de recubrimiento. Además, se analizan los defectos en el recubrimiento, tales como: fisuras y efectos de bordes.

2 Introducción

2.1 Titanio

2.1.1 Aspectos generales

En 1791 el minerólogo William Gregor descubrió un nuevo elemento examinando arena magnética en un río de Inglaterra, logro aislar ilmenita ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), la cual trató con ácido clorhídrico para remover el hierro y obtener el óxido de un elemento desconocido. Cuatro años después en Berlín, de forma independiente el químico Martín Henrich Klaproth aísla óxido de titanio (rutilo) de un mineral proveniente de Hungría. Recién en 1910 Matthew Albert Hunter logra obtener titanio a partir del calentamiento de TiCl_4 con Na. En 1932 Wilhelm Justin Kroll es conocido como el padre de la industria del titanio por ser el primero en obtener cantidades significativas del metal [5], usó calcio como reductor. Dicho proceso lleva su nombre y desde entonces es el más usado para la obtención de esponja de titanio, en el cual el agente reductor es el magnesio [5, 6].

El titanio es el cuarto metal estructural más abundante en la corteza terrestre, siendo superado por el aluminio, hierro y magnesio. Desafortunadamente, rara vez se lo encuentra en alta concentración y nunca en estado puro, esto hace que los costos para su obtención sean altos. Las principales materias primas son el rutilo y la ilmenita. Es interesante mencionar que solamente el 10 % de la producción mundial de titanio es usada para la fabricación del metal, el restante se usa para manufactura de dióxido de titanio [5, 6, 7], que se destina principalmente a la industria de las pinturas, el 50% del titanio metálico se destina a la manufactura de la aleación de Ti 6Al 4V [7].

Las propiedades que hacen atractivo el uso del titanio y sus aleaciones son su alta resistencia mecánica específica y su excelente resistencia a la corrosión. Estas propiedades hacen que sea muy usado en la industria aeroespacial, química y médica. La alta reactividad del titanio con el oxígeno limita el uso de las aleaciones a una temperatura máxima de operación de 600°C [5]. Esta misma reactividad es la que pasiva al titanio, formando una delgada y compacta capa de óxido de titanio en la superficie que le confiere la resistencia a la corrosión [5, 6].

A bajas temperaturas el titanio puro presenta una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) llamada titanio α . A la temperatura de 882°C se produce una transformación alotrópica y es estable la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) o titanio β [5], ver

Figura 1. En la Tabla 1 se pueden observar las propiedades físicas [6] más importantes del titanio puro a temperatura ambiente.

Tabla 1. Propiedades físicas de titanio α policristalino de alta pureza (>99,9%) a 25°C.

Grupo espacial	P63/mmc (194)
Temperatura de transición β	882°C
Parámetros de red	$a=0,295$ nm
	$c=0,468$ nm
	$c/a=1,587$
Coefficiente de expansión térmica (10^{-6} K^{-1})	8,36
Conductividad térmica (W/mK)	14,99
Calor específico (J/KgK)	523
Modulo elástico (GPa)	115
Modulo elástico de corte (GPa)	44
Coefficiente de Poisson	0,33

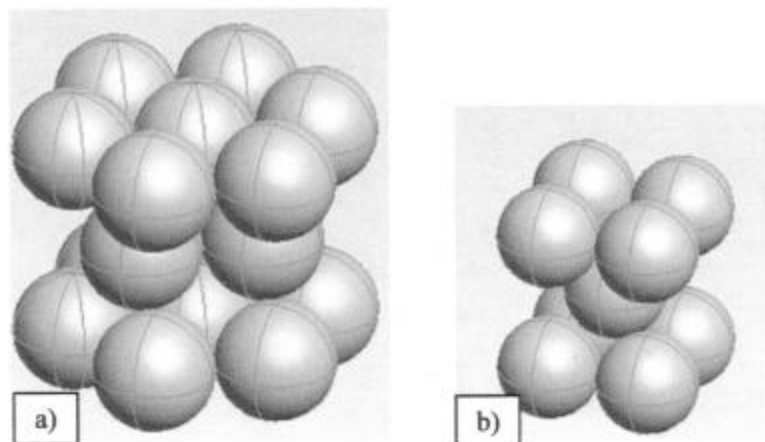


Figura 1. Estructuras cristalinas del Titanio a) Hexagonal compacta, b) Cúbica centrada en el cuerpo.

2.1.2 Diagramas de fases

Los elementos aleantes se clasifican en α o β estabilizantes. Este criterio se basa en que el agregado de estos elementos aumenta o disminuye la temperatura de transición α/β , que para el titanio puro tiene el valor de 882°C. Este efecto se muestra en los esquemas de la Figura 2.

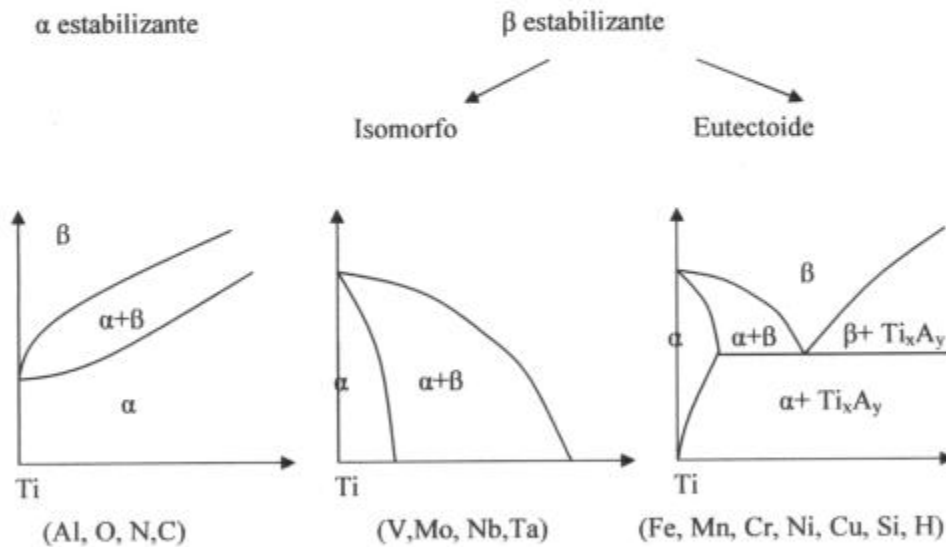


Figura 2. Efecto de estabilizante tipo α y β (isomorfo y eutectoide).

El aluminio se usa ampliamente como elemento sustitucional debido a su solubilidad en las fases α y β ver Figura 3, también es un estabilizante de la fase α . Además, los elementos intersticiales O, N y C son α estabilizantes; estos se encuentran como aleantes o impurezas. Existen otros α estabilizantes que son menos utilizados debido a su baja solubilidad comparada con la del aluminio y el oxígeno, estos son Boro, Galio y Germanio.

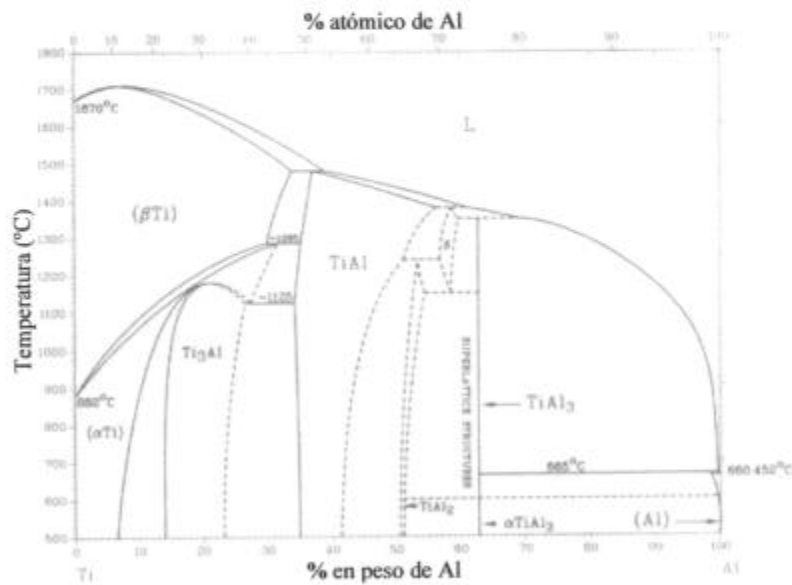


Figura 3. Diagrama de fase Ti-Al se observa el campo de solubilidad del Al, tomado de [8].

Los β estabilizantes se dividen en dos grupos: elementos isomorfos y formadores de eutectoide. Dentro del primer grupo los elementos más utilizados son el V, Mo y Nb, ver Figura 4; en el segundo grupo los más usados son Cr, Fe y Si [5, 6].

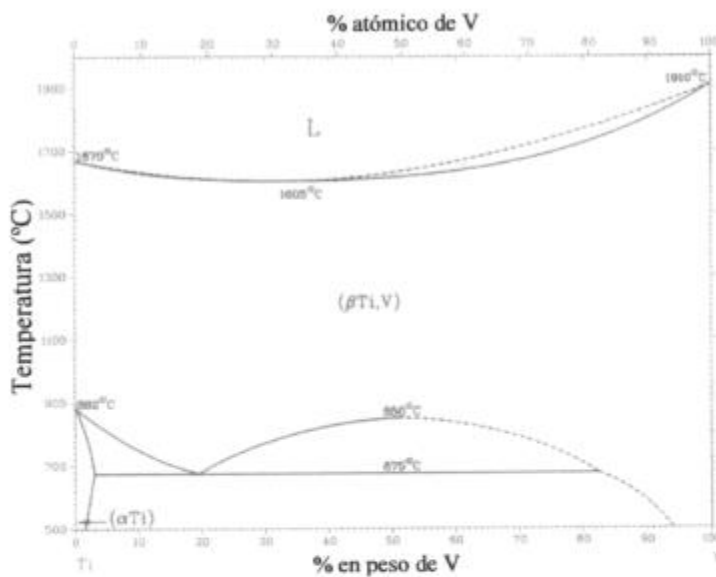


Figura 4. Diagrama de fase Ti-V, el vanadio estabiliza la fase β , tomado de [8].

2.1.3 Clasificación de las aleaciones

Las aleaciones de titanio se clasifican según las fases presentes a temperatura ambiente en α , $\alpha+\beta$ y β aleaciones [5, 6]. Las normas ASTM (*American Society for Testing and Material*) clasifican al titanio en distintos grados [9], los cuales se distinguen por la concentración de impurezas y aleantes. A modo de ejemplo, el titanio de pureza comercial (CP) presenta los grados 1, 2, 3 y 4; la diferencia entre los tres primeros está en el contenido de oxígeno que aumenta con el grado, mientras que el grado 4 tiene un mayor contenido de hierro y de oxígeno. Estos grados del titanio puro son clasificados como α aleaciones. La aleación de titanio grado 5 o Ti 6Al 4V tiene como principales aleantes al vanadio y al aluminio, esta aleación se clasifica como $\alpha+\beta$ y su composición porcentual en peso se puede ver en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición porcentual en peso del titanio grado 5.

N	C	H	Fe	O	Al	V	Residual Max de cada	Residual Max. Total	Ti
0,05	0,08	0,015	0,4	0,2	5,5-6,75	3,5-4,5	0,1	0,4	Bal.

La aleación de titanio grado 5 puede presentar distintos tipos de microestructura en función del tratamiento termomecánico al que se sometió [5, 6]. Las principales microestructuras son: equiaxial, martensítica, laminar y bimodal [10].

2.1.3.1 Microestructura equiaxial

Se obtiene mediante un tratamiento termomecánico en el campo $\alpha+\beta$ y un posterior recocido a temperaturas menores que la de transformación martensítica, por ejemplo 700°C, de esta forma se tiene una estructura de granos finos alfa y beta denominada *mill-annealed*. Esta es la estructura más frecuentemente utilizada de la aleación titanio grado 5.

2.1.3.2 Microestructura martensítica

Esta estructura se obtiene por enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la de transición α/β , lo que genera la transformación martensítica.

2.1.3.3 Microestructura laminar o Widmanstätten

Se obtiene mediante enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la de

transición α/β hasta la región bifásica. La ralentización no permite la formación de martensita, pero sí la nucleación en bordes de granos β de la fase α en forma laminar.

2.1.3.4 Microestructura bimodal

Esta consiste en granos α aislados en una matriz β transformada. Para obtener esta estructura se realiza: un recocido a 950°C, a seguir un temple en agua y finalmente un recocido a 600°C.

2.2 Óxidos de Titanio

En la Figura 5 se presenta el diagrama de fases Ti-O, en éste se puede ver que el oxígeno es ampliamente soluble en la fase α (hcp), mientras que la solubilidad en la fase β (bcc) de alta temperatura es baja.

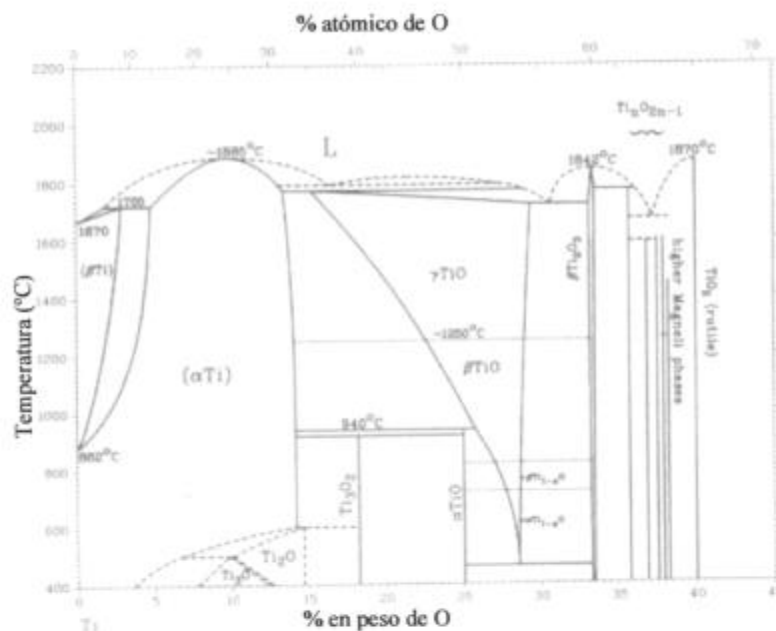


Figura 5. Diagrama de fases Ti-O, se observa la solubilidad del O y la variedad de óxidos posibles, tomado de [8].

En el diagrama de fases Ti-O podemos observar que la estructura rica en oxígeno y estable es el rutilo. El TiO_2 posee formas metaestables [11], en condiciones de baja presión se forman la anatasa y la bruquita, para alta presión tenemos $\text{TiO}_2\text{-II}$ y $\text{TiO}_2\text{-III}$ desde la anatasa o la bruquita. Por medio de una transformación polimórfica, la anatasa y la bruquita se

convierten en rutilo; dichas transformaciones son irreversibles [11]. La anatasa y el rutilo presentan estructura tetragonal (Figura 6), mientras que la bruquita es ortorrómbica. Entre el TiO y TiO_2 existe una serie de fases discretas con estequiometrías $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ las cuales son llamadas fases de Magneli [11]. Cuando $4 \leq n \leq 10$ la estructura cristalina hallada es derivada de la estructura del rutilo por corte cristalográfico.

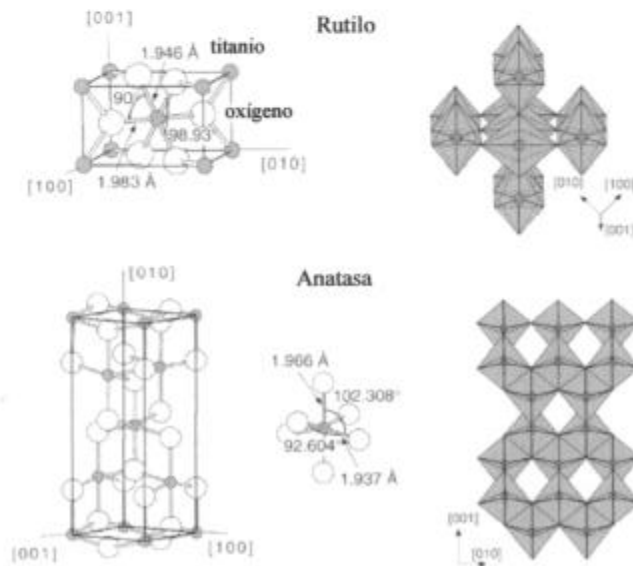


Figura 6. Estructuras cristalinas del rutilo y la anatasa, tomado de [12].

2.2.1 Hemocompatibilidad

El corazón humano está compuesto por dos pares de cámaras, conectadas entre sí por válvulas unidireccionales que controlan el flujo de sangre. Las válvulas cardíacas tienen la función de permitir el paso de fluido en una sola dirección, su cierre y apertura es accionado directamente por el flujo de sangre el cual es impulsado por las contracciones del corazón. Estas válvulas cardíacas pueden ser dañadas por diversas patologías que provocan estenosis y/o insuficiencia de las mismas, siendo, en muchos casos necesaria la substitución por prótesis valvulares cardíacas. El reemplazo de válvulas cardíacas con prótesis mecánicas se realiza desde 1952 [13]. Los implantes de este tipo más utilizados actualmente son las denominadas prótesis mecánicas “bivalvas” las cuales tienen una alta durabilidad, pero no tienen tan buena hemodinámica como las válvulas nativas y requieren el uso constante de anticoagulantes [14]. Actualmente el material más utilizado en las prótesis es el carbón

pirolítico, el cual posee buena compatibilidad con la sangre (hemocompatibilidad). Debido a las características del sistema inmunológico, cuando se implanta una prótesis de un material extraño al cuerpo el organismo puede aceptarlo como inocuo, rechazarlo o inclusive atacarlo. En los dos últimos casos se generan una serie de síntomas que pueden obligar a retirar la prótesis colocada. Para prótesis de válvulas cardíacas mecánicas el principal problema es la trombogenicidad, ésta se refiere a la formación de un coágulo dentro de un vaso sanguíneo que puede derivar en una tromboembolia. Los rechazos pueden minimizarse si se selecciona adecuadamente el material a ser usado de forma tal que se altere lo menos posible el medio donde se coloca el implante.

En la conferencia de Chester de la sociedad europea de biomateriales en 1986, se definió el concepto de biomaterial como *aquel material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos*. Posteriormente se propuso una nueva definición, que es la que se acepta actualmente, sosteniendo que un biomaterial es un material sintético o natural modificado que está en contacto con partes del organismo.

Un tipo particular de material biocompatible es el material hemocompatible, por definición son aquellos que deben estar en contacto directo con el flujo sanguíneo. Podemos decir que los materiales hemocompatibles son aquellos cuya superficie es incapaz de activar el sistema de coagulación, provocar adhesión o agregación plaquetaria o generar alguna alteración en los componentes de la sangre. La estrategia usada para mejorar los implantes es la modificación de la superficie del material mediante un recubrimiento hemocompatible. Se han investigado distintos tipos de recubrimientos: diamond like carbon (DLC) [15], carburo de silicio (SiC) [16], nitruro de titanio (TiN) [17], óxido de titanio (TiO₂) [2, 3], óxido de aluminio (Al₂O₃) [18] y el carbón pirolítico de baja temperatura (LTIC) [1, 4]. De estos el LTIC es el más usado en prótesis de válvulas cardíacas mecánicas debido a su elevado nivel de hemocompatibilidad, con más de 40 años de aplicaciones clínicas [1].

Zhang y col. [1] desarrollaron recubrimientos de óxido de titanio con la técnica deposición asistida por haces de iones y los compararon con LTIC. Para ello realizaron estudios de tiempo de coagulación de la sangre y de adhesión de plaquetas. Los resultados mostraron un mejor comportamiento del óxido de titanio obteniendo un mayor tiempo de coagulación y menor adhesión de plaquetas que el carbón pirolítico (LTIC). Por otro lado, en el mismo trabajo se realizaron implantes in-vivo en perros durante un período de dos semanas, luego se retiraron los implantes y se examinaron, observándose que la trombogenicidad del

LTIC es 8/1 la del óxido. Estos resultados también muestran la mejor hemocompatibilidad del óxido de titanio frente al carbón pirolítico.

También Huang y col. [4] sintetizaron recubrimientos de óxido de titanio por deposición e implantación iónica inmersa en plasma (PIIID) y los compararon con LTIC. Estos autores realizaron estudios de: adhesión y activación de plaquetas, tiempo de coagulación, tiempos de trombina y pretrombina, adsorción de proteínas y experimentos in-vivo sobre perros. Sus resultados muestran la mejor hemocompatibilidad del óxido de titanio.

Eisenbarth y col. [3] sintetizaron recubrimientos de óxido de titanio por tres técnicas diferentes: oxidación anódica, térmica y sol-gel, sobre dos sustratos diferentes: titanio CP y la aleación Ti 1,5Al 25V. Los resultados de estos autores indican la formación de V_2O_5 en la superficie de la capa de óxido, cuando se utilizaron las técnicas de oxidación anódica y térmica para Ti 1,5Al 25V. Mientras que para titanio CP y recubrimientos depositados por sol gel no se observó V_2O_5 . Sus conclusiones son que en las muestras donde se tienen V_2O_5 sobre la superficie la citocompatibilidad disminuye y que los recubrimientos hechos por sol gel presentan buena biocompatibilidad.

2.2.2 Síntesis de recubrimientos TiO_2

En condiciones naturales el titanio desarrolla una capa pasiva de 5 a 10 nm que le confiere resistencia a la corrosión [5]. Esta capa es muy delgada y cuando se forma por oxidación en aire tiene defectos en su estructura, generalmente microfisuras que disminuyen su capacidad protectora. Una estrategia para mejorar esta capacidad es aumentar el espesor de la capa de óxido de titanio.

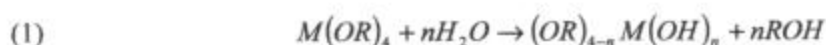
Velten y col. [19] sintetizaron recubrimientos de óxido de titanio sobre titanio CP y Ti 6Al 4V, para ello utilizaron las técnicas de oxidación anódica, térmica y sol-gel. Sus resultados muestran la mejor resistencia a la corrosión de las muestras recubiertas, independientemente de la técnica para espesores de 100 nm. En este mismo trabajo se mostró una relación entre el color y el espesor de los recubrimientos de óxido de titanio, ver Tabla 3.

Tabla 3. Relación entre el color y el espesor de recubrimientos de óxido de titanio [19].

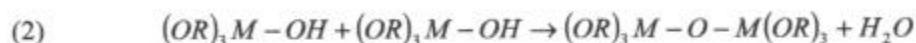
Espesor (nm)	10–25	25–40	40–50	50–80	80–120	120–150	150–180	180–210
Colores	Dorado	Morado	Azul	Celeste	Amarillo	Naranja	Púrpura	Verde

2.2.3 Proceso sol-gel

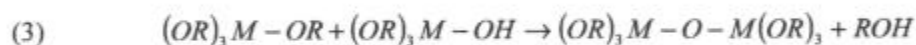
El proceso consiste en la síntesis química de una suspensión coloidal de partículas sólidas de tamaño nanométrico (1 – 1000 nm) en un medio líquido que se denomina sol, como se muestra en la Figura 7 a. Estas partículas se generan a partir de la reacción de un precursor del material que se quiere obtener, los precursores son compuestos de elementos metálicos o metaloides rodeados de ligandos; como ejemplo se puede mencionar el TiCl_4 (tetracloruro de titanio) y el $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (tetrabutóxido de titanio). Este último corresponde a la forma más usada los alcóxidos metálico [20], altamente reactivos con el agua. Los alcóxidos metálicos son prácticamente insolubles en agua, por lo tanto, para la preparación del sol se incorpora un disolvente común típicamente un alcohol. Una forma de preparar el sol consiste en disolver el precursor en alcohol, a esta disolución posteriormente se agrega una solución alcohólica que contiene pequeñas cantidades de agua y ácido. De esta manera se dan inicio a las reacciones hidrólisis y condensación que se muestra en las ecuaciones 1, 2 y 3.



Donde M indica el metal precursor, O el oxígeno, H hidrogeno y R un radical alquílico. La reacción de hidrólisis se puede controlar variando la relación molar de $\text{H}_2\text{O}/M(\text{OR})_4$. Usando valores menores que el necesario teórico para una hidrólisis total, se generan compuestos parcialmente hidrolizados. Éstos a su vez pueden reaccionar entre sí, produciendo las reacciones de condensación, ecuaciones 2 y 3.



o



Los productos reaccionan de tal manera que se produce una polimerización, específicamente una policondensación. Un polímero es una macromolécula formada por cientos o miles de una unidad repetitiva. El número de enlaces que un monómero puede realizar se llama funcionalidad (f); típicamente para óxidos este puede tomar valores de 1 a 4. Una consecuencia de tener un monómero bifuncional es que estos pueden crecer en forma de cadenas abiertas o anillos; cuando $f > 2$ se puede producir el entrecruzamiento entre cadenas

(*crosslink*) para formar estructuras tridimensionales [20]. A medida que transcurren las reacciones dentro de un sol las partículas van creciendo, a esto se lo conoce como envejecimiento del sol, al avanzar el proceso se llega a un punto donde las partículas se enlazan entre ellas (*crosslink*) para formar una red que se extiende por todo el líquido, éste es el punto de gelificación (donde el sol se transforma en gel). A continuación se tiene la etapa de envejecimiento del gel (Figura 7 b) en la cual se sigue produciendo *crosslink*, como consecuencia de esto se puede ver que el gel expulsa líquido (*syneresis*).

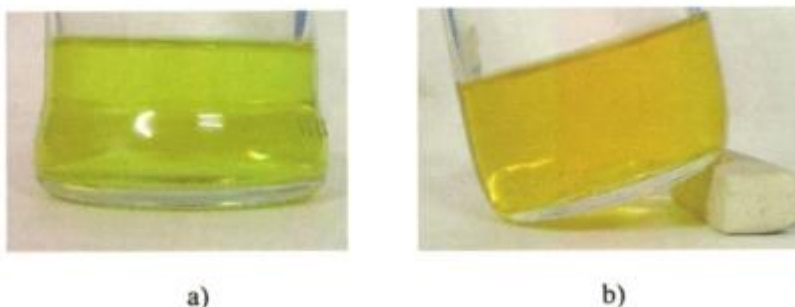


Figura 7. Titania a) suspensión en fase líquida (sol), b) fase sólida (gel).

Una metodología usada para retrasar la formación del gel es disminuir las velocidades de las reacciones químicas de condensación, esto se realiza mediante el agregado de un agente moderador de la reacción. Estos agentes participan en las reacciones formando complejos y disminuyendo la funcionalidad efectiva como ejemplo podemos mencionar el acetoacetato de etilo. Este agente moderador ha sido seleccionado y utilizado en el presente trabajo.

A través del proceso sol-gel se pueden obtener materiales en distintos formatos, como ser: películas delgadas, aerogeles, xerogeles, cerámicas densas, partículas y fibras cerámicas (ver Figura 8). En particular, de los diferentes formatos es de interés para la presente tesis la fabricación de películas delgadas. Estas películas, o recubrimientos, se pueden obtener por diferentes métodos a partir de un sol [20], estos son: *dip-coating*, *spin-coating*, *spray-coating*, *electrophoretic* y *thermophoretic film deposition*. Los tres primeros son los más comunes, en este trabajo de tesis se usó el método *dip-coating*, que se describe en la siguiente sección.

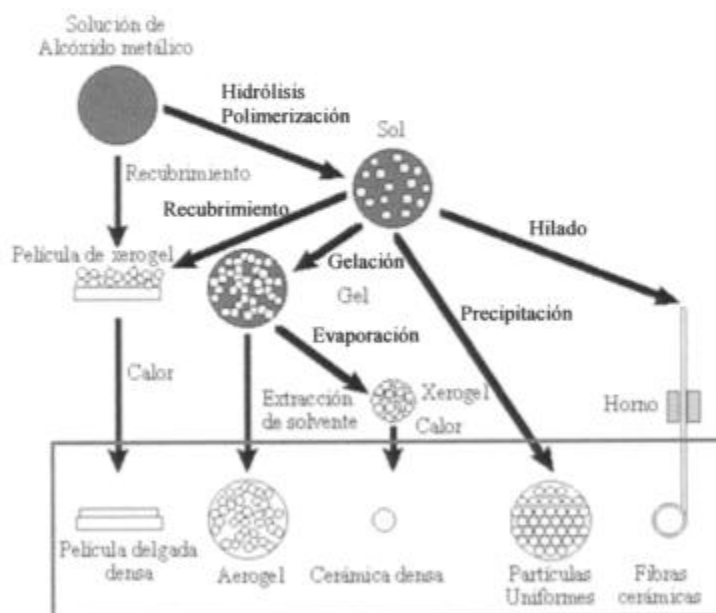


Figura 8. Diferentes productos obtenidos por la vía sol-gel, adaptado de [21].

2.2.3.1 Dip Coating

La síntesis de recubrimientos de óxido de titanio se puede realizar por distintas técnicas, tales como: oxidación térmica, oxidación anódica, deposición por plasma o sol-gel. La técnica sol-gel *dip-coating*, es una vía química que tiene como ventajas el hecho de no requerir equipamiento complejo y se realiza a temperatura ambiente.

La técnica consiste en sumergir el sustrato en un sol y retirarlo a velocidad constante de manera vertical como se muestra en la Figura 9. El proceso de *dip-coating* normalmente es dividido en cinco etapas [22]: inmersión, extracción, deposición, drenado y evaporación, ver Figura 9. Durante la etapa de deposición se forma una película fluida sobre el sustrato que va drenando lentamente, como se representa en la Figura 10. Ésta etapa es la más crítica debido a que se forma la película, ordenan las partículas y se va eliminando la mayor parte del líquido. La extracción del sustrato produce el arrastre de líquido. En la Figura 11 se puede observar un esquema de las líneas de corriente; la "s" señala el punto de estancamiento que divide el flujo en dos partes; una que regresa al sol y otra que sigue con el sustrato. Durante la evaporación se produce la concentración de las especies menos volátiles, como el agua. Ésta concentración produce la agregación de partículas y posteriormente la gelificación de la película depositada

[22]. El recubrimiento se va formando por el drenado y la evaporación del solvente (alcohol).

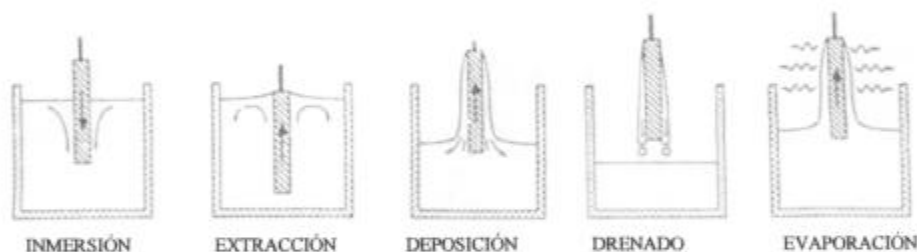


Figura 9. Etapas del proceso *dip coating*, adaptado de [22].

Brinker y col. [22], estudiaron el proceso de deposición mediante el uso de técnicas de caracterización elipsométrica *in-situ*, de esta forma se determinaron el espesor y el índice de refracción de la película fluida que está drenando durante el estado estacionario de *dip-coating*. En la Figura 12 se muestra el perfil de espesor determinado en función de la posición (x) desde la línea de secado $x=0$, ver Figura 10. Por otro lado, Hurd [22] desarrolló el modelo de evaporación con ventilación limitada con el cual obtuvo una dependencia del espesor con $x^{1/2}$. Los resultados experimentales muestran que para soles de titanio la dependencia del espesor tiene la forma $x^{0,622}$, ver Figura 12. Éstos resultados indican que el modelo de evaporación explica en gran medida el fenómeno. Sin embargo, existen otros factores que podrían modificar el frente de secado, por ejemplo: la evaporación diferencial de solvente la cual crearía gradientes de tensión superficial lo que podría modificar el flujo (efecto marangoni), otros efectos pueden ser las fuerzas de van der Waals y las debidas a la presión capilar.

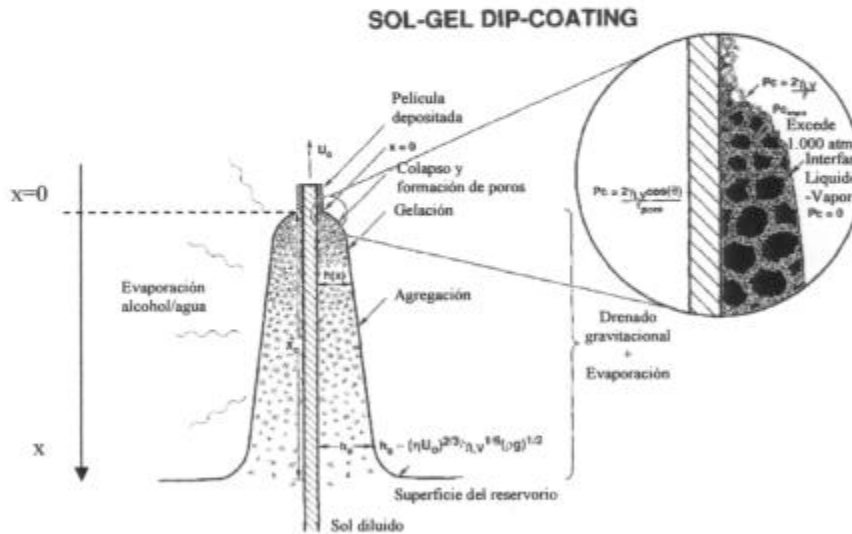


Figura 10. Fenómenos que ocurren durante la deposición por *dip-coating*, adaptado de [22].

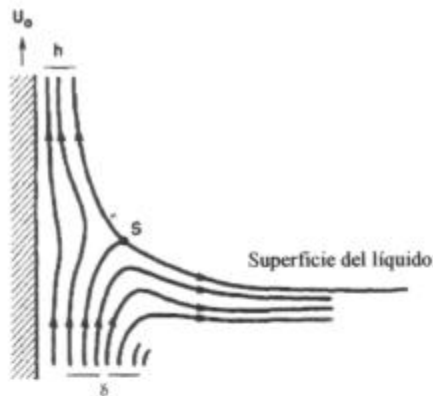


Figura 11. Líneas de corriente durante el *dip-coating*, U_0 es la velocidad de extracción, tomado de [22].

Completando lo expuesto más arriba, el espesor del recubrimiento depositado depende de una competencia entre varias fuerzas, estas son: viscosas (debido al movimiento del sustrato), de gravedad, de tensión superficial, de inercia, de gradiente de tensión superficial y también por interacciones debidas a interfaces (*disjoining and conjoining pressure*). En el proceso de *dip-coating* la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido son bajas, entonces el espesor sobre la línea de secado (línea x Figura 10) puede ser estimado por un balance entre las fuerzas viscosas, gravitatorias y las debidas a la tensión superficial. La

ecuación 4 propuesta por Landau y Levich, representa el espesor de material depositado (h_0) en el punto de estancamiento, ver Figura 10.

$$(4) \quad \text{Landau - Levich} \quad h_0 = 0,94(\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}$$

Donde η es la viscosidad, γ_{LV} es la tensión interfacial liquido-vapor, ρ es la densidad del sol y g es la aceleración de la gravedad.

La velocidad de extracción es un parámetro importante para poder manipular el espesor de material que se quiere depositar. Además de la velocidad de extracción otra variable que hace a la cantidad de material depositado es la viscosidad, la cual aumentara con el tiempo de envejecimiento.

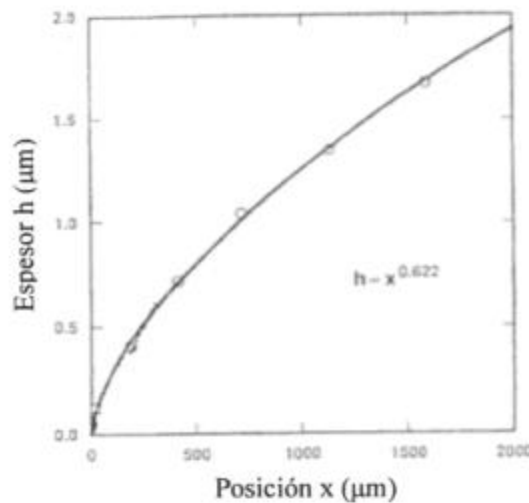


Figura 12. Perfil de espesor desde el frente de secado, tomado de [22].

2.2.3.2 Secado

Scherer [22] sugirió que se puede dividir en dos etapas el secado de geles: una de evaporación constante y otra donde se tiene que evaporar el líquido que está dentro de los poros. La etapa crítica de secado se produce cuando se empieza a evaporar el líquido remanente en los poros de la red, debido a que se generan esfuerzos debido a la presión capilar que mantienen a la red en compresión y al líquido en tensión. Estas tensiones pueden alcanzar valores elevados y producir la fisuración del recubrimiento. La presión máxima que puede soportar la red sin fisurarse es conocida como la presión crítica (P_c), y está dada por la ecuación de Laplace, ecuación (5).

$$(5) \quad P_c = -2\gamma_{LV} \cos \theta / r_p$$

Donde θ es el ángulo de contacto, r_p es el radio del poro y γ_{LV} es la tensión superficial líquido-vapor. Normalmente se encuentra que, superando un determinado espesor de recubrimiento se producen fisuras, el valor límite a partir del cual se observan fisuras es el llamado espesor crítico.

La evaporación depende de las mezclas de solventes que se usen, normalmente alcohol y agua. Estos tienen volatilidades diferentes, por lo tanto, es de esperar que se produzca la evaporación preferencial de alcohol y la concentración en agua. Una de las estrategias que se suelen utilizar para evitar una evaporación abrupta y la consecuente fisuración, es el control de la humedad ambiente del recinto donde se secan las probetas.

2.2.3.3 Tratamiento térmico

El recubrimiento obtenido luego del secado es amorfo, ya que fue constituido por el agregado y compactación de las partículas dispersas en el sol. Mediante el tratamiento térmico se logra el sinterizado y cristalización del recubrimiento. La velocidad de sinterizado es varios órdenes de magnitud mayor que la de cristalización, la primera se da por flujo viscoso mientras que la otra por difusión [20]. En el proceso de sinterizado se produce la evaporación del líquido remanente en los poros, esta genera una presión capilar que ayuda al sinterizado y compacta el recubrimiento. El proceso de cristalización para soles de titania se desarrolla involucrando las siguientes transformaciones estructurales [19, 23]: sólido amorfo, anatasa y rutilo, en ese orden siendo estas reacciones irreversibles. La temperatura de transformación anatasa-rutilo depende de varios factores [23] entre ellos podemos mencionar: tamaño de los cristales de anatasa, tensiones mecánicas residuales, contaminantes, impurezas y de la posibilidad de nucleación. En general para la anatasa nanocristalina sintetizada por sol-gel se han reportado valores bajos de la temperatura de transformación [23] entre 390°C y 520°C, mientras que en polvos se han observado valores entre 750°C y 980°C [23].

Velten y col. [19], utilizan un sol de titania para recubrir por *spin coating* titanio puro (CP) y grado 5. El tratamiento térmico que usan estos autores consiste en una etapa de estabilización a 130°C durante 30 minutos, posteriormente realizan un recocido a temperaturas de 350°C, 450°C, 550°C y 650°C durante un período de 1 hs. Luego se caracterizan los recubrimiento mediante espectroscopia infrarroja (FTIR), sus resultados

muestran que la transformación de anatasa a rutilo requiere una temperatura de 100°C superior en titanio grado 5 comparado con la necesaria en el titanio CP, ver Figura 13. Estos autores mencionan que las posibles diferencias podrían estar dadas por los diferentes tamaños de granos de los sustratos, siendo el titanio grado 5 el que posee microestructura más fina.

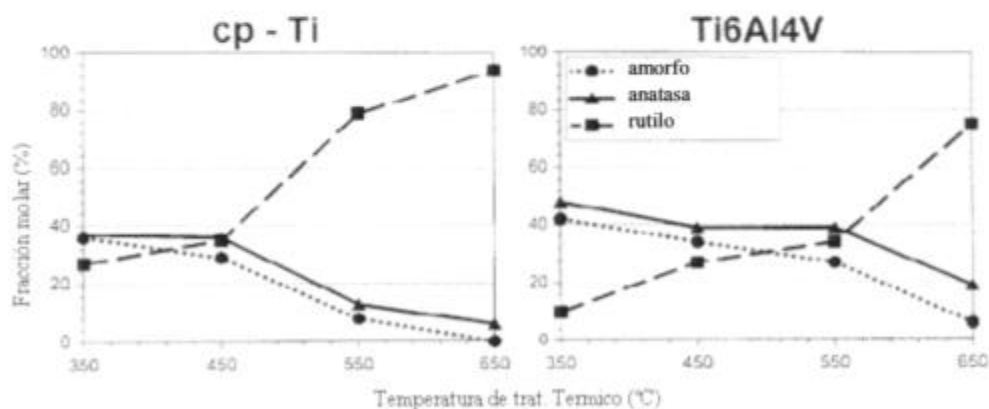


Figura 13. Proporción de fases después del recocido de 1 hs, a diferentes temperaturas, adaptado de [19].

Zhang y col. [24] prepararon recubrimientos de titania por sol-gel *dip-coating* sobre titanio grado 5. Para ello utilizaron un tratamiento térmico que comprende una rampa de 10°C/min hasta 500°C donde se mantiene 1 hs. La caracterización por XPS de estos recubrimientos muestra un pico fuerte de aluminio en la superficie, que los autores atribuyen a la difusión del aluminio desde el sustrato.

2.3 Desgaste

El desgaste se puede definir como “el daño de una superficie sólida, que generalmente implica la pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre dicha superficie y las sustancias en contacto” [25].

Cuando dos superficies se ponen en contacto, las rugosidades superficiales de los materiales hacen que se toquen en puntos discretos. La suma de las áreas de todos los puntos constituye el área real de contacto. Para la mayoría de los materiales ésta es solamente una fracción del área nominal que corresponde al área si ambas superficies fuesen perfectamente lisas. Si se incrementa gradualmente la carga aplicada a los cuerpos, inicialmente el contacto entre las superficies se dará en poco puntos, a medida que se incremente la carga el número de

asperezas en contacto también aumentará, por lo tanto, el área de contacto se incrementará.

El estudio del desgaste de materiales, se realiza por medio de equipos estándar en los cuales se simplifican las geometrías de contacto, se puede citar a los equipos más frecuentes [25, 26]: *pin on disk*, *block on disk*, *ping on ring* y *block on ring*. También se puede adoptar otro criterio para el estudio del desgaste, donde los ensayos se aproximan a las formas de trabajo del dispositivo real. Para ello se debe tener en cuenta: la geometría y los materiales en contacto, las condiciones de lubricación, el estado de tensiones, la temperatura, etc. En el presente trabajo de tesis se utilizó un ensayo no estándar, el criterio empleado fue el de aproximar la geometría de contacto en el pivote de una válvula cardíaca mecánica. En la Figura 14 se muestra la prótesis de válvula y el detalle del pivote. El pivote consiste de una lámina semicircular, eje de la valva, que se asienta sobre una cavidad hemiesférica, asiento del eje. El movimiento que experimenta el eje de la valva es una rotación parcial de 60° en sentido alternativo.

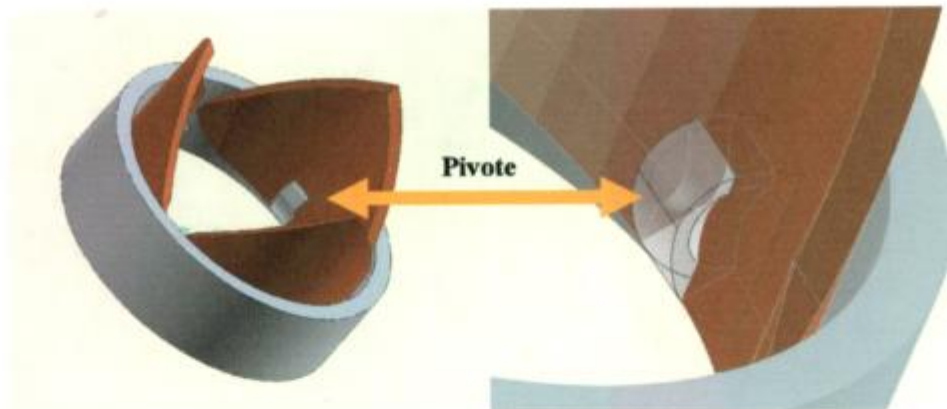


Figura 14: Prótesis de válvula cardíaca, a la derecha se muestra el detalle del pivote.

En los ensayos de desgaste las variables tribológicas más importantes son [25, 26]: la forma y las propiedades de los materiales, la presión de contacto, la velocidad de deslizamiento, la rugosidad, las condiciones de lubricación, la temperatura y el tiempo de ensayo. En los casos donde la influencia de estas variables son sencillas se plantearon diversos modelos de mecanismos de desgaste para explicarlos. En los siguientes párrafos se describirán los modos o mecanismos de desgaste más relevantes y aceptados [26], donde se indicarán las variables más importantes.

2.3.1 Mecanismos de desgaste

El comportamiento al desgaste de un sistema suele ser complejo, en general se da más de un mecanismo a la vez. Pero para fines prácticos se los suele distinguir según el mecanismo predominante [25, 26], entre los cuales se pueden mencionar.

- Desgaste por abrasión.
- Desgaste por adhesión.
- Desgaste oxidativo.
- Desgaste por fatiga de contacto.
- Contacto hertziano.
- Delaminación.
- Otros mecanismos de desgaste (*fretting*, erosión).

Desgaste por Abrasión: Este tipo de desgaste predomina cuando se desliza una superficie dura y rugosa sobre otra superficie más blanda, ver Figura 15 a, o bien cuando una superficie blanda que contiene partículas duras se desliza sobre otra superficie blanda, Figura 15 b), ambos casos son llamados abrasión de dos cuerpos; para distinguirlo del caso donde existe un material duro que se mueve libremente entre superficies y donde al menos una de ellas es más blanda que las partículas sueltas, llamada abrasión por tercer cuerpo.

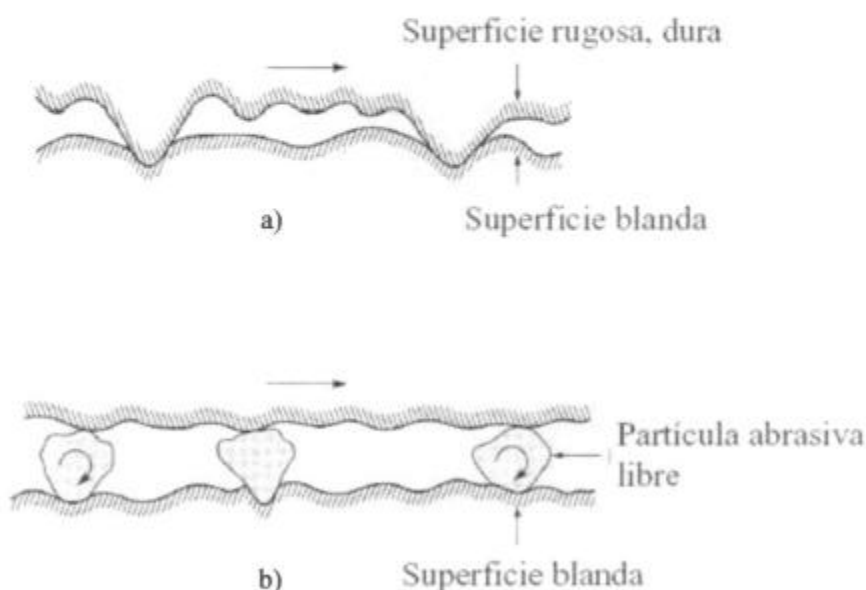


Figura 15. Abrasión a) de dos cuerpos, b) por tercer cuerpo.

La principal característica de este tipo de desgaste es una diferencia de dureza entre los cuerpos y un ángulo de ataque adecuado para producir el fenómeno de corte a escala microscópica. La superficie de desgaste presenta surcos paralelos siguiendo la dirección del movimiento de las partes duras.

Experimentalmente se conoce que la tasa de desgaste es directamente proporcional a la carga aplicada, a la distancia deslizada e inversamente proporcional a la dureza del material. De lo mencionado anteriormente se deriva la ecuación (6).

$$(6) \quad \frac{h}{l} = K \frac{P}{H}$$

Donde h corresponde a la cantidad de material desgastado, l es la distancia deslizada, P es la presión normal aplicada, H la dureza del material y K es el coeficiente de desgaste.

El efecto de la dureza fue demostrado en muchos trabajos [26] ya sea en abrasión de dos cuerpos o de tres cuerpos. La distancia deslizada es más compleja debido a que las partes más duras pueden llegar a desgastarse y por lo tanto a disminuir la cantidad de volumen desgastado a medida que transcurre el ensayo y alcanzar un valor prácticamente nulo.

Para materiales dúctiles se distinguen tres mecanismos diferentes actuantes sobre una superficie plana de un material, cuando es sometido a un proceso de abrasión por una punta dura; que son los siguientes:

- Cutting o corte: produce remoción de material en forma de viruta, la cual se separa de la punta que abrasiona.
- Wedge o cuña: remueve el material de la superficie acumulándolo en el frente de la punta que abrasiona.
- Ploughing o surcado: desplaza material hacia los costados y debajo del surco, sin provocar desprendimiento de material.

Desgaste por Adhesión: Se presenta frecuentemente cuando existe una solubilidad mutua entre los materiales puestos en contacto y es más intensa en casos donde las superficies que deslizan no son muy rugosas y la diferencia de dureza es pequeña. El fenómeno de adhesión provoca una transferencia de material de una superficie a otra. En general cuando se tienen dos materiales de dureza diferente, la transferencia suele ser desde el material más débil hacia el más resistente, aunque también puede haber transferencia en sentido inverso. Un hecho bastante aceptado y de aplicación práctica es que los materiales de baja solubilidad mutua no se adhieren, minimizando así el desgaste por este mecanismo, por ejemplo el par Pb-Fe.

Las etapas propuestas para el desgaste por adhesión son las siguientes: en primer lugar es necesario que las asperezas de ambas superficies se pongan en contacto y se suelden, luego alguna de las asperezas se fractura (por un lugar diferente a la unión formada) dejando una porción de material sobre la otra aspereza. Este mecanismo se repite entre diferentes asperezas, dando lugar a transferencia de material en ambos sentidos.

Desgaste por Fatiga de contacto: Resulta de someter a repetidos ciclos de carga y descarga los que los materiales en contacto, éstos pueden producir la propagación de fisuras (Figura 16) en la superficie, en discontinuidades o en el interior del material. La nucleación de fisuras a cierta distancia debajo de la superficie se debe a que allí se manifiestan las mayores tensiones de corte, sometiendo a compresión al material ubicado delante de las asperezas en contacto y tracción al material ubicado detrás. Eventualmente, después de un determinado número de ciclos se produce la rotura de la superficie produciendo el desprendimiento de

fragmentos (Figura 16). Antes de este punto el desgaste es despreciable, lo que no sucede con el desgaste adhesivo y abrasivo donde se tiene un deterioro gradual del material. Por lo tanto, la cantidad de material removido por fatiga no es una medida útil, como lo es el valor de la vida útil media dada en ciclos necesarios para que se produzca la fractura del material.



Figura 16. Esquema del desgaste por fatiga entre dos superficies

Contato hertziano: Los materiales frágiles (cerámicos, vidrios, etc) poseen propiedades únicas que los hacen muy importantes en un gran número de aplicaciones. En general las propiedades más interesantes son la resistencia a la abrasión, erosión y corrosión. Debido a las propiedades mencionadas se los utilizan en herramientas de corte, uniones de prótesis, etc. El comportamiento de los materiales cerámicos cambia con el incremento de la carga o el coeficiente de fricción. Este cambio está asociado a un incremento drástico del desgaste aun dado valor de carga crítica, que depende del material y las condiciones de ensayo. La transición de un mecanismo de desgaste moderado a severo ocurre por un proceso de microfractura. El mecanismo de fractura puede ser una clásica fractura frágil (fisuras cónicas) o por un comportamiento pseudo plástico (formación de pequeñas microfisuras cerca de la zona de contacto).

Delaminación: Cuando se aplica una carga sobre un recubrimiento frágil puede producirse la fisuración del mismo, dependiendo del valor de la carga aplicada.

Si el valor de la carga es menor que el necesario para producir la fractura del recubrimiento se generará un campo de tensiones sobre el material recubierto, que presenta un valor máximo en la subsuperficie. Éste estado de tensiones que se genera en el recubrimiento puede producir la nucleación de fisuras en la subsuperficie, las cuales crecerán hasta lograr el desprendimiento de una parte del recubrimiento, a esto se le denomina delaminación.

Otros modos de desgaste: Los mecanismos descriptos anteriormente son los más aceptados, sin embargo otros mecanismos han sido propuestos, algunos de los cuales no suelen encontrarse aislados y por lo tanto son más difíciles de estudiar.

El desgaste promovido por corrosión se presenta cuando las partes involucradas se encuentran en un medio corrosivo. En este caso el medio suele aumentar la tasa de desgaste, debido al cambio o transformaciones del material de la superficie. En ausencia de deslizamiento los productos de corrosión permanecerían sobre la superficie.

El *freeting* es una forma de desgaste que ocurre cuando dos superficies en contacto sufren una oscilación tangencial de pequeña amplitud, es muy difícil de anticipar y los métodos de lubricación en general no resultan efectivos.

El desgaste por fusión puede darse bajo condiciones muy severas de: temperatura, velocidades, cargas o en condiciones menos agresivas si se combinan esos factores.

La erosión es el proceso de eliminación de material provocado por el impacto de partículas que son transportadas por un fluido. La tasa de desgaste es directamente proporcional al cuadrado de la velocidad de las partículas.

2.3.2 Desgaste en recubrimientos

La aleación de titanio grado 5 es un material dúctil el cual recubierto con un material frágil como el TiO_2 y sometiendo a presión con una punta de un material duro se puede producir la deformación del recubrimiento y el sustrato. Al aumentar la presión se puede llegar a un punto en que se producirá la fractura del recubrimiento [26]. Si el material se desgasta a cargas menores que el valor de fractura, se podrán encontrar rasgos de mecanismos de adhesión, abrasión o fatiga de contacto. En cambio si las cargas superan a la de fractura el deterioro será más severo, pudiendo presentarse el desprendimiento de parte del recubrimiento, y por lo tanto estarán presentes mecanismo de delaminación y de abrasión.

En la bibliografía los reportes sobre desgaste de recubrimientos de TiO_2 sobre titanio son muy escasos, los resultados más destacados se presentan a continuación.

Zhang y col. [24], sintetizaron recubrimientos de TiO_2 , SiO_2 e hidroxiapatita (HA), por la técnica sol-gel *dip-coating* sobre titanio grado 5, con el objetivo de estudiar el comportamiento tribológico. Los recubrimientos son ensayados en un equipo alternativo, en el que la contraparte es una esfera de acero AISI/52100, las cargas aplicadas fueron de 1 y de 3 N. Los resultados de estos ensayos muestran que el material recubierto es más resistente que

el titanio grado 5. El desgaste se cuantifica como el número de ciclos a partir del cual el recubrimiento se destruye en forma acelerada. Los ciclos necesarios para desgastar el TiO_2 a una carga de 3 N son 35 ciclos, mientras que a 1 N de carga con más de 1000 ciclos no se deteriora el recubrimiento. Los autores indican que con 3 N de carga se observa fractura del TiO_2 , mientras que con 1 N no se observa, siendo esta la posible razón de la mayor resistencia. Por lo tanto a 1 N de carga se está en condiciones en las cuales no se produce la fisuración del recubrimiento. Estos autores usan un tratamiento térmico que consiste en una rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ de velocidad de calentamiento hasta 500°C , donde mantienen la temperatura por 60 minutos.

Zhang y col. [27] sintetizaron óxido de titanio puro y con aleantes (Cu, La U,) por sol-gel sobre vidrio como sustrato. Se realizaron ensayo de desgaste alternativo a una carga de 3N y cuantificaron el desgaste a través de la vida media. Sus resultados muestran que para 3 N de carga los ciclos de vida del recubrimiento fueron: 2280, 1500, 250 y 150 para TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-U}$, $\text{TiO}_2\text{-La}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu}$, respectivamente. El tratamiento térmico de estos recubrimientos consiste en un calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 460°C durante 20 minutos.

2.4 Adhesión

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando la superficie de dos materiales permanecen unidas debido a fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas pueden ser de diferente magnitud según sea su naturaleza: fuerzas electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, de capilaridad o combinaciones de éstas.

Un aspecto a considerar es la diferencia entre adhesión y cohesión. La cohesión representa las fuerzas de unión atómica dentro de un material, o sea las fuerzas que unen un átomo a otro o una molécula a otra evitando que el sólido se separe en partes. Así por ejemplo, para fracturar en dos partes un material monocristalino, es necesario vencer las fuerzas cohesivas del cristal. Sin embargo, cuando dos materiales sólidos disímiles (o aún idénticos) se ponen en contacto por una interfaz, la unión entre sus superficies es el resultado de uniones adhesivas. En muchos casos las fuerzas de adhesión pueden incluso ser superiores a las de cohesión.

Básicamente la adherencia está asociada a la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento y depende fuertemente del tipo de unión que existe entre los mismos (fuerzas de unión a nivel atómico o de anclaje mecánico). Las características de la interfaz son las que

determinarán la adherencia entre los materiales, según éstas se las puede clasificar en: interfaz abrupta, compuestas, de difusión y de anclaje mecánico. En el caso de la interfaz obtenida por difusión presentará una transición gradual entre las propiedades del sustrato y el recubrimiento.

La adhesión puede ser evaluada de tres maneras diferentes [28]: adhesión fundamental, adhesión termodinámica y adhesión práctica. La adhesión fundamental es la suma de todas las interacciones intermoleculares interfaciales entre los materiales en contacto. Si se conociera la interacción entre las moléculas del recubrimiento con el sustrato y el número de éstas por unidad área, se podría calcular la adhesión fundamental. Otra manera de evaluar la adhesión es por medio de la termodinámica, para ello se tiene en cuenta el cambio de energía libre cuando se crea superficie. La adhesión práctica se mide a partir de la fuerza o el trabajo necesario para separar dos superficies. La relación entre la adhesión práctica, la fundamental y la termodinámica, es que la primera incluye a las otras más factores externos como por ejemplo los introducidos por la técnica de medición.

2.4.1 Medidas de adhesión práctica

Los métodos para la medida de la adherencia pueden ser clasificados [29] en mecánicos y no mecánicos. En la tabla 3 se muestran los métodos más comunes para la medida de la adhesión práctica. Los valores de adhesión determinados por diferentes técnicas no siempre son comparables.

Tabla 4. Ensayos más comunes para la determinación de la adhesión.

Cualitativos	Cuantitativos
Métodos mecánicos	
Scotch tape test	Direct pull-off method
Ensayo de abrasión	Laser spallation test
Ensayo de rayado	Ensayo de ultracentrifugado
Ensayo de flexión	Ensayo de indentación
	Substrate straining test
	Ensayo de rayado
Métodos no mecánicos	
Difracción de rayos-X	Método térmico
	Ensayo de nucleación
	Ensayo de capacidad

2.4.2 Factores que afectan la adhesión

Existen diversas causas responsables de las fallas adhesivas de recubrimientos, en general estas se deben a tensiones que se transmiten a la interfaz. Estas tensiones pueden ser de distinta naturaleza.

- Esfuerzos de tracción debidos a tensiones residuales.
- Esfuerzos de compresión por debajo del recubrimiento (estos pueden ser debido a la corrosión del sustrato).
- Esfuerzos de compresión o tracción laterales del recubrimiento tales como deformación por flexión del sustrato o bien deformación por aplastamiento del sustrato.
- Además de los esfuerzos externos aplicados también existen diversos efectos propios del sustrato, por ejemplo: curvaturas por rugosidad, micro defectos en el sustrato o en el recubrimiento, etc.

Las principales causas de una mala adhesión son:

- Poca afinidad química entre el sustrato y el recubrimiento.
- Falta de contacto, lo cual puede ser causado por la presencia de un cuerpo extraño (gas, líquido) entre las superficies en unión.
- Tensiones residuales en el recubrimiento.
- Procesos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato.

Procedimientos recomendados para obtener una buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato:

- Elección de un par recubrimiento-sustrato con afinidad química probada.
- Realizar una buena limpieza previa al depósito, para evitar las regiones sin contacto interfacial real.
- Depositar a temperaturas elevadas, para mejorar la desorción de gases.

2.4.3 Scratch test

Heavens en 1950 [30] fue el primero en usar ensayos de rayado para evaluar la adherencia de recubrimientos de aluminio sobre vidrios con una capa intermedia de cromo. Posteriormente Benjamín y Weaver en 1960 [31] estudiaron la relación entre la carga crítica y los esfuerzos de corte en la interfaz. Sus estudios mostraron que se produce la deformación plástica del sustrato durante el ensayo de rayado, ésta deformación es inducida por los esfuerzos de corte en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato en el frente del indentador. Según estos estudios cuando se llega a la carga crítica los esfuerzos de corte serían iguales a la tensión límite de la interfaz. Butler y col. [32] observaron que el proceso de formación de la raya es más complejo. Otros estudios [33, 34, 35, 36] también mostraron las limitaciones del modelo propuesto Weaver. Desde entonces se han desarrollado diferentes modelos para describir los ensayos de rayado, basándose en modelos dinámicos [37] o en teorías de energías [38]. Una de las razones de la amplia aceptación de esta prueba en la práctica, es que es un ensayo sencillo que requiere poca o ninguna preparación de la muestra y suministra resultados cuantitativos de adhesión muy rápido.

Los objetivos de este ensayo pueden ser:

- Identificar los mecanismos de deformación y/o remoción.
- Evaluar la resistencia a la abrasión.
- Evaluar la adhesión de un recubrimiento sobre un sustrato.

Este ensayo consiste en producir una raya sobre una superficie plana mediante una punta rígida, normalmente un indentador de geometría Rockwel C (cónico de ángulo apical de 120° con punta de radio de 200 μm) como se puede observar en la Figura 17.



Figura 17. Geometría de un indentador Rockwel C.

El rayado puede realizarse a carga constante durante una raya y aumentando la carga en rayas sucesivas, o se puede hacer aumentando la carga progresivamente en una única raya. La carga aplicada es aumentada hasta que el surco de deformación en el sustrato causa tensiones, las cuales resultan en fallas el recubrimiento. La carga más pequeña a la cual el recubrimiento es dañado por falla adhesiva o cohesiva es llamada carga crítica (L_c) y es determinada por [39] emisión acústica, por la variación del coeficiente de fricción o visualmente mediante microscopia óptica o electrónica. El tipo de falla depende de las propiedades del recubrimiento y del sustrato.

2.4.3.1 Modos de fallas

En un ensayo de adhesión pueden presentarse distintos modos de falla, en donde no todos están relacionados con la adhesión. Los modos de fallas se pueden clasificar según el comportamiento que presente el sustrato, en dúctiles y frágiles. Las fallas de recubrimientos duros sobre sustratos dúctiles y frágiles pueden ser divididas en tres categorías [40]:

1) Fisuración del recubrimiento, que incluye a su vez

- Fisuración por esfuerzos de tracción detrás del indentador, ver Figura 17 e.
- Fisuración radial debido a flexión del recubrimiento, ver Figura 17 d.
- Fisura en forma de anillo por contacto hertziano.

2) Spallation, formación de fragmentos laminares y desprendimientos:

➤ *Spallation* y *buckling* delante del indentador, ver Figura 17 a y b.

➤ Inicio de *spallation* inducida por recuperación elástica

3) Desprendimiento de fragmento laminares a los lados del surco formado por el indentador, llamado Chipping ver Figura 17 c.

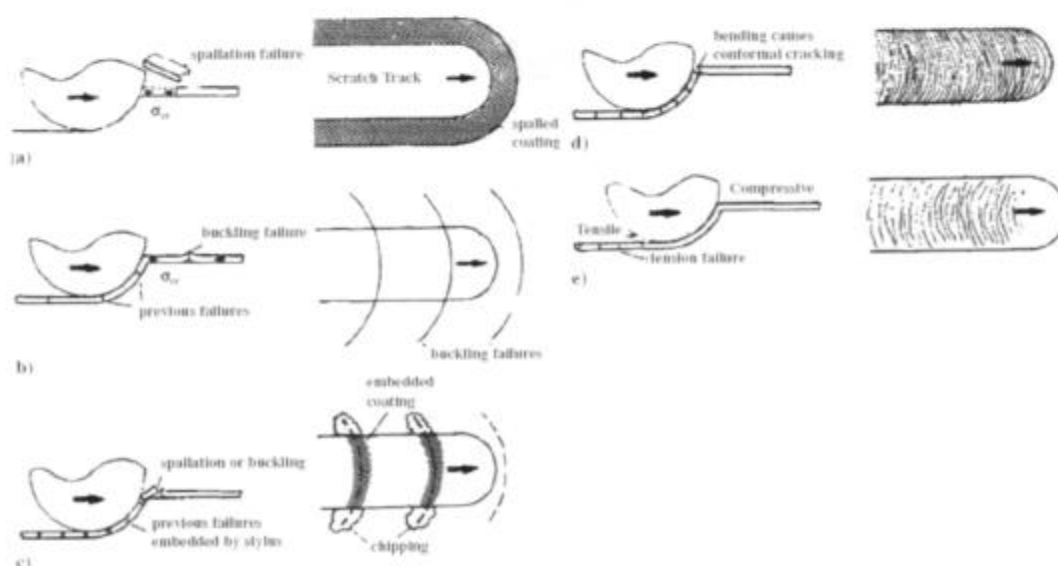


Figura 18. Modos de fallas a) *spallation*, b) *buckling*, c) *spallation* o *buckling*, d) fisuración radial, e) fisuración por esfuerzos de tracción detrás del indentador (*tensile cracking*).

Como se explicó en los párrafos anteriores existe una gran variedad de fallas, por esto se debe elegir cual se va a usar para asignar el valor de carga crítica. Además, la carga crítica es una función de una serie de parámetros que se clasifican en dos grupos: intrínsecos y extrínsecos [43], los cuales se describen a continuación.

Parámetros intrínsecos a la técnica de medida

- Radio de la punta del indentador: la presión ejercida por el indentador sobre la muestra varía como $1/R^2$, donde R es el radio del indentador.
- Velocidad de rayado: es la velocidad a la cual el indentador recorre la distancia de rayado.

- Tasa de carga: velocidad a la cual se incrementa la carga linealmente desde un valor inicial establecido hasta el valor final deseado.
- Grado de desgaste del indentador: este parámetro es muy importante, debido a que defectos en el indentador producirán daños en el recubrimiento. Esto normalmente produce arañazos sobre el recubrimiento lo que introduce errores en la medida.

Parámetros extrínsecos a la técnica de medida

- Propiedades del sustrato: la dureza, el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica y la rugosidad influyen en el nivel de tensiones residuales acumuladas por el recubrimiento.
- Propiedades del recubrimiento: la dureza, el módulo elástico, las tensiones residuales, las propiedades de la interfase, rugosidad y espesor de la capa influyen en el valor de la carga crítica.
- Coeficiente de fricción y fuerza de fricción entre la punta del indentador y el recubrimiento, también se ha encontrado que influyen en la carga crítica.
- Condiciones de la superficie del recubrimiento (existencia de capas lubricantes o elementos adsorbidos) y las condiciones de ensayo (ambiente, humedad, temperatura) pueden afectar la estructura, propiedades del recubrimiento y al coeficiente de fricción.

El ensayo de *scratch test* no es efectivo para medir la adhesión de recubrimientos más gruesos que 50 μm , ya que antes de alcanzar las tensiones necesarias en la interfaz para producir la falla de adhesión se producen deformaciones y astillamiento del recubrimiento.

2.4.4 Respuesta del sistema recubrimiento-sustrato en función de su dureza

Para recubrimientos y sustratos dúctiles la prueba es dominada por la deformación plástica y no se observan fisuras.

En recubrimientos duros sobre sustratos blandos la deformación del sustrato es predominantemente plástica, mientras que el recubrimiento puede deformarse plásticamente o fracturarse cuando es curvado en la traza creada por la deformación plástica del sustrato.

Recubrimientos blandos sobre sustratos más duros tienden a deformarse plásticamente

y puede ocurrir alguna extrusión entre la punta y el sustrato. En esta situación ocurre un adelgazamiento del recubrimiento debido a la deformación plástica y el sustrato se fractura de una manera significativa.

Para recubrimientos duros sobre sustratos duros, la deformación plástica es mínima y la fractura domina la respuesta al rayado.

3 Materiales y Métodos

3.1 Titanio

El sustrato a recubrir es la aleación de titanio grado 5, la cual fue adquirida en dos formatos diferentes: una de barra de sección circular y otra como planchuela. Los principales elementos que la constituyen son el titanio, aluminio y vanadio; debido a esto se la denomina como Ti 6Al 4V donde los números corresponden a las proporciones en peso de los aleantes. Ésta es una aleación que tiene fases alfa y beta, cuyas estructuras cristalinas son HCP y BCC respectivamente.

La aleación usada tiene un tratamiento termomecánico *Mill-annealed*, que consiste en un calentamiento entre 900–955°C y un recocido posterior a 540°C. De esta manera se logra obtener una aleación bifásica con una microestructura de granos alfa equiaxiales.

3.1.1 Corte

Esta operación consistió en cortar discos de espesor de 3 a 5 mm, de una barra con un diámetro 31 mm y un largo de 50 cm. Posteriormente los discos son cortados en cuatro partes, ver Figura 18, de ésta forma se obtienen cuatro probetas. Las planchuelas de la aleación fueron seccionadas en placas de 20x10x2 mm, ver Figura 19. Los cortes se realizaron con una sierra de mano, en la cual se usaron hojas de acero rápido de 32 dientes por pulgadas.

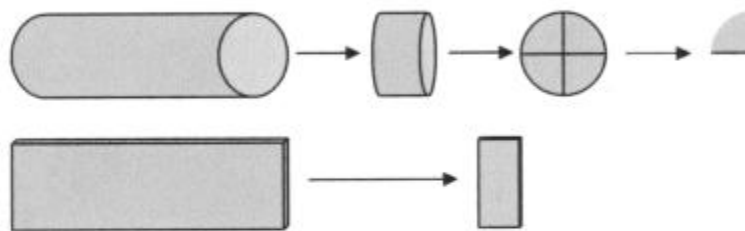


Figura 19. Geometría del sustrato utilizado para recubrir.

3.1.2 Montaje

Para su posterior desbaste y pulido los cuartos de discos fueron incluidos en resina acrílica autocurable. Además se realizaron inclusiones en baquelita en un equipo marca MAREX modelo VH-161, ver Figura 20. Para realizar las inclusiones en baquelita se

mantiene la presión en 150 Kg/mm^2 y la temperatura en 165°C durante 30 minutos.



Figura 20. Equipo para la inclusión de probetas, MAREX modelo VH-161.

3.1.3 Desbaste

Esta etapa se realiza en una pulidora de disco a 300 rpm (Figura 21) con papel de carburo de silicio malla 60 o 80, la finalización de esta etapa se da cuando se obtiene una superficie sin marcas del corte.

3.1.4 Pulido

El titanio es un material difícil de pulir debido a su alta ductilidad que produce deformación plástica en la superficie, a esta se la denomina empaste. La deformación plástica en la superficie se observa a simple vista, se hace más marcada cuando el papel abrasivo es fino y esta desgastado. Con el fin de disminuir este efecto se debe realizar un pulido mecánico-químico. Las técnicas que se utilizan normalmente implican el uso de ácido fluorhídrico o peróxido de hidrógeno [42]. En este trabajo de tesis se probó pulir con los dos reactivos, se ensayaron tres técnicas que se describen a continuación:

1. La primera técnica consistió en realizar decapados entre papeles abrasivos (120, 220, 360, 500, 1000, 1200, 1500), para ello se utilizó una solución de 20% HF, 30% NO_3H y 50% H_2O . También se utilizó una variante de estas que consistió en hacer decapados intermedios entre los papeles 1200 y 1500.

2. Para la segunda técnica de pulido se utilizó papeles abrasivos 120, 220, 360, 500, 1000, 1200 y 1500. Posteriormente se termina la superficie en paño con una mezcla de alúmina $0,05\ \mu\text{m}$ (Buehler grado 3), peróxido de hidrógeno 10% en vol. y diamante de $1\ \mu\text{m}$ o $0,25\ \mu\text{m}$.
3. La tercera técnica utilizada consistió en papeles abrasivos 120, 220, 360, 500, 1000, 1200 y 1500. Se terminan las probetas en dos paños, el primero con diamante de $1\ \mu\text{m}$ y el segundo con una mezcla de sílice de $0,03\ \mu\text{m}$ con peróxido de hidrógeno al 20% volúmenes.



Figura 21. a) Pulidora de disco, b) Limpiador ultrasónico.

3.1.5 Limpieza

Ésta se realizó de dos formas: con detergente, agua y alcohol o con detergente, agua, ultrasonido en agua destilada y alcohol para el secado.

3.1.6 Técnica metalográfica

Ésta consistió en el revelado de la microestructura de la aleación de titanio mediante el ataque químico con el reactivo Kroll, que consiste en una solución ácida cuyos reactivos se encuentran en las siguientes proporciones en volumen 5% HF, 30% NO_3H , 65% H_2O ; el sustrato se sumerge en dicha solución por un tiempo de 10 a 15 segundos.

3.2 Sol-Gel

3.2.1 Síntesis de las suspensiones

Los reactivos utilizados fueron tetrabutoóxido de titanio, alcohol isopropílico, agua, ácido clorhídrico y acetoacetato de etilo. Para la síntesis de la suspensión (sol) se preparan dos soluciones a partir de los reactivos mencionados, a éstas las denominaremos Sn I y Sn II. El procedimiento de preparación y los reactivos que se utilizan en las soluciones Sn I y Sn II se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5. Reactivos y procedimiento para preparar las Sn I y II.

Sn I	Sn II
Tetrabutoóxido de titanio	Alcohol isopropílico
Alcohol isopropílico	Agua
Agitación dos minutos	Acido clorhídrico
Acetoacetato de etilo	Agitación un minuto
Agitación diez minutos	

De esta manera se obtiene dos soluciones homogéneas, luego se agrega en forma de gotas la Sn II en la Sn I la cual está bajo agitación. Luego del agregado de toda la Sn II se deja agitando la suspensión durante una hora.

Con el procedimiento antes mencionado se sintetizaron cuatro suspensiones de dos composiciones diferentes, los moles o las relaciones molares de los reactivos usados en las suspensiones se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Relaciones molares de los reactivos.

	Suspensión 1 y 4	Suspensión 2 y 3
Agua/Tetrabutoóxido de titanio	1/1	3,5/1
Acetoacetato de etilo/ Tetrabutoóxido de titanio	0,5/1	1/1
Isopropílico/ Tetrabutoóxido de titanio	20/1	20/1
Acido clorhídrico/Tetrabutoóxido de titanio	0,0195/1	0,0195/1

La diferencia en la composición de las suspensiones hace que éstas tengan un mayor o menor tiempo de gelificación. El tiempo de gelificación para S1 y S4 (suspensión 1 y 4) es de 7 meses, mientras que para S2 y S3 es de 12 días. Este tiempo es importante debido a que representa el periodo en el cual podemos realizar recubrimientos.

3.2.2 Dip-coating

Los recubrimientos se realizaron según la técnica *dip-coating* [11, 12], que se describió en la sección 2.2.3. Todos los recubrimientos se hicieron en condiciones ambientales, esto es temperatura $29 \pm 5^\circ\text{C}$ y humedad relativa de $60 \pm 10\%$. El secado de las probetas se hizo en un recipiente semicerrado (frasco de vidrio) de forma de evitar corrientes bruscas de aire. Se recubrieron un total de 60 probetas, en la Tabla 7 se indica las principales variables estudiadas con cada suspensión.

Tabla 7. Cantidad de probetas recubiertas con cada suspensión y las principales variables analizadas.

	Suspensión 1	Suspensión 2	Suspensión 3	Suspensión 4
Probetas	19	8	22	11
Variable	Terminación superficial	Temperatura de tratamiento térmico	Velocidad de extracción	Velocidad de extracción
	Multicapas		Envejecimiento del sol	Diferentes formas de hacer multicapas
	Envejecimiento del sol		multicapas	

Para realizar los recubrimientos se construyó un equipo de *dip-coating*, que consiste en un motor que hace girar un juego de poleas que tiene por objetivo regular la velocidad de extracción de la probeta en 1, 2 y 3 cm/min. Sobre el centro del juego de poleas se encuentra adaptada una varilla roscada, en la que se dispone una tuerca la cual se encarga de producir el movimiento lineal necesario para la extracción de las probetas, ver Figura 21. Mediante un hilo se sujeta de un extremo la tuerca y del otro la pinza que sostiene la probeta.

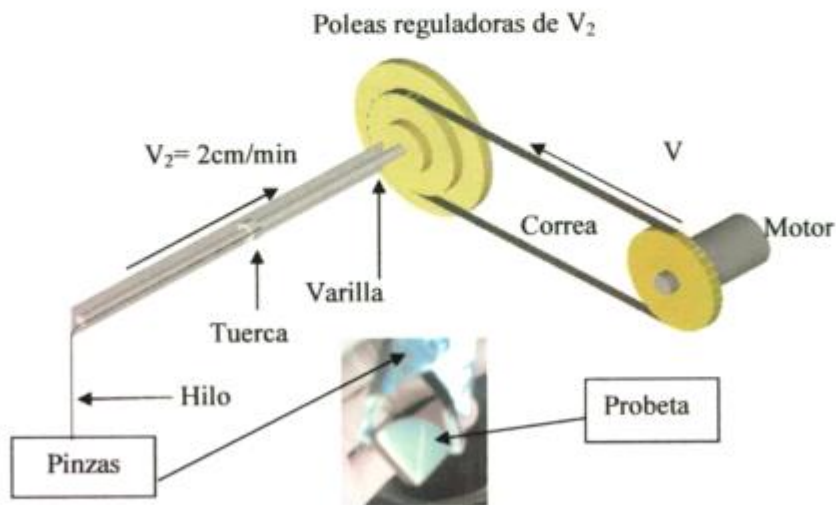


Figura 22. Esquema del equipo para *dip-coating*.

3.3 Tratamientos Térmicos

Se probaron distintos tratamientos térmicos para consolidar el recubrimiento depositado, este consistió siempre en un calentamiento a una velocidad constante (V_c), luego el mantenimiento a una cierta temperatura (T_m) durante un periodo de tiempo (t_m) y finalmente se dejó enfriar en horno o en condiciones controladas a una velocidad de enfriamiento (V_e), ver esquema Figura 23.

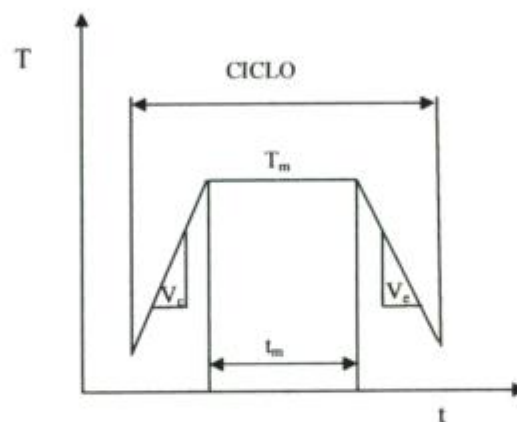


Figura 23. Esquema de un tratamiento térmico con sus parámetros.

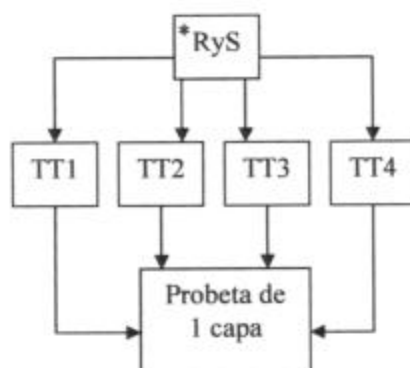
En la Tabla 8 se resumen los parámetros usados en los distintos tratamientos térmicos.

Tabla 8. Tratamientos térmicos realizados.

	TT1	TT2	TT3	TT4	TT5
V_c	10°C/min	10°C/min	10°C/min	3°C/min	5°C/min
T_m	650°C	600°C	500°C	500°C	200°C
t_m	1hs, 30 min, 15 min	1hs	1hs	1hs	30 min
V_e	En horno*	En horno*	En horno*	menor a V_c	En horno*

*El enfriamiento en horno corresponde a un decaimiento exponencial decreciente de la temperatura, la V_e máxima fue siempre menor que 10°C/min.

Para realizar probetas monocapa, bicapa y tricapa se utilizaron los ciclos térmicos mencionados o combinaciones de ellos, como se indican en los esquemas de las Figura 24, 25 y 26.



* Bloque correspondiente a las etapas de recubrimiento y secado.

Figura 24. Esquema de la secuencia de tratamientos térmicos usados en la síntesis de las probetas monocapas.

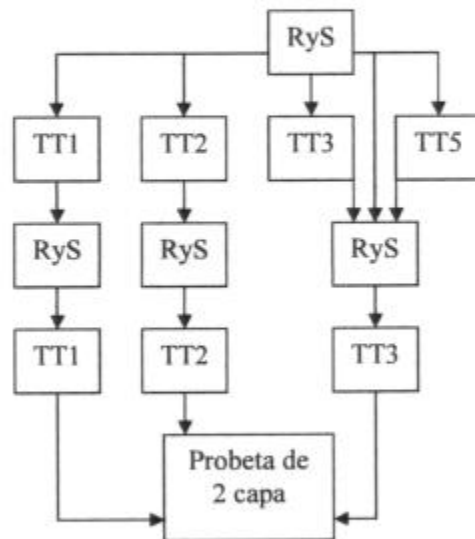


Figura 25. Esquema de las 4 secuencias de tratamientos térmicos usados en la síntesis de las probetas bicapas.

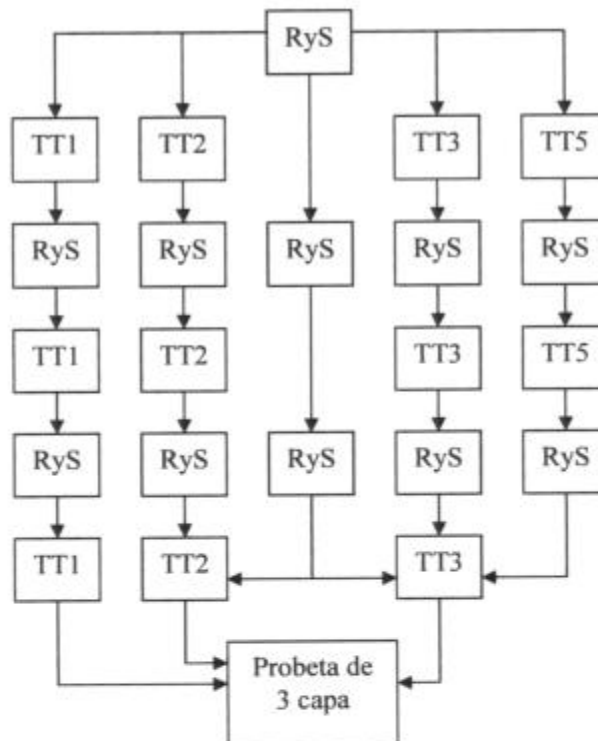


Figura 26. Esquema de las 6 secuencias de tratamientos térmicos usados en la síntesis de las probetas tricapas.

Los tratamientos térmicos se realizaron en dos muflas con controladores de temperaturas, estos equipos se pueden observar en la Figura 27 .



Figura 27. Muflas usadas para realizar los tratamientos térmicos.

3.4 Caracterización Superficial

Para la inspección de las probetas se observaron: microestructura del sustrato, morfología del recubrimiento y fisuras. Para ello se utilizó un microscopio óptico de platina invertida con cámara de adquisición de imágenes y una lupa estereoscópica marca ARCANOS, ver Figura 28. También se realizaron observaciones al microscopio electrónico de barrido, modelo Quanta 200 con dispositivo para realizar espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) el equipo esta ubicado en el centro atómico constituyentes–unidad de actividad materiales (CAC-UAM).

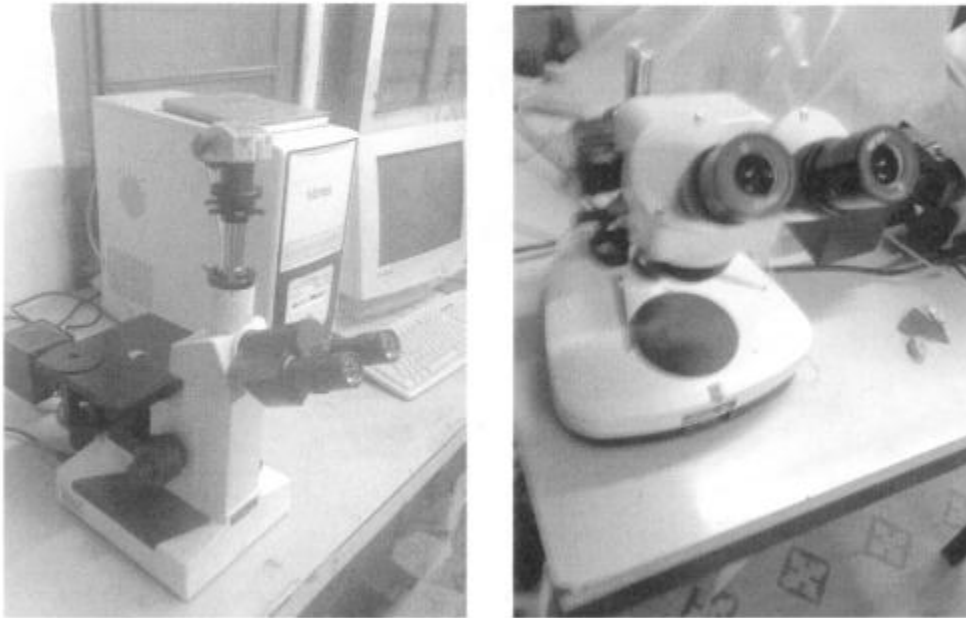


Figura 28. a) Microscopio óptico de platina invertida con cámara de adquisición de imágenes, b) Lupa estereoscópica.

La identificación de las fases cristalinas del recubrimiento después del tratamiento térmico se realizó por difracción de rayos X en modo rasante. El difractómetro usado es marca Philips modelo PW3710 se utilizó: fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$, monocromador cristal plano de grafito, ranura de divergencia de $1/12^\circ$ y un accesorio para películas delgadas marca Philips que permite operar con una geometría de haz rasante con ángulo de incidencia de un grado; este equipo pertenece al instituto de investigaciones científicas y técnicas para la defensa (CITEDEF) centro de investigaciones en sólidos (CINSO).

3.5 Ensayos Mecánicos

3.5.1 Adherencia

La adherencia de los recubrimientos se evaluó mediante ensayos de *scratch test*, para ello se utilizó un equipo CSEM Revestest con un indentador punta de diamante Rockwell C de radio 0,2 mm, el equipo pertenece al Laboratorio de Plasma -CAC.

Se realizaron los ensayos en 24 probetas, las principales características de las muestras se indican en la Tabla 9. Éstas fueron ensayadas en tres condiciones diferentes: condición uno

(C1) 5 N/mm de 0 hasta 20 N, condición dos (C2) 2 N/mm de 0 hasta 10 N y la condición tres (C3) 4 N/mm de 0 hasta 20 N.

Tabla 9. Características de las probetas evaluadas.

Condición de ensayo	Probeta	Capas	Tratamiento térmico
C1	7S1	1	RyS*-TT2
	8S1	3	RyS-RyS-RyS-TT2
	9S1	1	RyS-TT2
	10S1	1	RyS-TT2
	11S1	3	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2
	12S1	1	RyS-TT2
	13S1	3	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2
C2	7S3	2	RyS-TT3-RyS-TT3
	8S3	1	RyS-TT3
	10S3	1	RyS-TT3
	11S3	1	RyS-TT3
	12S3	1	RyS-TT3
	19S3	1	RyS-TT3
C3	1S4	2	RyS-TT5-RyS-TT3
	2S4	3	RyS-TT5-RyS-TT5-RyS-TT3
	3S4	3	RyS-RyS-RyS-TT3
	4S4	2	RyS-TT3-RyS-TT3
	5S4	3	RyS-TT3-RyS-TT3-RyS-TT3
	6S4	2	RyS-RyS-TT3
	7S4	1	RyS-TT2
	8S4	1	RyS-TT3
	9S4	1	RyS-TT3
	10S4	1	RyS-TT3
	11S4	1	RyS-TT4

*RyS: recubrimiento y secado

3.5.2 Desgaste

3.5.2.1 Característica del equipo

Para caracterizar el comportamiento de los recubrimientos al desgaste se construyó un equipo con una configuración de contacto *ball on flat* (Figura 29). Este consiste en una bolilla que gira solidaria a un eje, la muestra se apoya sobre la bolilla de forma tal de dejar un ángulo entre el eje de giro y la zona de contacto, ver Figura 30.

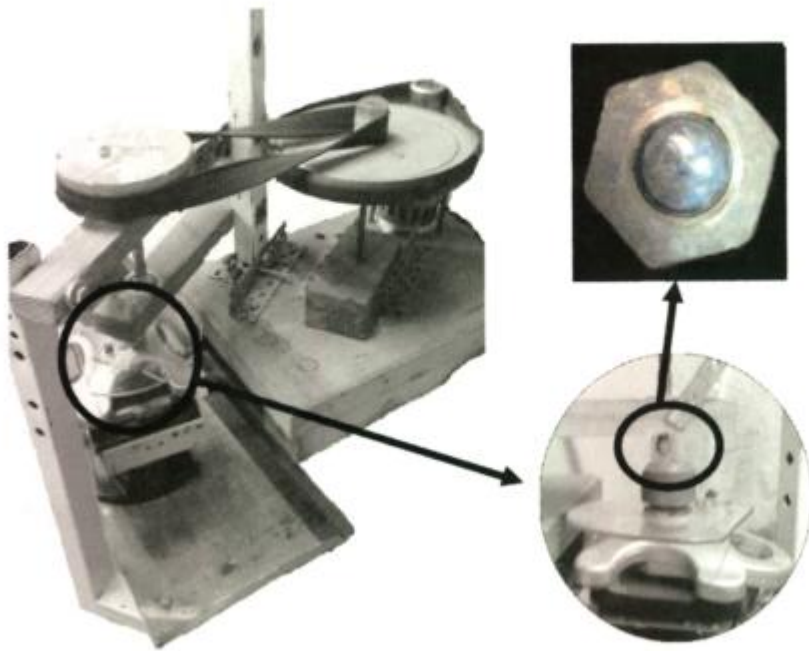


Figura 29. Equipo de desgaste, en detalle se muestra la balanza digital sobre la que se apoya la muestra y la herramienta de desgaste.

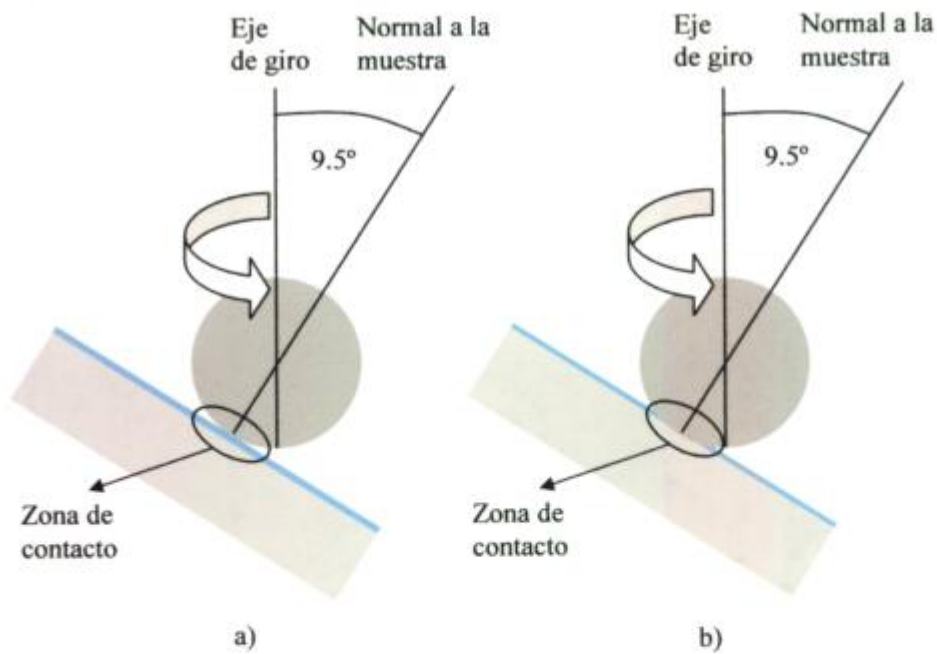


Figura 30. Esquema de la configuración del ensayo de desgaste (a) en posición de inicio del ensayo, (b) en posición avanzada del ensayo con el recubrimiento desgastado.

3.5.2.2 Objetivos del ensayo

Los ensayos de desgaste tienen por objetivo calificar los recubrimientos que se sintetizan en distintas condiciones de proceso, de manera de poder determinar las variables más importantes que influyen en la resistencia al desgaste. Para ello se ensaya en un equipo que reproduce parcialmente el movimiento del pivote de una prótesis de válvula cardíaca. El pivote implica una geometría de contacto de una lámina semicircular apoyada contra una cavidad hemisférica, estas dos piezas se mueven alternativamente. La simplificación principal para realizar los ensayos de desgaste son remplazar el movimiento rotatorio alternativo por un movimiento unidireccional, y las cavidades por probetas planas. Ambas simplificaciones se deben a la simplicidad de construcción del equipo de movimiento rotatorio unidireccional y a la dificultad de depositar el recubrimiento en una cavidad hemisférica.

Los resultados de los ensayos de desgaste son de carácter cualitativo tienen por objetivo producir escaras sobre los recubrimientos en condiciones controladas (carga, velocidad, tiempos de ensayo, lubricación). Las escaras son calificadas por observación al microscopio óptico, de manera de ubicar cada escara en una de las categorías cualitativas, las que se eligieron en función de experiencias previas en estos recubrimientos. Ésta escala está dividida en cuatro categorías que corresponden a recubrimientos muy desgastados (MD), desgastados (D), poco desgastados (PD) y no desgastados (ND), ver Figura 31.

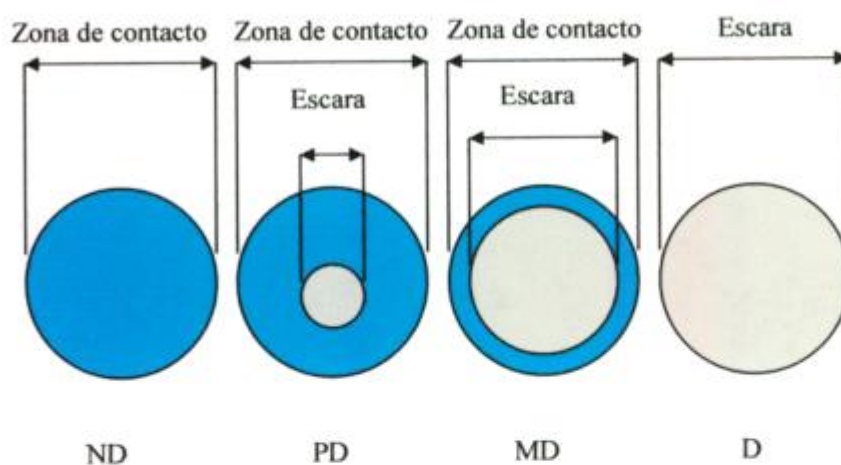


Figura 31. Esquema de clasificación de las escaras.

3.5.2.3 Condiciones de ensayo

Las condiciones de ensayos usadas son:

- La velocidad y radio de giro de la bolilla es de 7 rpm y de 0.5 mm.
- La carga aplicada 100 ± 10 gr.
- Tiempo de ensayo 5 minutos.
- Los ensayos se realizaron en condiciones lubricadas con etilenglicol, para disminuir el desgaste.
- La contraparte es una bolilla de vidrio borosilicato o acero al carbono de 6 mm de diámetro.

3.5.2.4 Procedimiento Experimental

Se realizan tres ensayos por probeta en su zona central. El procedimiento seguido para realizar cada ensayo se describe a continuación.

Primero se pule y limpia la contraparte, también se limpia la probeta a ensayar mediante ultrasonido. Luego se procede a ajustar la bolilla (contraparte) sobre el eje (ver detalle Figura 29), de manera que ésta quede firme y solo pueda moverse solidariamente al eje. Posteriormente se ajusta la probeta a ensayar en el porta muestras. Antes de empezar el ensayo se debe lubricar la bolilla con etilenglicol de manera que quede una gota. A continuación se enciende la balanza se acerca la probeta hasta la bolilla con el uso de tornillos macro y micrométrico, de ésta forma se realiza el contacto hasta la carga deseada. Se observa que la bolilla este cubierta en la zona de contacto por el lubricante, luego encendemos el equipo y controlamos la carga hasta que se estabilice (menos de 30 segundos). Paralelamente se controla el tiempo de ensayo; a los cinco minutos se detiene el giro del eje se separa la zona de contacto y se está en condiciones de observar la escara de desgaste, previamente se debe limpiar la probeta.

4 Resultados y Discusión

4.1 *Sustrato*

4.1.1 Técnica de pulido

El titanio y sus aleaciones son difíciles de pulir, por esto se probaron tres formas diferentes para evitar o reducir el empaste y así poder pulirlo correctamente, estas fueron descritas en la sección 3.1.4 página 35-36. A continuación se detallan los resultados obtenidos con cada técnica.

1. La técnica número 1 consiste en pulir mediante papeles abrasivos y realizar un decapado con ácido fluorhídrico entre cada papel. Ésta técnica tiene la dificultad de tratar rutinariamente con una solución concentrada en ácido fluorhídrico. Además es necesario encontrar previamente los tiempos adecuados para el decapado entre cada papel. También se intentó una variante de ésta técnica, realizando decapados solo entre los papeles de granulometría más fina. Ésta metodología no dio buenos resultados dado que el decapado es muy enérgico y difícil de controlar.
2. La técnica número 2 consiste en pulir con papeles abrasivos de malla 80 a 1500, luego se pule en paño con una mezcla de diamante de 1 micrón o 0,25 micrones y suspensión de alúmina de 0,05 micrones con H_2O_2 10 % en Volumen. Esta técnica se basa en realizar simultáneamente un pulido mecánico y químico en paño, para eliminar el empaste y dar una terminación superficial especular. Esta técnica dio buenos resultados en lo que se refiere a eliminar el empaste, pero tiene como inconveniente que demanda mucho tiempo, aproximadamente 5 horas por probeta.
3. La técnica número 3 consiste en pulir mediante papeles abrasivos de malla 80 a 1500, luego se pule en paño con diamante de 1 micrón y finalmente en otro paño con un mezcla de suspensión de sílice (Mastermet de Buehler) de 0,03 micrones con H_2O_2 de 20 % en Volumen. Esta técnica dio buenos resultados en lo que se refiere a eliminar el empaste, pero tiene el inconveniente que demanda mucho tiempo, aproximadamente 5 horas.

Debido a que con las dos últimas técnicas se logro obtener superficies especulares libre de empaste, se optó por ambas para pulir las probetas. Además, éstas técnicas no tienen los inconvenientes de tratar con ácido fluorhídrico y tampoco necesitan decapado alguno. En la Figura 32 a y b se muestran una probeta con empaste y otra pulida correctamente.

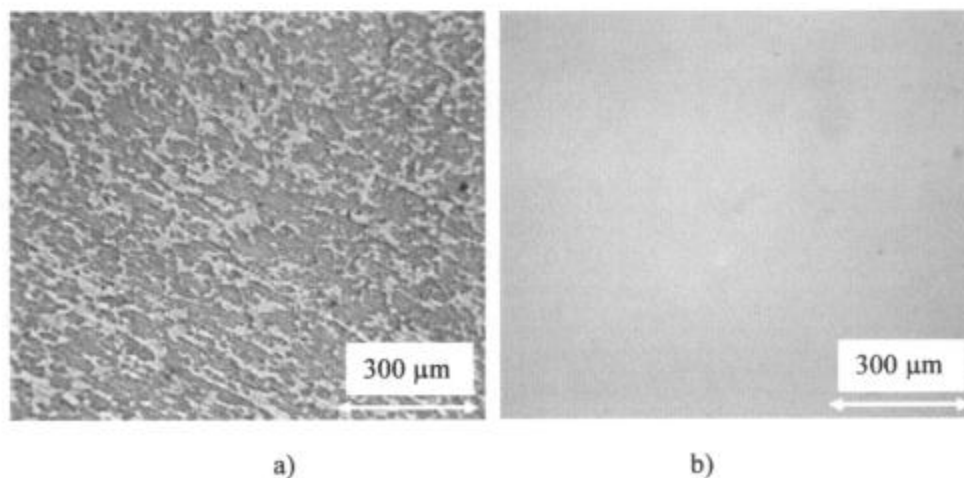


Figura 32. Superficie de la probeta, mostrando (a) empaste y (b) superficie especular.

En la Figura 32 se observa el empaste (zonas oscuras y claras), el cual es causado porque el material de la superficie se deforma plásticamente. El empaste hace que la superficie no sea regular, la superficie de la probeta también presenta diferente grado de deformación sobre los bordes. El uso de papel abrasivo nuevo disminuye el empaste pero no lo elimina, se logra disminuirlo considerablemente con pulido mecánico y químico.

4.1.2 Caracterización

Con el fin de observar la microestructura de la aleación de titanio se realizó el ataque metalográfico por inmersión en el reactivo Kroll durante un tiempo de 10 a 15 segundos. La microestructura revelada de la aleación se muestra en la Figura 33, la cual esta constituida mayoritariamente por fase α (regiones claras) y minoritariamente por la fase β , microconstituyente oscuro que se encuentra rodeado por la fase α .

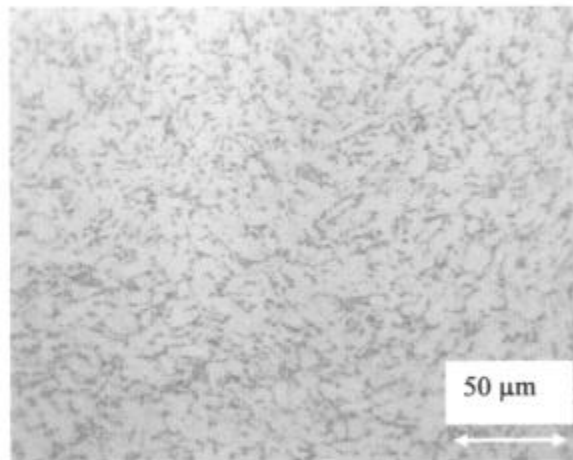


Figura 33. Se observan zonas claras (fase α) y zonas oscuras (fase β).

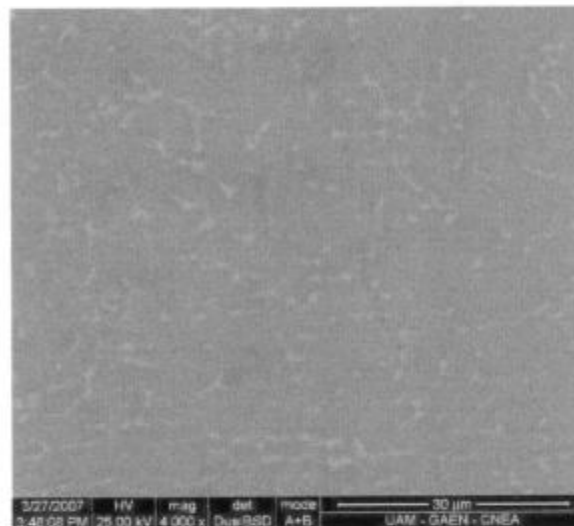


Figura 34. Micrografía electrónica de barrido donde se observan zonas oscuras de fase α y zonas claras de la fase β .

También se observaron las fases α y β en el MEB en modo de electrones retrodifundidos, ver Figura 34, estas se corresponden a las zonas oscuras y claras. Las observaciones concuerdan con las citadas por [43] y lo observado por ataque metalográfico.

4.1.3 Microdureza

En la tabla siguiente se muestran los valores de microdureza Vickers medidos sobre la aleación de titanio, estos valores se corresponden con los reportados en la literatura [5, 6].

Tabla 10. Valores de microdureza Vickers.

Dureza vickers	Valor medio
398.6	
373.7	
398.6	390.0
385.8	
393.4	

Los valores medidos serán utilizados posteriormente como referencia, para comparar el aumento de dureza que se produce como consecuencias del recubrimiento.

4.2 Recubrimientos

4.2.1.1 Formación de Fisuras durante las etapas de Secado y Tratamiento Térmico

De la inspección visual, usando lupa y microscopio óptico, se observaron las siguientes características superficiales del recubrimiento luego de las etapas de secado y de tratamiento térmico.

Suspensión 1

En las probetas recubiertas con la suspensión uno, se observaron fisuras en los bordes luego del secado cuando el tiempo de envejecimiento del sol es bajo, e igual a 15 días ver Figura 35 a. La formación de las fisuras puede ser debida a la acumulación de fluido (sol) en los bordes, durante el proceso de extracción de la probeta. Esta acumulación hace que el recubrimiento sea mayor en el borde y disminuya hacia el centro de la superficie, esta variación se observa como franjas de distintos colores. También se observó un incremento del número fisuras luego del tratamiento térmico, ver Figura 35 b.

Para comprobar la influencia del efecto de borde se recubrió la probeta 9S1 manteniéndola incluida en resina acrílica, de manera que la superficie a recubrir se amplió y los bordes de la superficie se desplazaron desde la probeta de titanio a los bordes de la resina. Como resultado se disminuyeron las franjas de colores en los bordes y el número de fisuras, Figura 36 b. También, se logró evitar la formación de fisuras en los bordes al recubrir con tiempos de envejecimiento mayores, realizados en las probetas 16S1, 17S1, 18S1 (Figura 36 a) y 19S1. La disminución de la formación de fisuras a tiempos de envejecimientos mayores podría deberse a que se deposita mayor cantidad de material y se dispone de mayor tiempo para escurrir, dado que el secado es más prolongado. De ésta forma quedaría menos material

en los bordes, por lo tanto, la formación de fisuras se debería a un problema de secado muy rápido.

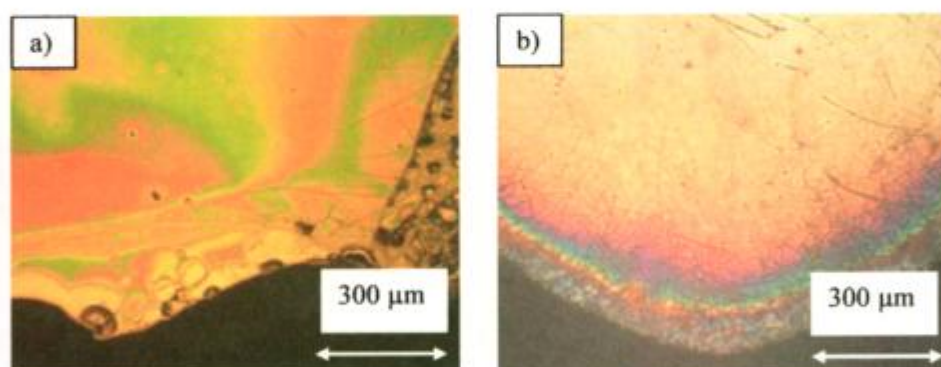


Figura 35. Efectos de bordes en las probetas depositadas. a) Fisuras formadas durante el secado (probeta 8Ss1); b) Fisuras del tratamiento térmico (probeta 10S1).

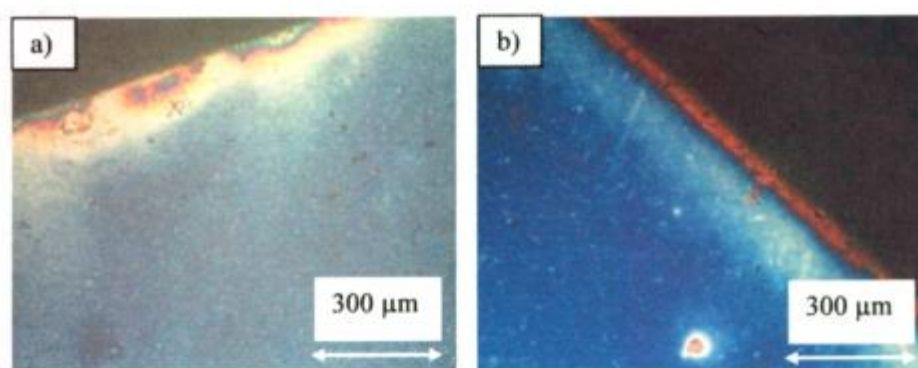


Figura 36. Reducción del efecto de borde a) sin fisuras (probeta 9S1), b) disminución de franjas de colores y fisuras (probeta 18S1).

Suspensión 2

Para la suspensión dos se obtuvieron recubrimientos sin fisuras luego del secado, estos se hicieron con un sol de bajo tiempo de envejecimiento de 1 y 2 días. Luego se realizaron tratamientos TT1 (a 650°C), la inspección de estas probetas mostró, a simple vista y al microscopio, grandes diferencias con respecto a probetas con los demás tratamientos térmicos, estas se pueden observar en la Figura 37 y 44. Las diferencias observadas a simple vista son que los óxidos depositados por sol-gel presentan colores característicos, mientras que con el tratamiento térmico TT1 la probeta toma un color gris típico de la oxidación térmica. Además, la observación al microscopio óptico muestra un revelado térmico del sustrato, para

las probetas con tratamientos térmicos TT1. Lo que probablemente sucede es que, el sustrato se oxide térmicamente de manera distinta para cada fase, produciendo un revelado térmico del sustrato. Entonces, para un tratamiento térmico de 650°C se obtendría una mezcla de óxido térmico y el depositado por sol-gel *dip-coating*.

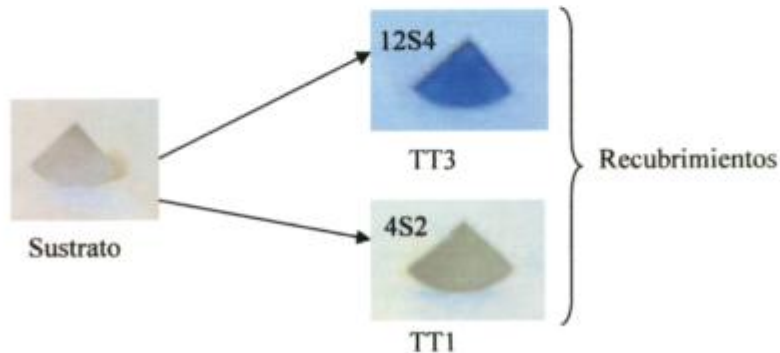


Figura 37. Se muestra el sustrato y recubrimientos post tratamiento térmico TT1 y TT3.

Suspensión 3

En los recubrimientos hechos con la suspensión tres, se obtuvieron probetas: sin fisuras, con fisuras en los bordes o en toda la probeta. Las condiciones en las cuales se presentaron estos casos se muestran en la Figura 38 como función de las velocidades de extracción y el tiempo de envejecimiento de la suspensión. En dicha figura, se puede observar que se llega a un punto donde las condiciones en las que se recubre son críticas, cuando en el recubrimiento aparecen fisuras. Las fisuras primero aparecen en los bordes de las probetas luego del tratamiento térmico, posteriormente, luego del secado también en los bordes y por último en toda la superficie de las probetas post secado, ver Figura 39.

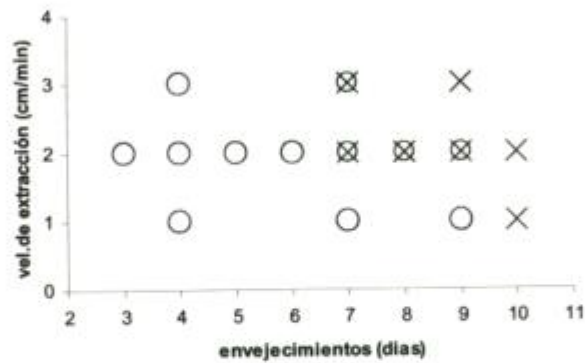


Figura 38. Condiciones en las que se recubrieron, los círculos indican que no se produjeron fisuras, los círculos con cruz indican fisuras en los bordes y la cruz indica fisuras en toda la probeta.

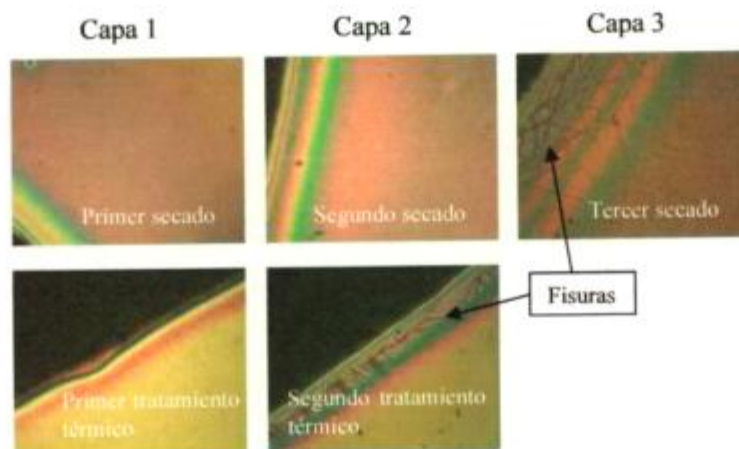


Figura 39. Micrografía óptica de la probeta 14S3, se observan fisuras después del segundo tratamiento térmico.

También, se pudo observar que las fisuras se presentan, en principio, asociadas a defectos (poros, partículas) que se presentan sobre la superficie del sustrato recubierto, ver Figura 40.

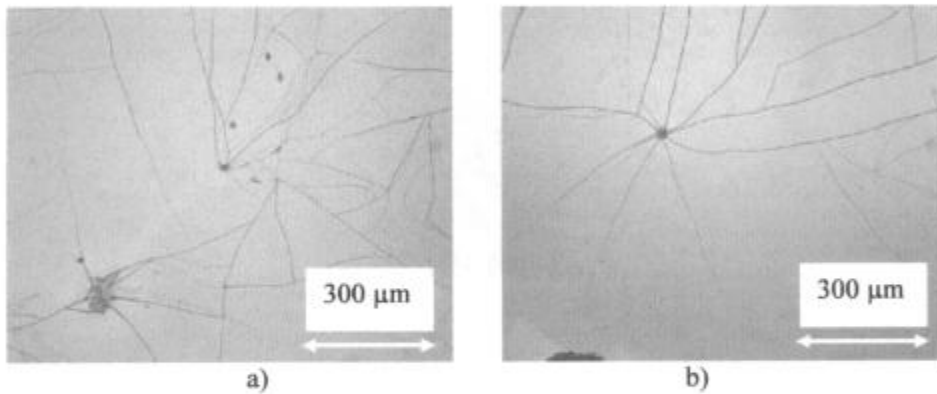


Figura 40. Micrografía óptica de la probeta 20S3 a) y b) fisuras asociadas a defectos en el recubrimiento.

Suspensión 4

Todas las muestras recubiertas con esta suspensión no presentaron fisuras, debido a que se recubrieron a bajos tiempos de envejecimiento y no se llegó a alcanzar el espesor crítico. Esto fue posible usando todo lo aprendido de las anteriores suspensiones.

4.3 Caracterización de las fases presentes

Las probetas recubiertas se caracterizaron por difracción de rayos X de incidencia rasante para determinar las estructuras cristalinas del óxido de titanio que se obtuvieron con los diferentes tratamientos térmicos, las probetas caracterizadas se indican en la Tabla 11.

Tabla 11. Probetas caracterizadas y tratamientos térmicos correspondientes.

Probeta	Capas	Tratamiento térmico	Temperatura TT
3S1	1	RyS*-TT2	600°C
4S1	1	RyS-TT2	600°C
7S1	1	RyS-TT2	600°C
8S1	3	RyS-RyS-RyS-TT2	600°C
1S2	1	RyS-TT1	650°C
2S2	3	RyS-TT1-T RyS-T1- RyS-TT1	650°C
6S3	1	RyS-TT3	500°C

*RyS: Recubrimiento y secado

El óxido de titanio presenta distintas variedades, como se mencionó anteriormente, y las transformaciones que se producen durante el tratamiento térmico siguen el siguiente orden: amorfo, anatasa y rutilo. Esto se puede observar en la Figura 41 en los tres

difractogramas obtenidos de las probetas 6S3, 3S1 y 1S2; las cuales recibieron tres tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, como se indica en la Tabla 11. En los espectros se pueden observar las fases presentes, tanto del sustrato (titanio) como del recubrimiento (anatasa, rutilo). En la Figura 41, podemos observar, a ángulos menores a 30 grados, los picos correspondientes a la anatasa y al rutilo, para la probeta 6S3 observamos un pico pequeño, a 25,3 grados, que corresponde a la fase anatasa, la probeta 3S1 tiene dos picos uno de anatasa (25,3 grados) y otro de rutilo, a 27,4 grados. Por las intensidades similares de los picos de anatasa y rutilo en la probeta 3S1 es de esperar que las proporciones relativas sean similares, mientras que en el espectro de la probeta 1S2 se tienen dos picos en la misma posición anterior, pero el pico de rutilo es más intenso indicando que existe mayor proporción de esa fase frente a la fase anatasa. Los resultados mencionados están de acuerdo con lo indicado por Velten y col. [19], ver Figura 13, quienes encuentran mezclas de anatasa y rutilo. A bajas temperaturas ésta mezcla es rica en anatasa mientras que para altas temperaturas la mezcla es rica en rutilo, que es la fase estable.

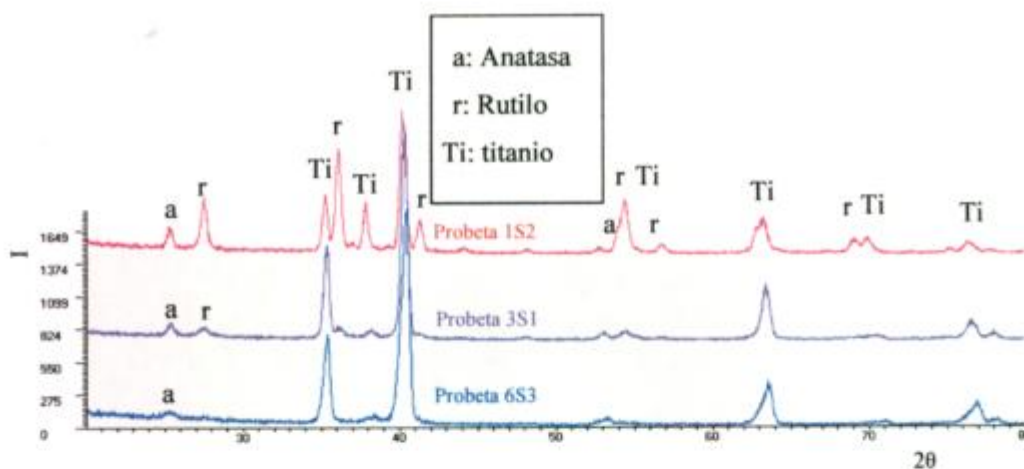


Figura 41. Diagramas de difracción de rayos X de las probetas 6S3 (500°C), 3S1 (600°C) y 1S2 (650°C).

Cabe mencionar que la superficie recubierta de la probeta 1S2 presenta una morfología en la cual se revelan las fases del sustrato, lo cual indicaría que se oxidó térmicamente. Entonces, el recubrimiento sería una mezcla de óxidos provenientes del proceso sol-gel y de la oxidación térmica.

En la Figura 42 podemos observar los espectros de las probetas 1S2 y 2S2, éstas

probetas se diferencian entre si en que la 1S2 tiene una capa con un tratamiento térmico TT1, mientras que la 2S2 tiene tres capas y luego de cada depósito se le realizó un ciclo térmico TT1. Por lo tanto, el tiempo al que fue sometida la probeta 2S2 a alta temperatura es tres veces mayor que la probeta 1S2, también es mayor la cantidad de óxido depositado por sol-gel. Entonces en la probeta 2S2 la transformación de anatasa a rutilo se ve favorecida por el mayor tiempo de tratamiento térmico. En la Figura 42 se observa el diagrama de difracción de la probeta 2S2, donde se tiene solo el pico correspondiente al rutilo, mientras que en el diagrama de la probeta 1S1 se tiene picos de anatasa y rutilo.

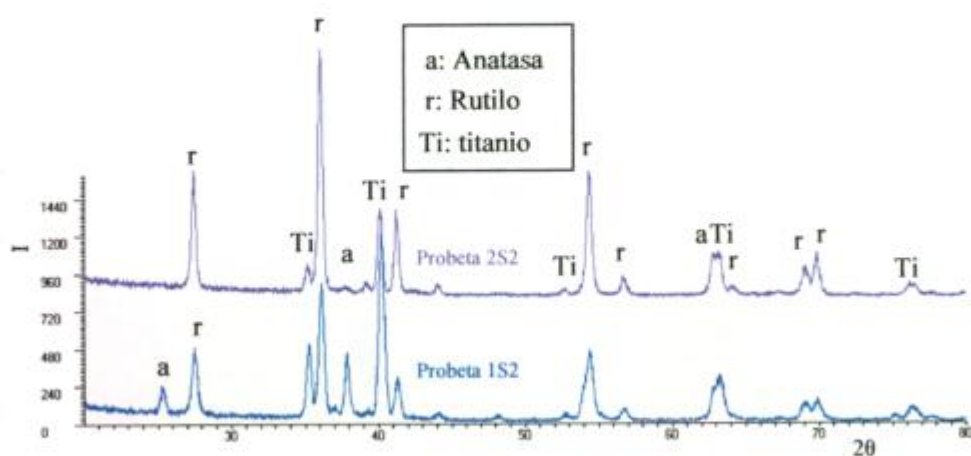


Figura 42. Diagramas de difracción de rayos X de las probetas 1S2 (monocapa, 650°C) y 2S2 (tricapa, 650°C).

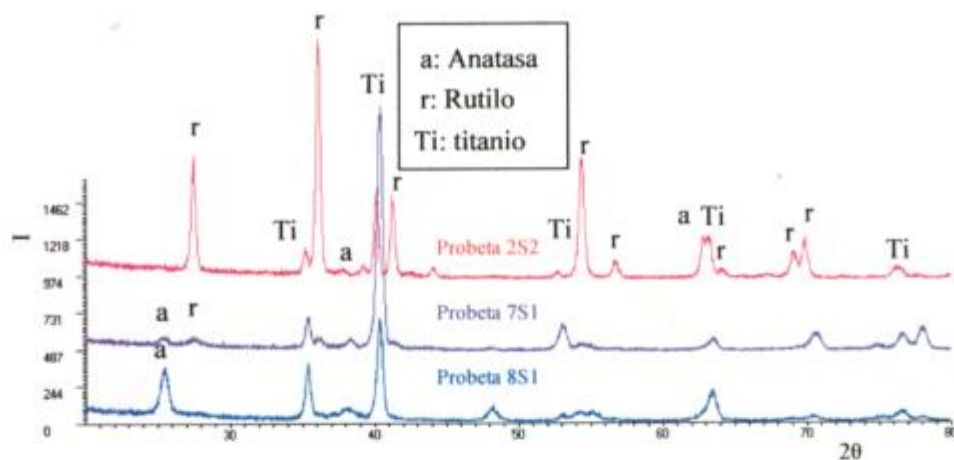


Figura 43. Diagramas de difracción de rayos X de las probetas 1S2 (tricapa, 650°C), 7S1 (monocapa, 600°C) y 8S1 (tricapa, 600°C).

En la Figura 43 podemos observar el diagrama de difracción de la probeta 7S1 (monocapa, 600°C) en el cual se tiene solamente anatasa, mientras que en la 8S1 (tricapa, 600°C) aparecen los picos de anatasa y rutilo, las dos probetas tienen el mismo tratamiento térmico, la diferencia entre ellas es la cantidad de capas depositadas. Es probable que una mayor cantidad de óxido depositado por sol-gel haga que la transformación de anatasa a rutilo sea más lenta. En la misma figura se observa el diagrama de difracción de la probeta 1S2, el

cual ya se había presentado anteriormente, y presenta solo el pico de rutilo, esto es comprensible si se considera que esta muestra tiene más tiempo de tratamiento térmico a una mayor temperatura.

4.4 Colores y Morfologías de los recubrimientos

Luego del escurrimiento y el secado las probetas van tomando distintos colores a medida que el espesor disminuye por la eliminación del solvente. Finalmente se llega a un punto donde las probetas toman un tono de color uniforme en toda la superficie central. Este color depende del tiempo de envejecimiento y de la velocidad de extracción. Se sabe que los colores de las muestras se deben al fenómeno de interferencia en películas delgadas, donde la longitud de onda del color esta relacionada con el espesor.

Experimentalmente se observó que durante el tratamiento térmico se produjo un cambio en la morfología y la coloración, ver Figura 44, estos resultados fueron observados en todas las probetas. El cambio en la coloración se debería a una contracción del recubrimiento por el sinterizado, mientras que el cambio morfológico podría estar relacionado con la oxidación térmica del sustrato.

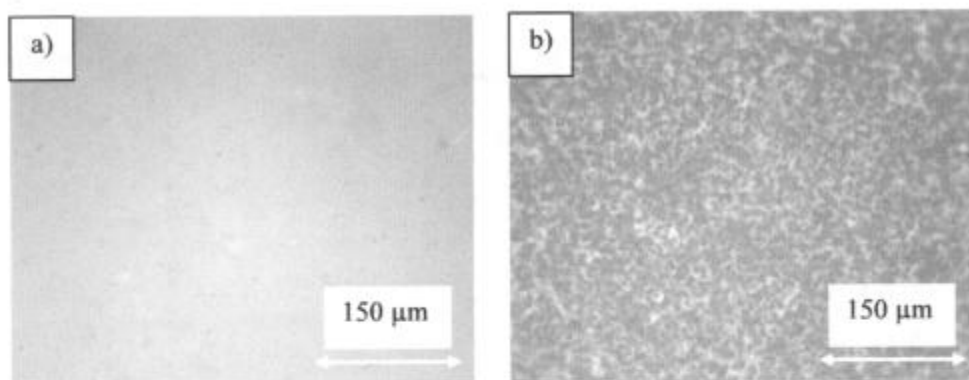


Figura 44. Micrografía óptica de la morfología a) antes y b) después del tratamiento térmico, Probeta 8S3.

En la Figura 45 se muestran los colores, observados al microscopio óptico con iluminación incandescente, de probetas monocapas depositadas usando la suspensión 3. Los colores fueron ordenados en función de la velocidad de extracción y tiempo de envejecimiento de la suspensión, estos dos parámetros influyen directamente en el espesor de recubrimiento, como ya se mencionó en la sección 2.2.3.1. En la Figura 45 la velocidad de extracción varía según la columna, aumentando hacia la derecha, mientras que el tiempo de

envejecimiento cambia en cada fila y aumenta hacia abajo.

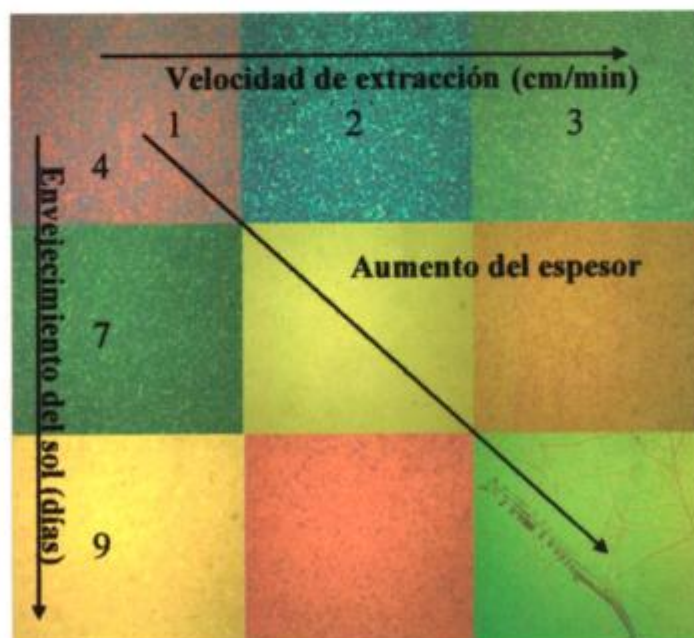


Figura 45. Colores en probetas monocapa, se mantiene constante en filas el tiempo de envejecimiento del sol y la velocidad de *dip-coating* en columnas.

Teniendo en cuenta los resultados mencionados en los párrafos anteriores y el trabajo de Velten y col. [19] en el cual se da una relación cuantitativa entre colores y los valores de espesor de recubrimientos de óxido de titanio, ver sección 2.2.2 página 12. Utilizando la información anterior se ordenaron las probetas en función del espesor, los colores siguen el orden mostrado en la Figura 46.

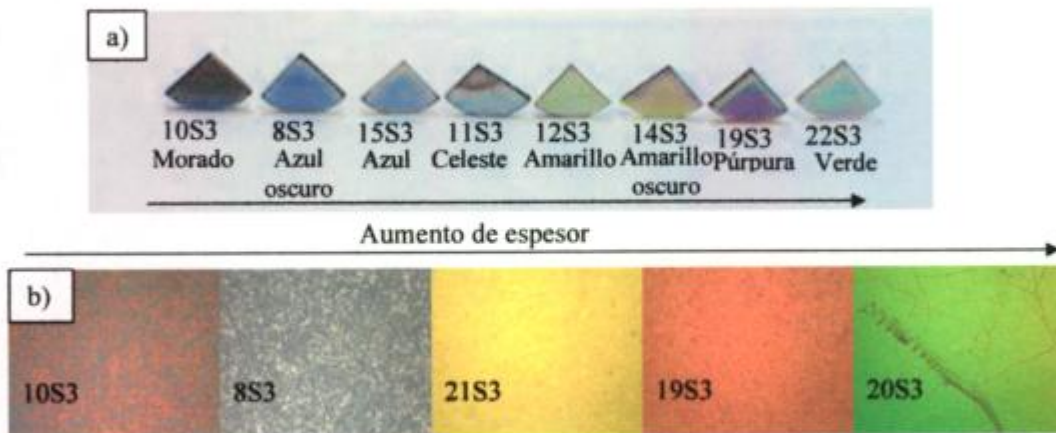


Figura 46. Colores ordenados según el espesor, se muestran a) foto de las probetas, b) micrografía óptica.

También se observó la morfología de los recubrimientos en función de los tratamientos térmicos, ésta presenta ciertas características que posiblemente se deban a la microestructura de la aleación de titanio. La morfología luego del tratamiento térmico es más marcada en probetas tratadas a altas temperaturas, en las cuales las fases del sustrato se presentan bien definidas. En la Figura 47 podemos observar dos probetas una tratada térmicamente a 500°C probeta 15S3 y la otra a 650°C probeta 1S2, en la última las fases están claramente definidas. Este cambio morfológico donde se reproduce claramente la distribución de las fases del sustrato probablemente se deba a que la alta temperatura, además de consolidar el óxido depositado también oxida al sustrato, ver la Figura 47 b y comparar con la superficie del titanio pulido (9 ver Figura 32).

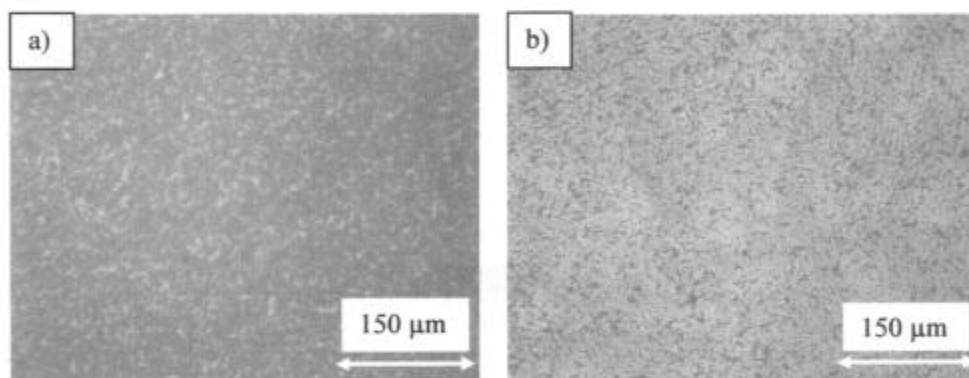


Figura 47. Micrografías ópticas de las probetas a) 15S3 (500°C) no se distinguen las fases y b) 1S2 (650°C) se definen las fases.

4.4.1 Inspección al microscopio electrónico de barrido

Para observar la morfología de los recubrimientos a altas magnificaciones se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB). En la probeta 10S1 se observaron nanofisuras (Figura 48), éstas pueden ser debidas a contracciones durante el enfriamiento de la probeta desde 600°C (TT2) hasta temperatura ambiente.

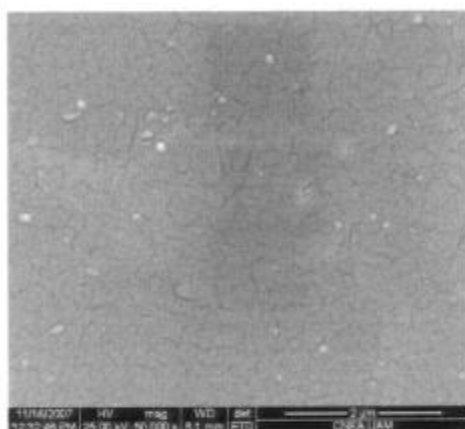


Figura 48. Nanofisuras sobre el recubrimiento (Probeta 10S1).

También se observan en el MEB las fases del sustrato cuando tenemos espesores reducidos como los de la probeta 10S1, ver Figura 49, donde se puede ver que en modo de electrones retrodifundidos se distinguen las fases del sustrato, mientras que en el modo de electrones secundarios no se observaron.

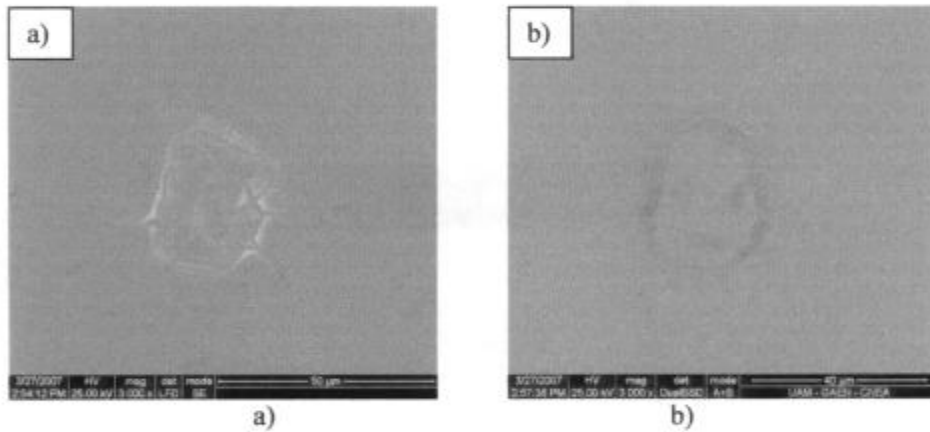


Figura 49. Probeta 10S1 modo de electrones a) Secundarios no se diferencian las fases b) retrodifundidos se distinguen las fases.

En las observaciones de las probetas 2S4, 3S4 y 5S4 no se encontraron fisuras, tampoco rugosidad, el recubrimiento es compacto y no se llegan a distinguir las fases del sustrato en modo de electrones retrodifundidos, ver Figura 50 y 51. Estas probetas tienen recubrimientos tricapas, probablemente la profundidad de interacción que generan los electrones retrodifundidos del sustrato se absorban en el recubrimiento y no salgan del material, razón por la cual no se distinguen las fases.

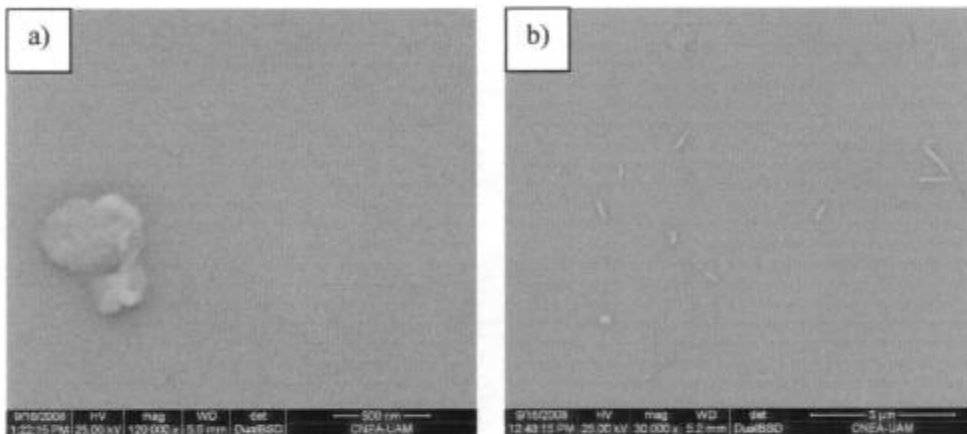


Figura 50. Micrografías tomadas en el MEB de las probetas a) 2S4 y b) 3S4, recubrimiento compacto y liso.

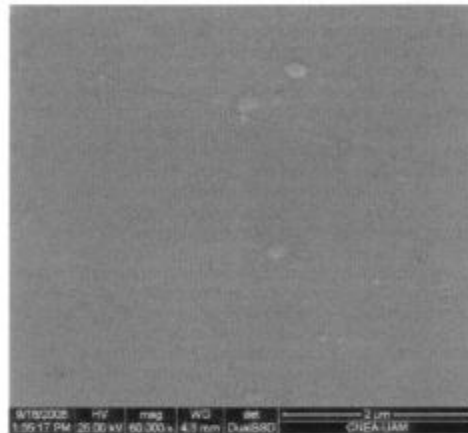


Figura 51. Micrografías tomadas en el MEB de la probeta 5S4, recubrimiento compacto y liso.

Mientras que, en probetas monocapa de espesores bajos como la 7S4 se distinguen las fases en retrodifundidos (Figura 52 a y b), en ésta probeta también se observaron las fases en modo de electrones secundario (Figura 52 c) y rugosidad. Sabiendo que en electrones secundarios se observan con más detalles las superficies con relieve, se puede explicar la Figura 52 c, considerando que la misma se haya oxidado térmicamente durante el tratamiento térmico, razón que explicaría la rugosidad y la observación de la fase beta en el modo de electrones secundarios.

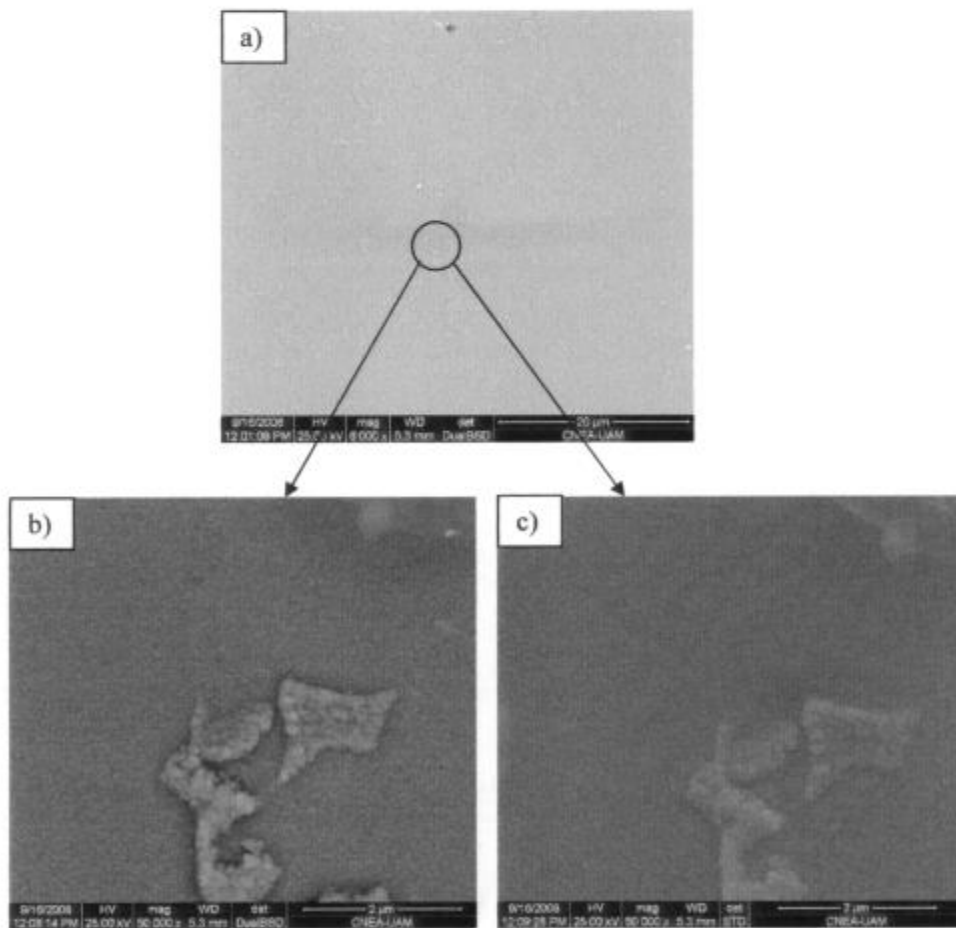


Figura 52. Micrografías tomadas en el MEB de la probeta 7S4 que tiene bajo espesor de recubrimiento se distinguen: en modo retrodifundidos a) fases alfa y beta, b) rugosidad y fase beta, y secundarios c) rugosidad y fase beta.

4.5 Ensayos Mecánicos sobre los recubrimientos

4.5.1 Microdureza

Los resultados de las mediciones se muestran en la Tabla 12 en ésta se pueden observar la diferencia entre los valores de microdureza medidos para el sustrato (Ti 6Al 4V), recubrimientos de mono y tricapas. La dureza aumento al incrementar el número de capas, esto se muestra en la Tabla 12. El aumento de dureza puede ser debido al recubrimiento, y al endurecimiento del sustrato por la incorporación de oxígeno en la aleación de titanio durante el tratamiento térmico.

Tabla 12. Valores de microdureza Vickers del sustrato y probetas recubiertas.

Material	Ti 6Al 4V					1 Capa *			3 Capas **		
H _v	399	374	399	386	393	412	441	386	441	457	473
H _{v(medio)}	390					413			457		

* Probeta 10S1; ** Probeta 13S1

4.5.2 Adherencia

Los ensayos de adherencia se realizaron sobre recubrimiento sintetizados a partir de las suspensiones 1, 3 y 4. A continuación se exponen los resultados de adherencia sobre probetas recubiertas, estos han sido separados por suspensión.

Ensayos a probetas recubiertas con la suspensión 4

Se utilizó la probeta 3S4 para determinar las condiciones de ensayos más adecuadas para medir la carga crítica de rotura del recubrimiento. Para ello, se le realizaron dos rayas a una tasa de carga de 2N/mm desde 0 a 10N. En la Figura 53 se observan las rayas, en éstas aumenta la deformación plástica de izquierda a derecha, sentido de incremento de la carga. También se produce la formación de fisuras sobre el recubrimiento (fallas cohesivas), al final de las rayas se observan mayor cantidad de fisuras, pero no se produce el desprendimiento de recubrimiento.

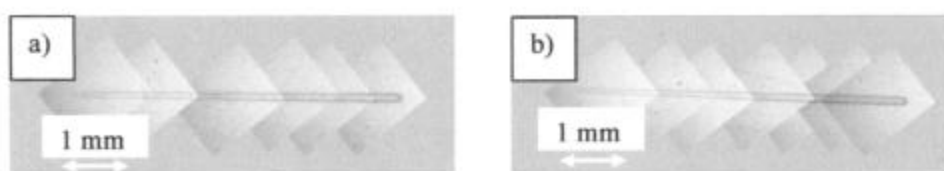


Figura 53. Probeta 3S4 a) y b) en las dos rayas no se observa desprendimiento de recubrimiento.

Por lo mencionado anteriormente, se decidió imponer condiciones de ensayos más severas, para ello se hicieron dos rayas. En una de las rayas se aumentó la carga final a 20N y en la otra además de incrementar el máximo de carga a 20 N se aumento la tasa de carga a 4N/mm. Estos ensayos se muestran en la Figura 54 donde se observa que para el primero las condiciones no son suficientes para producir el desprendimiento del recubrimiento, mientras, que en el segundo se produjo el desprendimiento, por esta razón se seleccionó la segunda condición de ensayo para las demás probetas recubiertas con esta suspensión.

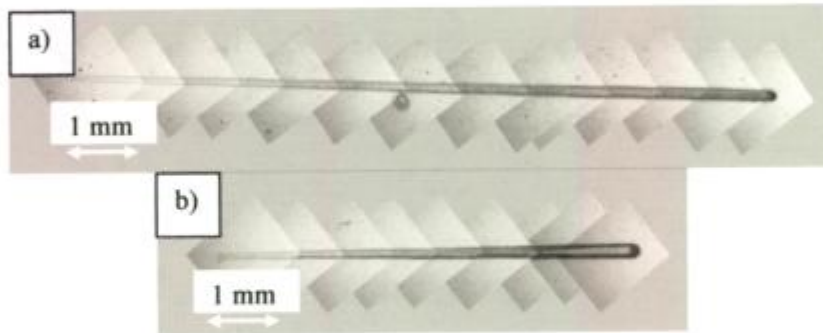


Figura 54. Probeta 3S4 a) no se produce desprendimiento de recubrimiento, b) se produce desprendimiento al final de la raya

Rayas en condiciones de: 4 N/mm y carga máxima de 20 N

De la observación de las rayas, se identificaron tres zonas diferentes: una donde recubrimiento y sustrato se deforman juntos (sin falla), otra donde el recubrimiento empieza a fallar (falla parcial) y la última donde no se observa recubrimiento (falla total), a modo de ejemplo se indican estas tres zonas en la Figura 55.

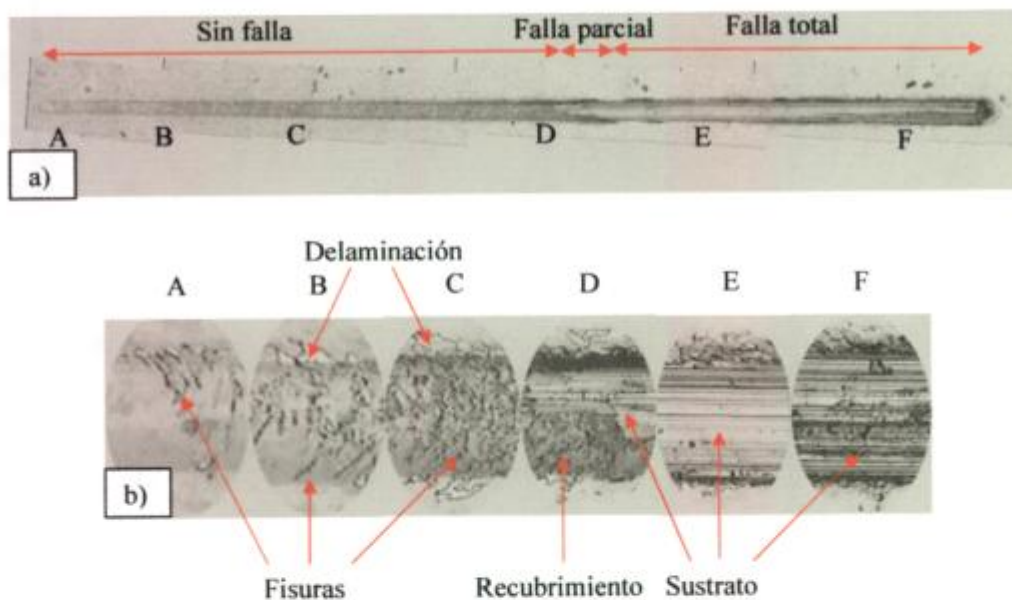


Figura 55. Micrografías ópticas, en a) se muestra una de las rayas hechas sobre la probeta 2S4 y en b) se indican distintas zonas con sus características.

Los defectos que se forman sobre la raya se indican en las distintas zonas de la Figura

55. Al principio el recubrimiento se deforma junto al sustrato, posteriormente empiezan a producirse fisuras en el recubrimiento dentro del surco (falla cohesiva) y sobre las paredes, se puede observar esto en la zona A de la Figura 55. Luego se empieza a producir delaminación sobre las paredes y aumenta la cantidad de fisuras dentro del surco (zona B y C). Finalmente el recubrimiento empieza a desprenderse (falla adhesiva) en zonas puntuales y a continuación lo hace de manera continua hasta abarcar todo el surco (zona D), donde aparece el sustrato con rayas de abrasión hasta el final, Zona E y F.

Para cuantificar los ensayos de adherencia y determinar una carga crítica, se define su valor como la carga aplicada al momento en que empieza a producirse el desprendimiento continuo de recubrimiento, zona D Figura 55.

Los valores de carga crítica determinados en los distintos ensayos de *scratch test* se presentan en las Tabla 13 y 13. En éstas tablas se puede observar que las probetas 5S4 y 10S4 no fallaron en el ensayo, por lo tanto, se indicó el valor de carga crítica como mayor a 20 N, en el caso de probetas donde el recubrimiento falla desde el inicio del ensayo, se indicó con el valor 0. Por último, se indicó con "A" las probetas que presentan un comportamiento anómalo; en éstas no se puede determinar un valor de carga crítica debido a que el recubrimiento se desprende y después vuelve a aparecer.

Tabla 13. Valores de carga crítica para probetas monocapa.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
7S4	2	Azul	6	A	RyS-TT2
8S4	2	Azul	0	0	RyS-TT3
9S4	3	Celeste	A	0	RyS-TT3
10S4	1	Morado	>20	>20	RyS-TT3
11S4	2	Azul	9	0	RyS-TT4

Entre las probetas monocapa la que presentó el mejor comportamiento fue la 10S4 (ver Tabla 13) en la cual no se desprendió el recubrimiento, por esta razón se indicó como valor de carga crítica mayor a 20 N. Esta probeta se diferencia de las demás en que fue recubierta a la velocidad de extracción más lenta (1 cm/min), por lo tanto, posee un menor espesor de recubrimiento que se corresponde con el color púrpura. Las probetas 8S4 y 9S4 fueron recubiertas con velocidades de extracción de 2 y 3 cm/min, en éstas la falla se produce al inicio o presentan comportamiento anómalo. La carga críticas en las probetas 7S4 y 11S4

son mayores que en la probeta 9S4, pero presentan variabilidad en la misma probeta, ya que los valores de carga crítica en las dos rayas no fueron similares.

Para analizar estos resultados debemos considerar que el ciclo térmico de la probeta 7S4 se corresponde con una exposición a mayor temperatura que las demás probetas. Mientras que en las probeta 9S4 y 8S4 el tratamiento térmico (TT3) es a menor temperatura que para la probeta 7S4. La diferencia en tratamientos térmicos producirá mayor cantidad de rutilo en la probeta 7S4, comparándola con la 9S4 y 8S4. En la probeta 11S4 el tratamiento térmico implica un mayor tiempo de exposición a altas temperaturas, esto afectaría el sinterizado y la cristalización. En la probeta 10S4 la cantidad de material depositado es menor que en las demás probetas. La diferencia de comportamiento de la probeta 10S4 podría ser debida a la capacidad del recubrimiento de acomodarse a la deformación del sustrato, dada por el bajo espesor. La adherencia también podría deberse a la formación de una interfaz difusa entre el recubrimiento y el sustrato.

Tabla 14. Probetas tricapas.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
1S4	2	Azul	0	0	RyS-TT5 RyS-TT3
2S4	2	Amarillo	11	8	RyS-TT5-RyS-TT5-RyS-TT3
3S4	2	Amarillo	15	-	RyS-RyS-RyS-TT3
4S4	2	Azul	0	0	RyS-TT3-RyS-TT3
5S4	2	Amarillo	>20	>20	RyS-TT3-RyS-TT3-RyS-TT3
6S4	2	Azul	0	A	RyS-RyS-TT3

Para depositar las probetas bicapas y tricapas se utilizó la velocidad de extracción de 2 cm/min y los tratamientos térmicos que se indica en la Tabla 14.

En general las probetas tricapas presentaron mejor adherencia que las bicapas, en estas últimas no se pudieron observar diferencias. Las probetas bicapa 1S4, 4S4 y 6S4 fallaron desde el inicio por estas razones no se pudieron obtener cargas críticas. Mientras que el valor de la carga crítica en tricapas sigue el siguiente orden 5S4>3S4>2S4, donde la probeta de mayor resistencia se corresponde con la que tuvo exposición a la mayor temperatura y tiempo.

Probetas recubiertas con la suspensión 1

Los resultados de las probetas monocapa recubiertas con esta suspensión se muestran

en la Tabla 15, en esta podemos ver que la probeta de mayor valor de carga crítica es la 7S1 por encima de 20 N, mientras que los valores para las demás probetas están entre 5 y 7,5 N. La principal diferencia entre la probeta 7S1 y las demás es el tiempo de envejecimiento del sol al ser recubiertas. La probeta 7S1 fue recubierta con un sol con 15 días de envejecimiento y las demás probetas fueron recubiertas con un sol de 1 mes de envejecimiento.

Tabla 15. Valores de carga crítica de probetas monocapa de la suspensión 1.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
7S1	2	Celeste	>20	>20	RyS-TT2
9S1	2	Azul	0	7	RyS-TT2
10S1	2	Celeste	0	5	RyS-TT2
12S1	2	Azul	5	7,5	RyS-TT2

Para probetas tricapas los resultados de los ensayos se indican en la Tabla 16 donde podemos ver que la probeta que presentó la mejor resistencia fue la probeta 8S1. Las demás probetas rompieron desde el inicio o presentan comportamiento anómalo, las diferencias entre éstas es el tiempo de envejecimiento y el ciclo térmico.

Tabla 16. Valores de carga crítica de probetas tricapa de la suspensión 1.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
8S1	2	Púrpura	>20	>20	RyS-RyS-RyS-TT2
11S1	2	Púrpura	A	0	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2
13S1	2	Púrpura	0	0	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2

Probetas recubiertas con la suspensión tres

Los ensayos realizados en las probetas monocapa se detallan en la Tabla 17, en ella se observa que se cuantificaron valores de la carga crítica solamente para la probeta 8S3. Las otras probetas dieron resultados anómalos o presentan falla desde la carga inicial, las diferencias entre estas probetas son el tiempo de envejecimiento del sol, con el siguiente orden 8S3<12S3<19S3 y la velocidad de extracción: en 8S3 es de 2 cm/min, en 10S3 de 1 cm/min y en 11S3 de 3 cm/min. Las condiciones de ensayo fueron muy exigentes para estos recubrimiento por este motivo todas fallaron al inicio del ensayo o a cargas muy bajas y no se

podieron obtener diferencias entre las probetas.

Tabla 17. Valores de carga crítica probetas monocapa suspensión tres.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
8S3	2	Azul	1,4	1,5	RyS-TT3
10S3	1	Azul	0	0	RyS-TT3
11S3	3	Celeste	0	0	RyS-TT3
12S3	2	Celeste	A	A	RyS-TT3
19S3	2	Púrpura	0	0	RyS-TT3

Se ensayaron una probeta bicapa y una tricapa, estas se realizaron con la misma velocidad de extracción y tiempos de envejecimiento que la probeta 8S3 (monocapa), los resultados muestran un incremento en la resistencia al aumentar el número de capas en el siguiente orden 8S3 (monocapa)<7S3 (bicapa)<9S3 (tricapa).

Tabla 18. Valores de carga crítica probetas bicapa y tricapa suspensión tres.

Probetas	Vel. de extracción (cm/min)	Colores	Carga Crítica (N)		Tratamiento térmico
			Raya 1	Raya 2	
7S3	2	Amarillo	2,7	4,4	RyS-TT3- RyS-TT3
9S3	2	Púrpura	>10	>10	RyS-TT3- RyS-TT3- RyS-TT3

Discusión sobre los ensayos de adherencia

Las probetas monocapa que presentaron mayor adherencia se corresponden con las que se recubrieron en condiciones de menor tiempo de envejecimiento del sol y velocidad de extracción. Por lo tanto, las monocapas más resistentes serían las de menor espesor de recubrimientos, colores púrpura a celeste.

Las probetas de tres capas más resistentes se corresponden con las de colores amarillo o púrpura, en estas se combinan el mayor espesor de recubrimiento y temperatura de tratamiento térmico. El tratamiento térmico es importante, esto se vio en las probetas tricapa (amarillas) donde se fabricaron las capas de tres formas diferentes, el resultado indica que se logra mayor resistencia con los tratamientos térmicos de mayor temperatura y tiempo.

Una explicación posible del fenómeno, es que con recubrimientos de espesores delgados, caso de monocapa, un solo tratamiento térmico sea suficiente para dar adherencia.

Mientras que para mayores espesores caso de tricapas se logra mejorar la adherencia con un mayor tiempo de tratamiento térmico.

La mejora en la adherencia con el tratamiento térmico podría deberse a la formación de una interfaz difusa entre el recubrimiento y el sustrato. También a una mejor compactación y sinterizado del recubrimiento o a la formación de mayor cantidad rutilo, fase más dura.

4.5.3 Desgaste

Como se mencionó en la sección 3.5.2 los ensayos de desgaste se utilizan para calificar la resistencia de los recubrimientos en forma relativa entre sí. Por lo tanto, se realiza en una primera etapa la puesta a punto de los materiales de la contraparte, condiciones de carga y lubricación para obtener resultados en tiempos cortos y adecuados al pequeño tamaño de las probetas.

En primer lugar se utilizó como contraparte una bolilla de acero, sin lubricación. La carga se fue reduciendo gradualmente de 500 a 100 g; la duración de los ensayos de 10 a 1 minuto. Se observó que las escaras de desgaste fueron más profundas que el recubrimiento. Por lo tanto, se decidió reducir los esfuerzos utilizando un lubricante, en este caso se seleccionó etilenglicol por ser de viscosidad y tensión superficial suficientes para mantenerse en la zona de contacto, sin escurrir sobre la probeta, y por ser de fácil disponibilidad y constante en calidad.

A continuación, se expondrán los resultados de los ensayos utilizando la contraparte de acero, con una carga de 100 g y etilenglicol como lubricante. Luego se expondrán los resultados obtenidos con la segunda contraparte utilizada, una bolilla de vidrio borosilicato bajo las mismas condiciones de ensayo.

Contraparte de acero

Los primeros ensayos se hicieron con la bolilla de acero, ésta en principio se pulió con papel abrasivo de malla 1500. En estas condiciones el desgaste de las probetas fue muy rápido. Debido a esto último se intentó mejorar el ensayo dando una mejor terminación superficial a la bolilla, para ello se la pulió con alúmina de 0,25 μm . Las escaras realizadas en estas nuevas condiciones desgastaron todos los recubrimientos mostrando una mayor severidad con surcos de abrasión más definidos (Figura 56). Estos últimos resultados motivaron realizar una caracterización detallada de la bolilla. Mediante la observación con lupa y microscopio se detectaron partículas sobresaliendo de la superficie de la bolilla.

Posteriormente se hizo el seccionamiento y pulido de la bolilla de acero con lo cual se observó una gran densidad de partículas (probablemente carburos) sobresaliendo de una matriz de acero lo cual está indicando la mayor dureza de las partículas respecto a la matriz, el ataque metalográfico reveló una zona superficial templada.

Dado los resultados mencionados y la caracterización hecha sobre la bolilla de acero, los primeros resultados podrían explicarse si se piensa que al pulir con alúmina el material que se abrasiona es principalmente la matriz de acero y no las partículas. Esto hace que las partículas queden sobresaliendo de la matriz de acero y se produce una mayor abrasión sobre los recubrimientos. Las diferencias entre estos dos comportamientos son muy marcadas como se puede observar en la Figura 56.

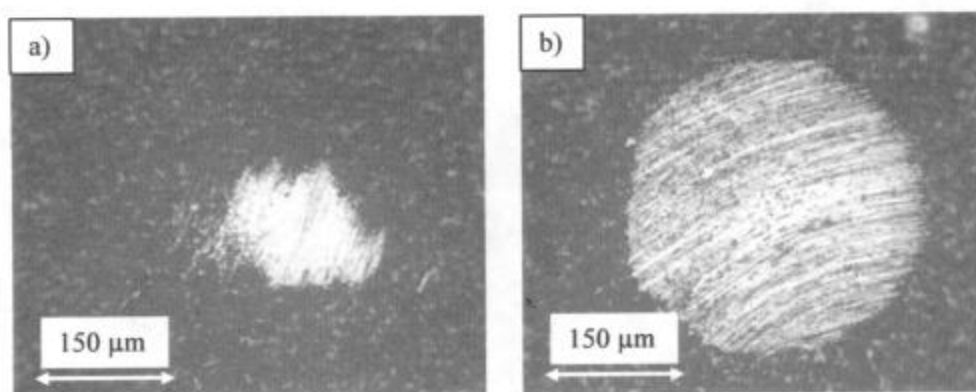


Figura 56. Probeta 10S3 escaras dejadas con la contraparte de acero pulida con a) Papel 1500 b) Alúmina de 0,05 µm.

Debido a que esta bolilla produce el desgaste de los recubrimientos de manera muy rápida se decidió no usar este tipo de bolilla para calificar al desgaste los recubrimientos.

Contraparte de vidrio

Como se mencionó en la sección 3.5 las escaras fueron clasificadas en 4 categorías, en la Figura 53 se pueden observar 4 escaras de ensayos de desgaste, cada una corresponde a una de las categorías propuestas para la clasificación, ver Figura 31.

Los resultados mostrados en las Figura 45 y 46 ponen en evidencia que existe una relación entre el color y el espesor del recubrimiento, esta relación es una herramienta que puede usarse en el análisis de las escaras de desgaste. Se debe tener en cuenta que el color observado depende de la naturaleza de la luz incidente, por eso se debe observar las probetas

siempre con la misma luz, En este trabajo se usó la luz del microscopio óptico. Se puede observar en la Figura 57 que el desgaste no es uniforme en toda la zona de contacto esto se identifico por el color no uniforme, éste es un resultado esperado dada la geometría de contacto planteada.

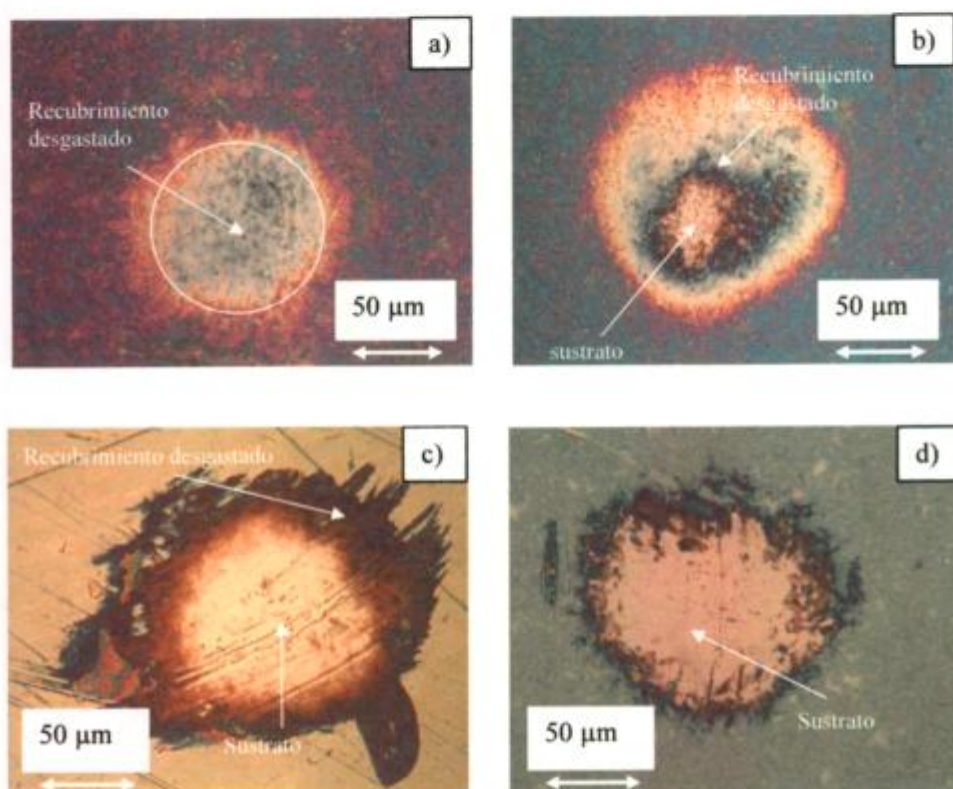


Figura 57. Clasificación de las escaras en las probetas a) 14S1 (ND), b) 11S1 (PD), c) 12S3(MD), d) 16S1 (D), tiempo de ensayo 5 minutos.

Para estudiar la influencia de las variables de proceso en la resistencia al desgaste, se fabricaron diversas probetas en distintas condiciones de proceso. En la Tabla 19 se indican las distintas condiciones de proceso en que se hicieron las probetas monocapa para estudiar el comportamiento al desgaste. En la misma tabla también se muestra los resultados de los ensayos de desgaste, se observa que las probetas con colores por debajo del celeste no resisten la condiciones de ensayo; mientras que para colores por arriba del amarillo empieza a observarse mayor resistencia; esto se explicaría debido al aumento del espesor del recubrimiento. Para espesores bajos color azul y celeste no se observan diferencias en resistencia al desgaste, dando el mismo resultado al modificar el tratamiento térmico de 500 o

600°C, a pesar de que los espectros de difracción muestran mayor proporción de fase rutilo a 600°C (fase más dura), probablemente estas condiciones de ensayos sean muy exigentes para poder diferenciar el cambio de resistencia.

La mayor resistencia se obtiene a mayores espesores, en las probetas de color verde-púrpura (19S3) y verde rosa (20S3) en las cuales las escaras no llegaron al sustrato, pero en estas probetas se observan fisuras sobre el recubrimiento.

Tabla 19. Resultados de desgaste en probetas monocapa.

Tiempo de ensayo	5 min.	Carga	100 gr.	
Probeta	Vel. de extracción (cm/min)	Tratamiento Térmico	Colores	Escaras**
4S1	2	RyS*-TT2	Celeste	D
12S1	2	RyS-TT2	Azul	D
16S1	2	RyS-TT2	Celeste	D
8S3	2	RyS-TT3	Azul	PD
11S3	3	RyS-TT3	Celeste	D
12S3	2	RyS-TT3	Celeste	MD
15S3	1	RyS-TT3	Celeste	D
16S3	3	RyS-TT3	Amarillo	MD
19S3	2	RyS-TT3	púrpura	ND
20S3	3	RyS-TT3	púrpura	ND
7S4	2	RyS-TT2	Azul	D
8S4	2	RyS-TT3	Azul	D
9S4	3	RyS-TT3	Celeste	D
10S4	1	RyS-TT3	Morado	D

*RyS: Recubrimiento y secado.

**Escaras clasificadas según: ND no desgastado, PD poco desgastado, MD muy desgastado y D desgastado.

Podemos llegar a un mismo espesor de recubrimiento usando monocapa o multicapas, es interesante analizar la mejor manera de hacerlo. En el primer caso se debe tener en cuenta que a espesores cercanos al verde se producen fisuras en la monocapa, siendo esto una limitación, por eso es de interés fabricar recubrimientos multicapas. También se estudió la manera más conveniente de sintetizar los recubrimientos multicapas más resistentes al desgaste, para ello se planteó hacerlas de tres formas distintas: con tratamientos térmicos entre capas (el mismo que el caso de monocapa), tratamientos térmicos intermedios a 200°C y con secados intermedios entre cada capa. La diferencia entre estos tres tipos de recubrimientos multicapas serán las historias térmicas del recubrimiento, como las proporciones de fases presentes.

En la Tabla 20 se muestran las características y los resultados de los ensayos de

desgaste para probetas de dos y tres capas. Estos resultados muestran que la mejor resistencia se obtiene haciendo multicapas con tratamientos térmicos entre cada capa. Probablemente, en caso de multicapas lo que mejora el comportamiento al desgaste es el mayor espesor y la mayor proporción de fase rutilo, la cual aumenta con el tiempo y temperatura del tratamiento térmico.

Con esta información se puede plantear que las mejores condiciones del proceso sol gel para recubrir el material de la prótesis de válvula cardíaca será un recubrimiento multicapa, con soles de tiempo de envejecimiento bajo y a una velocidad de deposición baja, de tal manera de obtener monocapas delgadas que tengan buena adherencia. La resistencia al desgaste se logrará por las múltiples capas.

De igual manera el estudio no está terminado todavía, dado que hay que resolver problemas tales como, la deposición de superficies curvas, de cavidades, evitar la acumulación de material y efectos de bordes.

Tabla 20. Resultados de desgaste en probetas multicapas.

Tiempo de ensayo		5 min	Carga	100 gr.	
Probeta	Capas	Vel. de extracción (cm/min)	Tratamiento térmico*	Colores	Escala**
8S1	3	2	RyS-RyS- RyS-TT2	Púrpura	D
11S1	3	2	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2	Púrpura	PD
14S1	3	2	RyS-TT2- RyS-TT2- RyS-TT2	Púrpura	ND
13S3	2	2	RyS-TT3- RyS-TT3	Verde	ND
14S3	3	2	RyS-TT3- RyS-TT3- RyS-TT3	Amarillo	ND
1S4	2	2	RyS-TT5- RyS-TT3	Azul	D
2S4	3	2	RyS-TT5- RyS-TT5- RyS-TT3	Amarillo	PD
3S4	3	2	RyS-RyS- RyS-TT3	Amarillo	ND
6S4	2	2	RyS-RyS-TT3	Azul	ND
4S4	2	2	RyS-TT3- RyS-TT3	Azul	ND
5S4	3	2	RyS-TT3- RyS-TT3- RyS-TT3	Amarillo	ND

*RyS: Recubrimiento y secado.

**Escaras clasificadas según: ND no desgastado, PD poco desgastado, MD muy desgastado y D desgastado.

5 Conclusiones

5.1 *Sustrato*

Se implementaron dos técnicas de pulido con las cuales se llega a eliminar el empaste de la superficie, este es un paso imprescindible para obtener una superficie suficientemente lisa y suave para recubrir la aleación y obtener un recubrimiento de espesor homogéneo.

5.2 *Recubrimientos*

Las probetas monocapa presentaron la mayor resistencia al desgaste para los espesores mayores, no se observaron diferencias entre los tratamientos térmicos usados.

Las probetas multicapas con tratamientos térmicos a mayor temperatura y expuestas más tiempo presentan la mejor resistencia al desgaste.

Se obtuvieron recubrimiento adherentes monocapa y tricapa. Las monocapas se sintetizan con soles de bajos tiempos de envejecimiento y baja velocidad de extracción. Mientras que para tricapas es importante recubrir con soles de bajos tiempos de envejecimiento y con tratamientos térmicos entre capas a la mayor temperatura y mayores tiempos.

La formación de fisuras en los bordes durante el secado se puede evitar reduciendo la acumulación de material (sol) en los bordes. Una manera de reducir esta acumulación es prolongar los bordes con algún material accesorio descartable luego de la deposición.

Las zonas críticas donde primero aparecen fisuras en los recubrimientos son los bordes de la probeta, el centro y, principalmente, sobre defectos en el recubrimiento.

El envejecimiento del sol y la velocidad de extracción son importantes, debido a que son variables de procesos que determinan el espesor de recubrimiento depositado. Incrementando estas variables, se llega a un punto donde los recubrimientos empiezan a tener fisuras, dado que se ha alcanzado el espesor crítico, esto se pudo observar para recubrimiento monocapa de color verde en el secado.

Se pudo obtener una escala cualitativa entre el color observado y el espesor de recubrimiento, ésta es una herramienta importante para analizar el desgaste de este material.

A partir de la caracterización de los tratamientos térmicos se confirmó la presencia de las estructuras cristalinas del óxido de titanio anatasa, rutilo o mezclas de anatasa y rutilo. Este es un paso importante para posteriores análisis de hemocompatibilidad sobre los recubrimientos, dado que según algunos autores existen diferencia en esta propiedad entre la anatasa y el rutilo. También es importante destacar que se encontró un límite de temperatura para el tratamiento 650°C en condiciones atmosféricas, donde la oxidación del sustrato es rápida.

6 Trabajos a Futuro

Es interesante en el futuro avanzar sobre técnicas de pulido electroquímico (debido la complejidad de las piezas que se pretende fabricar), estudiar el endurecimiento (que probablemente se produce en el sustrato, por la disolución de oxígeno en el titanio), realizar tratamientos térmicos de los recubrimientos en atmosfera inerte o en vacío, recubrir titanio de diferentes purezas y distintas geometrías, medir espesor de recubrimientos, realizar ensayos de hemocompatibilidad.

7 Referencias

- [1] F. Zhang , X. Liu , Y. Mao , N. Huang a, Y. Chen , Z. Zheng , Z. Zhou a, A. Chen, Z. Jiang; "*Artificial heart valves: improved hemocompatibility by titanium oxide coatings prepared by ion beam assisted deposition*"; Surface and Coatings Technology 103–104, p. 146–150, 1998.
- [2] J. Liu, D. Yang, F. Shi and Y. Cai "*Sol-Gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement*"; Thin Solid Films, vol. 429, p. 225–230, 2003.
- [3] E. Eisenbarth, D. Velten, K. Schenk-Meuser, P. Linez, V. Biehl, H. Duschner, J. Breme and H. Hildebrand. "*Interactions between cells and titanium surfaces*"; Biomolecular Engineering, vol. 19 , p. 243–249, 2002.
- [4] N. Huang, P. Yang, "hemocompatibility of titanium oxide films", Biomaterials, vol. 23, p. 2177–2187, 2003.
- [5] G. Lütjering, J. Williams; "*Titanium*"; editorial Springer.
- [6] C. Leyens, M. Peters; "*Titanium And Titanium Alloys*", editorial Wiley.
- [7] D Eylon, S. Seagle R. Titanium 99, Science and Technology, CRISM "*Prometey*", St. Petersburg, Russia, 2000, p. 37. (citado en Lütjering G., Williams J., Engineering Materias and Processes series, "Titanium", Springer, p. 7, 2003).
- [8] "*Volume 3 Alloy Phase Diagrams*", ASM Handbook, 1992.
- [9] "*Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*", ASTM B 348, 2003.
- [10] M. Boteros, "*Caracterización de las propiedades Tribológicas de recubrimientos Duros*", Universidad de Barcelona, 2005.
- [11] Evangelina Le Las Heras, "*Obtención de Óxidos Blancos para implantes Dentales*", UNSAM-IT, 2005.
- [12] U. Diebold; "*The Surface Science Of Titanium Dioxide*"; surface science reports vol. 48, p. 53–229, 2003.
- [13] J. Butany, M. S. Ahluwalia, C. Fayet, C. Munroe, P. Blit, C Ahn. "*Hufnagel valve The first prosthetic mechanical valve*". Cardiovascular Pathology, vol. 11, p. 351–353, 2002.

- [14] J. Butany, M. S. Ahluwalia, C. Munroe, C. Fayet, C. Ahn, P. Blit, C. Kepron, R. J. Cusimano, R. L. Leask. "Mechanical heart valve prostheses: identification and evaluation". *Cardiovascular Pathology*, vol. 12, p. 322–344, 2003.
- [15] J. H. Sui, W. Cai, *Effect of diamond-like carbon (DLC) on the properties of the NiTi alloys*, *Diamond & Related Materials*, vol. 15, p. 1720–1726, 2006.
- [16] P. Baurischmidt, M. Schaldach, "Med. Biol. Eng. Compu.", vol. 18, p.496, 1980.
- [17] I. Dion, F. Rouais, L. Trut, C. Baquey, J. Monties, P. Havlik, "TiN coating: surface characterization and hemocompatibility". *Biomaterials*, vol. 14, p.169–76, 1993.
- [18] T. Yuhta, Y. Kikuta, Y. Mitamura, K. Nakagane, S. Murabayashi, I. Nishimura, "Blood compatibility of sputter-deposited alumina films". *Journal Biomedical Mater. Research*, vol. 28, p. 217–24, 1994.
- [19] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme; "Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization"; *Journal of Biomedical Materials*; vol. 59; p 18-28, 2001.
- [20] J. Brinker, G. Scherer; "Sol-Gel Science: The physics and chemistry of sol-gel processing"; Academic Press Inc, 1990.
- [21] <http://optoweb.fis.uniroma2.it/opto/solgel/>.
- [22] C. J. Brinker, A. J. Hurd; "Fundamentals of sol-gel dip-coating", *Journal Physics III France*, vol. 4, p. 1231-1242, 1994.
- [23] H. Zhang, J. Banfield, "New kinetic model for the nanocrystalline anatase-to-rutile transformation revealing rate dependence on number of particles", *American Mineralogist*, vol. 84, p. 528–535, 1999.
- [24] W. Zhang , C. Wang , W. Liu , "Characterization and tribological investigation of sol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V", *Wear* ,p. 379–386, 2006.
- [25] M. Rosenberger, "Estudio del Desgaste de Materiales Compuestos de Matriz de Aluminio", UNSAM-IT, 2003.
- [26] G. Stachowiak, "Wear, materials mechanisms, practice", Wiley, 2005.

- [27] W. Zhang, W. Liu, B. Li, G. Mai, "Characterization And Tribological Investigation Of Sol-Gel Titania And Doped Titania Thin Films", Journal Am. Ceram. Soc., vol. 85 N° 7, p. 1770-1776, 2002.
- [28] K. Mittal, "Adhesion Measurement Of Thin Films", Electrocomponent Science and Technology, vol. 3, p. 21-42, 1976.
- [29] D. S. Rickerby., "A review of the methods of measurements of coating substrate adhesion", Metallurgical Coatings 1988 - Proceedings of the 1 Sh International Conference, vol. I, Elsevier Applied Science, p. 541-558, 1988.
- [30] O. Heavens, "Adhesion of metal films produced by vacuum evaporation", J. Phys. Radium 11, vol. 355, 1950.
- [31] P. Benjamin, C. Weaver, Proc. R. Soc. London, Ser. A. 254, 163, 1960.
- [32] D. W. Butler, C. Stoddart P. Stuart, J. Phys. D, Appl. Phys. 3, 887, 1970.
- [33] K. Chopra, Thin Film Phenomena, p. 313. McGraw Hill, New York, 1969.
- [34] J. Mukherjee, L. Wu, J. Greene, M. Pestes, J Vac. Sci. Technol, 12, 850, 1975
- [35] K. Mittal, Electrocomp. Sci. Technol., vol 3, 21, 1976.
- [36] P. Benjamin, C. Weaver, Proc. R. Soc. London, SEr. A. 274, 267, 1963.
- [37] M. Laugier, Thin Solid Film 76, 77, 1987.
- [38] M. Laugier, Thin Solid Film 117, 243, 1984.
- [39] J. Seckler, P. A. Steinmann, H. E. Hintermarin, "The scratch test: different critical load determination techniques", Surj: Coat. Technol., vol. 36 , 5, 19, 1988.
- [40] J. Li, W. Beres, "Scratch test for coating/substrate system- a literature review", Canadian metallurgical quartely, vol. 46, p. 155-174, 2007.
- [41] S. Jacobsson, M. Olsson, P. Hedenqvist, O. Vingsbo, "Scratch Testing"; ASM Handbook, vol. 18, p. 820-837, 1997.
- [42] Metallographic preparation of titanium, Struers, nota tecnica.
- [43] F. Berberich, W. Matz, Ukreissig, E. Richter, N. Schell, W. Möller, " Structural characterisation of hardening of Ti.-Al-V alloys after nitridation by plasma immersion ion implantation ", Applied Surface Science, vol. 179, p. 13-19, 2001.