

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

ANÁLISIS TRIBOLÓGICO Y PROPIEDADES DEL ACERO INOXIDABLE AISI 316L NITRURADO Y RECUBIERTO POR PLASMA EN REACTORES INDUSTRIALES (*)

Por Mg. Ma. Evangelina De Las Heras

Directores

**Dra. Sonia Brühl
Dr. Amado Cabo**

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

República Argentina

2012

I. Resumen

La tecnología de materiales ha experimentado grandes avances en los últimos años. Entre ellos, los tratamientos de superficie, se presentan como una alternativa económica que brinda la posibilidad de utilizar un núcleo con propiedades diferentes a las requeridas en la superficie. Dentro de estos, los procesos asistidos por plasma se destacan por ser métodos eficientes desde el punto de vista energético y no contaminantes del medio ambiente, entre otras ventajas.

En la presente Tesis se estudiaron los resultados de la nitruración iónica en el acero inoxidable austenítico AISI 316L. Se nitruraron probetas en dos condiciones de proceso diferentes y también se realizó un proceso dúplex, donde la nitruración iónica fue el tratamiento previo a un recubrimiento duro de TiN, mediante la técnica de PVD por arco catódico.

A ambos grupos de muestras nitruradas se le realizó análisis microestructural, ensayos de corrosión en NaCl y solución de Ringer, y ensayos de desgaste por la técnica de pin-on-disc. Al primer grupo, también se le realizó ensayos de desgaste en la condición de rodadura-10% de deslizamiento y ensayos de simulación de cadera en caminata normal, ambos en una máquina AMSLER.

El primer grupo de probetas nitruradas fue tratado a una temperatura inferior a 450 °C, de forma de evitar la precipitación de nitruros de cromo y, como consecuencia, la pérdida de resistencia a la corrosión. Finalizados los ensayos de desgaste y de corrosión, se observó que los segundos no se correspondían con lo reportado por otros autores en probetas tratadas a la misma temperatura. Éste hecho motivó la realización de un segundo grupo de probetas con una reducción de la presión parcial de nitrógeno en la atmósfera de trabajo; dando como resultado una capa nitrurada más delgada, menos dura y con una resistencia al desgaste menor en comparación al primero; aunque su resistencia a la corrosión fue mejor. En todos los casos, se observó una mejora sustancial en el comportamiento frente al desgaste comparado con el material sin tratar, realizándose un análisis exhaustivo de los mecanismos involucrados. El análisis microestructural permitió relacionar las características de las capas nitruradas obtenidas con los parámetros de proceso.

Finalmente, cabe destacar que los tratamientos de nitruración asistida por plasma y la aplicación de recubrimientos duros fueron realizados en reactores industriales, hecho que facilita la transferencia directa de los resultados obtenidos a la industria.

Materials technology has seen great advances in recent years. These advances include surface treatments, which are presented as an inexpensive alternative that permits the use of a core of different quality characteristics to those required on the surface. Among these, plasma-assisted processes have proven to have several advantages, namely their efficiency in terms of energy, their non-polluting characteristics, etc.

This thesis studied the results of ion nitriding in the austenitic stainless steel AISI 316L. Specimens were nitrided at two different process conditions and a duplex process was carried out, where ion nitriding was a step previous to a hard TiN coating, by means of the cathodic arc PVD technique.

Both groups of nitrided samples were then tested through microstructural analysis, corrosion tests in NaCl and Ringer's solution, and wear tests by pin-on-disc technique. The first group was also tested on rolling-10% sliding and by simulation tests of hip in normal walking conditions, both on an AMSLER machine.

The first group of nitrided specimens was treated at a temperature below 450 °C, in order to avoid precipitation of chromium nitrides and, as a consequence, the loss of corrosion resistance. After these tests, the results were compared to those previously reported by other authors. It was thus observed that the results with respect to corrosion did not correspond to those reported by other authors in samples treated at the same temperature. Therefore, it felt essential to carry out tests on a second group of specimens with a reduction of the partial nitrogen pressure. The results showed that the nitrided layer of the second group was thinner, less hard and with a lower wear resistance compared to the first, but its corrosion resistance was better.

Still, in all cases, the treated specimens showed a substantial improvement in wear behavior compared to the untreated material, and thorough analysis of the mechanisms involved was carried out. Through microstructure analysis it was possible to relate the characteristics of the obtained nitrided layers obtained to the process parameters.

Finally, it is worth pointing out that the plasma-assisted nitriding treatments and hard coating application were performed in industrial reactors, which facilitates the direct transfer of results to the industry.

III. Agradecimientos

- Al personal del Instituto Profesor Jorge A. Sabato quienes me acompañaron en las etapas del presente doctorado hasta llegar a la presentación de la Tesis, su instancia final.
- A mis directores de Tesis, Dra. Sonia Brühl y Dr. Amado Cabo. Quiero agradecer su esfuerzo y principalmente su paciencia a lo largo del tiempo.
- A IONAR S. A. por su participación en el Proyecto PID 00157/2000, y a todos sus integrantes, en especial al Dr. Amado Cabo y Esteban Karges, por permitirme nitrurar una gran cantidad de muestras en innumerables ocasiones, realizar consultas, observar el montaje de piezas, etc.
- A las empresas Aceros Böhler Uddeholm S. A., en Argentina, por el material donado para la realización de la presente tesis, e Implantes FICO® por el material y mecanizado de las piezas de polietileno.
- A INTI-Mecánica, en principio por participar juntos de la aventura de llevar adelante el Proyecto PID 00157/2000 como así también a todo su personal por ayudarnos a sortear las cuantiosas dificultades que se presentaron con el mismo. De igual forma mi especial agradecimiento al Dr. Pablo A. Corengia, mentor del citado Proyecto y posterior Director del mismo. Quiero hacer una mención especial al Ing. Mario O. Quinteiros, quien fuera el primero en Dirigir el PID 00157/2000. También quiero agradecer al actual Director del Centro, Ing. Jorge Schnebelli, a los integrantes de los Laboratorios de Metalografía, Microscopía Electrónica, Máquinas Herramientas y Ensayos Mecánicos por su buenísima predisposición a la hora de sacar adelante ideas locas y pruebas infinitas.
- Y cuando cito a INTI-Mecánica no puedo dejar de agradecer a las personas que lo conforman por su invaluable ayuda, con quien trabajáramos mano a mano, a los integrantes del *Grupo Biomateriales* (en todas sus etapas) Gabriela Conterno, Federico Walther, Leonardo Pazos, Belén Parodi, Daniel Egidi, Ezequiel Perez y Leonardo Lebedev, sin ellos esta Tesis hubiera sido imposible de llevar adelante!!
- A los diferentes Centros de INTI y sus integrantes, tales como INTI-Procesos Superficiales, con la invaluable ayuda de Gabriel Ybarra, Paulina L. y Carlos Moina (mediciones por AFM y Ensayos de Corrosión), INTI-Plásticos con los aportes y conversaciones realizados en el área de los polímeros con Patricia E. y su equipo de trabajo (mediciones por FTIR) y también a todos mis compañeros de INTI, de los diferentes Centros, con quienes compartimos el desafío de llevar adelante Investigación Aplicada en el Instituto.

- Al personal de la Gerencia Materiales de la CNEA, especialmente a Norma Mingolo y Claudio di Grillo, por los difractogramas de XRD; a Adolfo Rodrigo, Fernando Rodriguez y Elena Forlerer, por permitirme realizar microdurezas y determinaciones de Scratch Test en su Laboratorio. También quiero agradecer a mi nuevo Grupo de Trabajo, Hidrógeno en Materiales, por incentivarme a la finalización de esta Tesis.
- No puedo dejar de mencionar a todos los profesionales y técnicos en el país y en el exterior, que por medio de gente en común nos realizaron cuantiosas mediciones, Eugenia Dalibón (UTN-FRCU), Dr. Diego Lamas (CITEDEF), Ramón Escobar Galindo (ICMM, España), Sebastián Suárez (Uni. Saarland, Alemania) y Pablo A. Corengia (INASMET-Tecnalia, España).
- Además quiero agradecer a los Jurados: Dra. Adriana B. Márquez, Dra. María Inés Luppo y Dr. Ricardo Dommarco, por leer atentamente la presente Tesis y compartir conmigo sus inquietudes y sugerencias. La presente versión contiene modificaciones y correcciones que surgieron de nuestras charlas.
- *Y finalmente, y no por ello menos importante, quiero agradecer profundamente, a todos mis amigos y a toda mi familia, en un principio Fundación De Las Heras-Uhalde, y mi nueva familia Torres-De Las Heras ... quienes a lo largo de todo este tiempo me escucharon decir mil veces lo importante que era finalizar la presente Tesis.*

1. Introducción	1
1.1 Introducción	2
1.2 Referencias	5
2. Revisión Bibliográfica	8
2.1 El plasma y la ingeniería de superficies	9
2.1.1 Descargas de corriente continua (DC)	11
2.1.2 Descargas tipo Arco	13
2.2 Deposición de películas delgadas por PVD	14
2.3 Nitruración iónica	15
2.3.1 Modelos de nitruración iónica	17
2.3.2 Microestructura de aceros inoxidables austeníticos nitrurados	24
Parámetros de proceso	27
2.4 Comportamiento frente a la corrosión	27
2.4.1 Aceros inoxidables nitrurados	27
2.4.2 Recubrimientos de TiN por PVD	29
2.4.3 Ensayos de corrosión en soluciones biológicas	29
2.5 Comportamiento frente al desgaste	30
2.5.1 Tribología – Generalidades	30
2.5.2 Fricción	32
2.5.3 Desgaste	32
Desgaste Adhesivo	35
Desgaste Abrasivo	35
Fatiga de contacto	36
Tribo-corrosión	36
2.5.4 Comportamiento frente al desgaste en medios biológicos	37
2.6 Referencias	38
3. Materiales y Métodos	46
3.1 Material	47
3.1.1 Acero inoxidable austenítico AISI 316L – Caracterización y Preparación de muestras	47
3.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) – Caracterización y Preparación de Probetas	48
3.2 Tratamientos de superficies realizados sobre las muestras metálicas	49
3.2.1 Nitruración iónica	49
Parámetros de proceso	50

3.2.2 Recubrimiento de TiN por la técnica de evaporación por arco catódico – Muestras dúplex	51
3.3 Caracterización microestructural de muestras metálicas sin nitrurar, nitruradas y dúplex	51
3.3.1 Microestructura, Perfil de Microdureza y Composición Química	51
3.3.2 Determinación de Fases por la técnica de Difracción de Rayos X	52
Difracción de Rayos X rasantes	52
3.4 Caracterización topográfica	54
3.5 Propiedades mecánicas	54
3.5.1 Microdureza	54
3.5.2 Nanodureza	55
3.6 Tribología	55
3.6.1 Tribología – Fricción y desgaste	55
3.6.2 Tribología – Desgaste	57
Análisis de la superficie y sub-superficies de las muestras desgastadas y de las partículas de desgaste	59
3.7 Aplicación	60
3.7.1 Tribología – Evaluación del sistema 316L-UHMWPE	60
Caracterización de superficies y recolección de partículas de desgaste de UHMWPE	62
Análisis de partículas de desgaste de UHMWPE	63
3.8 Corrosión	64
3.8.1 Ensayo electroquímico en solución de NaCl	64
3.8.2 Ensayo electroquímico en solución de Ringer	64
3.9 Referencias	65
4. Resultados y Discusión	67
4.1 Resultados – Caracterización de capa nitrurada y recubierta	68
4.1.1 Caracterización de la capa nitrurada y recubierta	68
Caracterización metalográfica de las capas nitruradas	68
Perfiles de composición química	69
Determinación de Fases presentes	71
Difracción de Rayos X en volumen	71
Difracción de Rayos X rasantes	73
4.1.2 Caracterización de muestras dúplex	75
Caracterización microestructural de la muestras dúplex	75
Determinación de las fases presentes	76
Propiedades mecánicas	77

Determinación de la microdureza de las muestras N1, N2 y D	77
Nanoindentación y propiedades mecánicas	78
Caracterización topográfica	79
Corrosión	81
4.1.3 Discusión - Caracterización de la capa nitrurada y recubierta	83
4.2 Resultados -Tribología	87
4.2.1 Resultados - Tribología: Fricción y desgaste	88
4.2.1.1 Tribología: Fricción y desgaste	88
4.2.1.2 Discusión -Tribología: Fricción y desgaste	92
4.2.2 Resultados - Tribología: Desgaste por Rodadura - 10% Deslizamiento	94
4.2.2.1 Tribología: Desgaste por Rodadura - 10 % Deslizamiento	94
Pérdida en peso de las muestras ensayadas	94
Observación de las superficies ensayadas	95
Partículas de desgaste	99
Microdureza de la sub-superficie	102
4.2.2.2 Discusión - Tribología:	
Desgaste por Rodadura - 10 % Deslizamiento	103
Análisis de las superficies desgastadas y de las partículas de desgaste	104
Estudio de la sub-superficie	106
Mecanismos de desgaste	110
Perfiles de Microdureza	111
4.2.3 Resultados - Tribología: Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE	114
4.2.3.1 Tribología: Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE	114
Morfología de las partículas	116
Distribuciones de parámetros de tamaño y de forma	118
4.2.3.2 Discusión - Tribología:	
Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE	120
4.3 Referencias	123
5. Conclusiones	130
6. Trabajos Presentados	133
6.1 Publicaciones Internacionales	133
6.2 Presentaciones a Congresos	133
7. Trabajos Futuros	135

*El presente Capítulo nos introduce en el tema de estudio y
expone las circunstancias bajo las cuales se llevó adelante la
presente Tesis.*

1. Introducción

1.1 Introducción

Los aceros inoxidables austeníticos, particularmente la familia AISI 300, han sido ampliamente utilizados en industrias tales como alimenticia [LIL05]¹, química, farmacéutica y de biomateriales [UOY04,MMP05], entre otras. El lugar destacado de este material se debe a su elevada resistencia a la corrosión que depende principalmente de su alto contenido de Cr (18 wt%), Ni (10.5 wt%) y la adición de Mo [HJG96]. Asimismo, para el caso de los aceros inoxidables *Low Carbon*, como el AISI 316L, su bajo contenido de C (0.02 wt%) disminuye la posibilidad de precipitación de Cr en borde de grano. Sin embargo, las aplicaciones a las que se encuentran actualmente sometidos estos materiales, han forzado la investigación y desarrollo de diferentes procesos con el objetivo de modificar sus propiedades de superficie, principalmente su resistencia al desgaste, sin afectar la resistencia a la corrosión.

En líneas generales, los tratamientos de superficie otorgan a los materiales nuevas y mejores propiedades sin afectar las del material base [OZI86]. Entre los tratamientos más utilizados actualmente, se encuentran: anodizado [MBP97], pasivado [DIM08], tratamientos termoquímicos como cementación, nitruración gaseosa [HTH99], nitruración iónica [SBK99,LEZ01], nitruración de post-descarga [LIB04], implantación iónica [BJM96, FBP00], post-oxidación, *fluidized bed* [UOY04] y nitrocarburización, entre otros; como así también los recubrimientos duros obtenidos en procesos asistidos por plasma como *Plasma Assisted Physical Vapour Deposition* (PAPVD) [ARL10,NSS00] o *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition* (PACVD) [SCV95,PHP00,YOT03], etc. Los tratamientos de superficie que utilizan tecnologías basadas en el plasma, demandan un conocimiento más profundo del proceso utilizado en comparación con los tradicionales. Sin embargo, gracias a sus ventajas (como el control fino del proceso y la ausencia de contaminantes) su uso se ha incrementado notablemente en los últimos veinte años, en aplicaciones al ámbito industrial e investigación y desarrollo. Hoy en día se exploran nuevas aplicaciones y se intentan explicar satisfactoriamente algunos aspectos que no han sido totalmente aclarados, como la microestructura de la superficie o la resistencia al desgaste y a la corrosión del sistema: material base-superficie modificada [COD10,MCC08,TBS10,FHP10].

¹ Las referencias de la presente Tesis se nombran con un código alfanumérico de tres letras y dos números. Para el caso de los artículos publicados en revistas científicas, las letras corresponden a las iniciales de los apellidos de los tres primeros autores del texto referenciado. En caso que sean sólo dos autores, las dos primeras letras de la nomenclatura corresponden a las dos primeras letras del apellido del primer autor y la tercera letra de la nomenclatura corresponden a la inicial del segundo autor. En caso que sólo haya un autor, son las tres primeras letras del apellido. Los dos números corresponden a las dos últimas cifras del año de publicación del texto referenciado.

En el caso que dos referencias diferentes coincidan en su nomenclatura, cada una de ellas se acompañará al final de la nomenclatura con un guión y un número en forma correlativa. Ej.: [BRB98-1], [BRB98-2], [BRB98-3], etc.

Las referencias a Normas se denominan con las siglas del instituto que la dicta y el número y sigla asignado por el mismo. Ej: [ASTMF67].

Las páginas web se nombran iniciando la referencia [WWW-] y a continuación las tres primeras letras de la dirección de la misma.

La nitruración iónica (o asistida por plasma) es un tratamiento ampliamente utilizado en aceros inoxidable, debido a la posibilidad de otorgar dureza superficial y resistencia al desgaste sin perder sus propiedades frente a la corrosión [LIB04-1]. Sin embargo, aún hoy se discute el efecto que poseen cada uno de los parámetros de proceso, tales como temperatura, presión parcial de gases, tratamiento previo del material base y la superficie, tipo de descarga eléctrica, etc., hecho que motiva su estudio en forma permanente [AAC02,ART05,BMC98,WXP09]. Por otra parte, la combinación de diferentes tratamientos de superficie, llamados tratamientos dúplex o híbridos, se ha convertido en una forma tentadora de combinar las diferentes propiedades de los tratamientos en forma individual. Por ejemplo, es ampliamente conocida la combinación de la nitruración iónica con recubrimientos duros (mayoritariamente por PAPVD o PACVD), sobre diferentes metales, tanto en el plano industrial como en el científico [ALB07,CLL10,GRI95,LCN01,NNN12].

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la nitruración iónica y su combinación con un recubrimiento duro de TiN, sobre las propiedades tribológica y de corrosión de un acero inoxidable austenítico AISI 316L. Para cumplir con este objetivo se realizaron análisis de microestructura usando diversas técnicas de caracterización de superficie (XRD, GDOES, EDS, SEM-FIB, entre otras). Se estudiaron los mecanismos de desgaste en condiciones de rodadura y deslizamiento (ensayos Amsler y Pin-on-Disk) y se analizó la resistencia a la corrosión en solución de NaCl, medio en el cual ocurre generalmente el fenómeno de picado (pitting) para este tipo de aceros.

Como aplicación práctica al área de biomateriales, se analizaron la nitruración iónica y el proceso dúplex como tratamientos potenciales a ser utilizados en implantes de cadera. Esto se logró mediante ensayos de corrosión en solución de Ringer y ensayos de simulación del movimiento realizado por una prótesis de cadera en condición de caminata normal.

En el desarrollo del presente trabajo, un primer grupo de probetas fue nitrurado a una temperatura recomendada en la bibliografía, con el objeto de no perder resistencia a la corrosión. Sin embargo, finalizados los primeros ensayos de desgaste y los ensayos de corrosión, se observó que estos últimos no se correspondían con lo reportado, hecho que motivó la realización de un segundo grupo de probetas modificando la presión parcial de nitrógeno. A este segundo grupo de probetas se le realizó la caracterización microestructural completa, ensayos de corrosión y el ensayo de desgaste por fricción. Debido a lo extenso de los ensayos de rodadura-deslizamiento y su posterior análisis, estos no se realizaron, entendiéndose que la performance sería similar aunque con un valor de pérdida de peso y daño mayores a las del primer grupo. Además, se evaluó el sistema dúplex nitruración + recubrimiento duro. El tratamiento dúplex no se encuentra entre los convencionales para este tipo de acero, hecho que

permite pensar en su incorporación en nuevas áreas tecnológicas, como la de biomateriales. Por este motivo se amplió el estudio de desgaste, dado que en diferentes prótesis no sólo se busca disminuir el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los materiales, sino también la cantidad, tamaño y forma de partículas de desgaste. Por ello, se modificaron las superficies metálicas del sistema tribológico, metal-polietileno.

Para una mejor comprensión, los Resultados y Discusión de la Tesis, tanto en microestructura como en los ensayos de desgaste *pin-on-disc* y de corrosión, se presentan en forma comparativa para los tres procesos (la condición sin tratar, ST, y las dos condiciones de nitruración, N1 y N2), aunque cronológicamente fueron realizados en diferentes etapas.

Por último cabe destacar que la presente Tesis tuvo su origen con el *Proyecto de Investigación y Desarrollo N° 00157/2000* (PID-00157/2000) que comenzara en Noviembre de 2003. Dicho Proyecto fue financiado por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), y se llevó adelante con la participación de dos ejecutores, la empresa Adoptante: IONAR S.A. y la Entidad Beneficiaria: Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) a través del Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica (INTI-Mecánica). Los responsables fueron el Dr. Amado Cabo (por IONAR S.A.) y el Ing. Mario O. Quinteiros y, posteriormente, el Dr. Pablo A. Corengia (por el INTI). El objetivo del citado proyecto era realizar investigación aplicada que otorgara, tanto a la empresa adoptante como al INTI, un mayor conocimiento del estado del arte en el tema de trabajo, y su inmediata transferencia a la industria nacional.

La ejecución de otros dos proyectos permitió completar el trabajo de tesis. El primero de ellos titulado *Tratamientos superficiales dúplex en aceros de herramientas e inoxidables para aplicaciones tribológicas y de resistencia a la corrosión*, basado en un convenio celebrado entre INTI y la Universidad de Guadalajara (UdeG), Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, División de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Proyectos, México. Se llevó a cabo entre Julio y Diciembre de 2005 y fue apoyado por la Dirección Nacional de Relaciones Internacionales del MINCYT (Proyecto Bilateral, MINCYT-CONACYT). Responsables: Dr. Pablo A. Corengia (INTI) y el Dr. Martín Flores Martínez (UdeG). El segundo proyecto se tituló *Estudio del comportamiento al desgaste de materiales para prótesis totales de cadera con tratamientos de superficie asistidos por plasma*, y fue financiado por INTI-Mecánica, y llevado adelante entre los meses de Agosto de 2007 a Diciembre de 2008. Responsables: Ing. Leonardo Pazos y Mg. Evangelina De Las Heras; becario, Ezequiel Pérez. Cabe destacar también que en ambos Proyectos participó el personal del Grupo Biomateriales de INTI-Mecánica, como así también pasantes y becarios del Programa de Capacitación Tecnológica del Grupo Biomateriales de INTI-Mecánica.

Por todo lo antedicho, los tratamientos de superficie realizados en la presente tesis fueron llevados adelante en reactores industriales, hecho que facilitaría la transferencia de los resultados al sector productivo de bienes y servicios.

1.2 Referencias

- [AAC02] Akgün Alsarana, Ayhan Çelika, Cafer Çelik. *Determination of the optimum conditions for ion nitriding of AISI 5140 Steel*. Surface and Coatings Technology 160 (2002) 219–226
- [ALB07] Abel André C. Recco, Diana López, André F. Bevilacqua, Felipe da Silva, André P. Tschiptschin. *Improvement of the slurry erosion resistance of an austenitic stainless steel with combinations of surface treatments: Nitriding and TiN coating*. Surface and Coatings Technology 202 (2007) 993–997
- [ARL10] R.A. Antunes, A.C.D. Rodas, N.B. Lima, O.Z. Higa, I. Costa. *Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316L austenitic stainless steel for orthopedic applications*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 2074–2081
- [ART05] G. Abrasonis, J.P. Rivière, C. Templier, S. Muzard, L. Pranevicius. *Influence of surface preparation and ion flux on the nitriding efficiency of austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 196 (2005) 279–283
- [BMC98] C. Blawert, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys. *Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation*. Surface and Coatings Technology 103–104 (1998) 240–247
- [CLL10] Chang-Zi Chen, Qiang Li, Yong-Xiang Leng, J.Y. Chen, Peng-Cheng Zhang, Bin Bai, Nan Huang. *Improved hardness and corrosion resistance of iron by Ti/TiN multilayer coating and plasma nitriding duplex treatment*. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 3082–3086
- [LCN01] Ellina Lunarska, O. Czerniajewa, A. Nakonieczny. *Effect of plasma nitriding and TiN plasma deposition on stress corrosion cracking of 40HM steel*. Vacuum 63 (2001) 469–473
- [COD10] Santiago Corujeira Gallo, Hanshan Dong. *On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding*. Vacuum 84 (2010) 321–325
- [DIM08] Igor Nicic, Digby D. Mac donald. *The passivity of Type 316L stainless steel in borate buffer solution*. Journal of Nuclear Materials 379 (2008) 54–58
- [FHP10] F.A.P. Fernandes, S.C. Heck, R.G. Pereira, C.A. Picon, P.A.P. Nascente, L.C. Casteletti. *Ion nitriding of a superaustenitic stainless steel: Wear and corrosion characterization*. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 3087–3090

- [FPB00] M. P. Fewell, J. M. Priest, M. J. Baldwin, G. A. Collins, K. T. Shot. *Nitriding at low temperatura*. Surface and Coating Technology 131 (2000) 284-290
- [GRI95] Reinar Grün. *Combination of different plasma assisted processes with pulsed d.c.: cleaning, nitriding and hard coatings*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 598-603
- [HJG96] H. J. Grabke. *The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels*. ISIJ International 36 (1996) 777-786
- [HTH99] K. Hussain, A. Tauqir, A. ul Haq, A.Q. Khan. *Influence of gas nitriding on fatigue resistance of maraging steel*. International Journal of Fatigue 21 (1999) 163-168
- [LEZ01] M.K. Lei, X.M. Zhu. *In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steels*. Biomaterials 22 (2001) 641-647
- [LIB04-1] C. X. Li, T. Bell. *Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*. Corrosion Science 46 (2004) 1527-1547
- [LIL05] Lieberman M. A., Lichtenberg A. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc Publication, USA (2005)
- [MBP97] F. Mansfeld, C.B. Breslin, A. Pardo, F.J. Pérez. *Surface modification of stainless steels: green technology for corrosion protection*. Surface and Coatings Technology 90 (1997) 224-228
- [MCC08] R.M. Muñoz Riofano, L.C. Casteletti, L.C.F. Canale, G.E. Totten. *Improved wear resistance of P/M tool steel alloy with different vanadium contents after ion nitriding*. Wear 265 (2008) 57-64
- [MMP05] S. Mukherjee, M.F. Maitz, M.T. Pham, E. Richter, F. Prokert, W. Moeller. *Development and biocompatibility of hard Ti-based coatings using plasma immersion ion implantation-assisted deposition*. Surface and Coatings Technology 196 (2005) 312- 316
- [NNN12] Akio Nishimoto, Hiroaki Nii, Ryota Narita, Katsuya Akamatsu. *Simultaneous duplex process of TiN coating and nitriding by active screen plasma nitriding*. Surface and Coatings Technology (2012) in press
- [NSS00] M. Nordin, R. Sundström, T. I. Selinder, S. Hogmark. *Wear and failure mechanisms of multilayered PVD TiN/TaN coated tools when milling austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 240-246
- [OZI86] K. Ozbaysal, O. T. Inal. *Structure and properties of ion-nitrided stainless steels*. Journal of Materials Science 21 (1986) 4318-4326
- [PHP00] F. J. Pérez, M. P. Hierro, F. Pedraza, M. C. Carpintero, C. Gómez, R. Tari. *Effect of fluidized bed CVD aluminide coatings on the cyclic oxidation of austenitic AISI 304 stainless steel*. Surface and Coatings Technology 145 (2000) 1-7
- [SBK99] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis. *The response of austenite stainless steels to low-temperature plasma nitriding*. Heat Treatment of Metals 1 (1999) 9-16
- [SCV95] Mariana H. Staia, Carlos Cervantes, Sara Vilorí. *Thermochemical modeling of the CVD process of TiN on 316L stainless steel substrate*. Surface and Coatings Technology 72 (1995) 145-151

- [TBS10] M.A. Terres, S. Ben Mohamed, H. Sidhom. *Influence of ion nitriding on fatigue strength of low-alloy (42CrMo4) steel: Experimental characterization and predictive approach*. International Journal of Fatigue 32 (2010) 1795-1804
- [UOY04] Metin Usta, Izzet Oney, Muzaffer Yildiz, Yilmaz Akalin, Ahmet Hikmet Ucisik. *Nitriding of AISI 316L surgical stainless steel in fluidized bed reactor*. Vacuum 73 (2004) 505-510
- [WXP09] Jun Wang, Ji Xiong, Qian Peng, Hongyuan Fan, Ying Wang, Guijiang Li, Baoluo Shen. *Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel*. Materials Characterization 60 (2009) 197-203
- [YOT03] N. Yamauchi, A. Okamoto, H. Tukahara, K. Demizu, N. Ueda, T. Sone, Y. Hiros. *Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions*. Surface and Coatings Technology 174-175 (2003) 465-469

En el siguiente Capítulo se presenta una Revisión Bibliográfica sobre plasma, tratamientos asistidos por plasma y su posible aplicación tecnológica. El objetivo del mismo es introducir al lector en el estado actual del arte de los temas sobre los que versa la presente Tesis.

2. Revisión Bibliográfica

2.1 El plasma y la ingeniería de superficies

En general, un plasma puede definirse como un medio ionizado que consiste en electrones, iones y partículas neutras en movimiento aleatorio que, en promedio, posee un comportamiento colectivo eléctricamente neutro [LIL05], aunque cada una de las partículas posee su propia función de velocidad [BRO67]. Comportamiento colectivo significa que las interacciones electromagnéticas (de largo alcance) determinan las propiedades estadísticas del sistema. Esto representa una diferencia sustancial respecto de los gases ideales donde las partículas interactúan sólo a través de choques elásticos. El término cuasi-neutro significa que desde el punto de vista macroscópico el número de cargas de uno y otro signo es aproximadamente el mismo [FAR04]. Sir William Crooks sugirió el concepto de “cuarto estado de la materia” para las descargas eléctricas y fue Irving Langmuir el primero en usar el término “plasma” para el gas obtenido por descarga eléctrica en un tubo [DEM04].

Los plasmas generados en laboratorio pueden tener características diferentes, dependiendo de la fuente de energía que los originó (ver Tabla 2.I [DYC09]). Con algunas excepciones, la descarga eléctrica constituye uno de los métodos más utilizados para el procesamiento de superficies por plasma, debido a que permite un estricto control de las variables de proceso.

En el caso del plasma producido por la aplicación de una descarga eléctrica en un gas, por ejemplo aplicación de un elevado voltaje entre dos electrodos, las moléculas son ionizadas y se generan electrones e iones positivos. La aceleración de los electrones y las subsecuentes colisiones con otras partículas inducen ionización, excitación y fragmentación de moléculas. Esto conlleva a una compleja mezcla de especies activas, que bajo el efecto de campos magnéticos y/o eléctricos, forma parte de reacciones químicas e interacciones con las superficies expuestas. Dichas especies poseen una reactividad química alta, comparada con aquellas que se forman en ausencia de descarga eléctrica [DEM04]. Asimismo, una serie de eventos tienen lugar sobre las superficies expuestas, pudiendo influir en la condición superficial final, entre ellos, emisión de partículas (partículas neutras, electrones secundarios, iones secundarios, partículas incidentes reflectadas, desorción de gases), emisión de radiación (fotones, rayos X), implantación de iones, alteración de las capas superficiales y difusión, proceso de disociación (sublimación, disociación química) y *sputtering* químico [VOW78]. Estos mecanismos son la base de los procesos reactivos en los tratamientos de materiales asistidos por plasma. Por ello, los tratamientos asistidos por plasma son ampliamente utilizados, no sólo en industrias de gran escala donde el control de los parámetros de proceso es crítico, sino también en aquellas industrias en las cuales los residuos tóxicos son un tema relevante [LIL05].

La Tabla 2.I presenta diferentes clasificaciones de plasma, por su origen, fuente, temperatura y presión [DYC09]:

Tipos de Plasma			
Por origen	Por fuentes	Por temperatura	Por presión
• Mecánico • Térmico • Químico • Radiación • Nuclear • Electromagnético	• DC • DC pulsada (~kHz) • RF (~MHz) • MW (~GHz) • Arco • Cátodo hueco	• Calientes, térmicos o plasmas cercanos al equilibrio • Fríos o plasmas no térmicos	• Descargas a baja presión: <i>por DC, RF, MW, arcos, etc.</i> • Atmosféricos: <i>descargas de barrera dieléctrica y descargas Corona</i>

Tabla 2.I: Clasificación de plasmas de acuerdo a su origen, fuentes, temperatura y presión [DYC09]

La Figura 2.1 presenta las técnicas asistidas por plasma más comúnmente utilizadas para la modificación de superficies y sub-superficies [DYC09]:

- Funcionalización: por *plasma polymerization* y *grafting*, *plasma spraying*, etc.;
- Recubrimientos o *Coatings*: por PVD², CVD (*sputtering*, *cathodic arc*);
- Gradiente de concentración de elementos por difusión: como nitruración iónica, implantación iónica, implantación iónica;
- Combinación de los dos tratamientos anteriores: tratamientos dúplex;
- Modificación de topografía superficial: por ataque o ablación (*etching/ablation*).

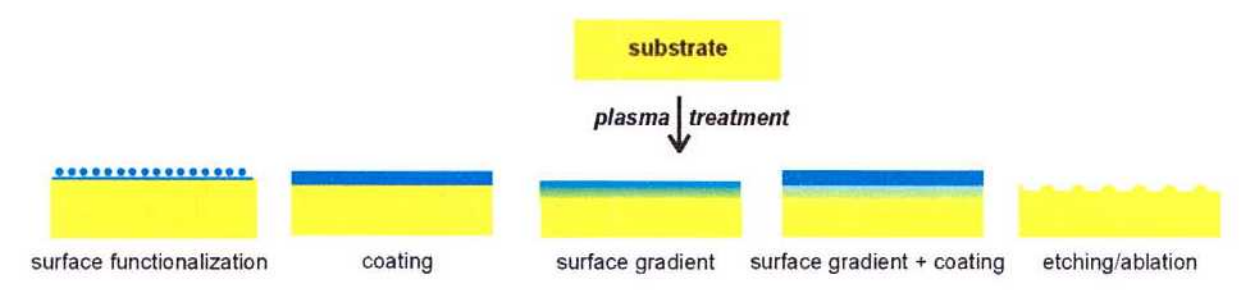


Figura 2.1 Procesos de superficie basados en la aplicación de plasma [DYC09]

² A partir de aquí nos referiremos a la técnica *Plasma Assited Physical Vapour Deposition* y *Plasma Assited Chemical Vapour Deposition* como PVD y CVD, respectivamente, ya que sólo nos referiremos a la técnica asistida por plasma.

2.1.1 Descargas de corriente continua (DC)

Los tipos de descargas continuas se caracterizan por la forma en que los electrodos (cátodos) reinyectan los electrones perdidos. Dependiendo de este factor, las descargas se clasifican en descargas *glow* y descargas de arco [PIN03]. Si el arco es sostenido sólo por la duración de la descarga de un capacitor, esta es designada como pulsada en cambio si el arco es sostenido por una fuente de corriente DC, esta es designada como continua o cuasi-continua [YCA04].

Los plasmas obtenidos por descargas entre electrodos son comúnmente llamados descargas DC o *glow discharges* (por su nombre en inglés). El término *glow discharge* o descarga de cátodo frío, se debe a que la descarga eléctrica se origina entre dos electrodos, separados una cierta distancia entre sí, e inmersos en un medio gaseoso. Consideremos un gas neutro a baja presión en una cámara de vacío, en presencia de dos electrodos aislados eléctricamente con respecto a la cámara (cátodo y ánodo) y conectados a una fuente de corriente continua de tensión variable. Si la tensión aplicada entre los electrodos es inicialmente nula y se la incrementa gradualmente, se suceden una serie de fenómenos que culminan con la ionización generalizada del gas ("*gas breakdown*").

La Figura 2.2 muestra un gráfico Voltaje vs. Corriente donde están representados los distintos tipos de descarga. En el caso particular de la nitruración iónica, el proceso ocurre en la zona de descarga anormal (*abnormal glow*). Aquí se observa que, un pequeño incremento en la densidad de corriente podría hacer que se produzca la apertura de arco produciendo imperfecciones en la superficie de la pieza tratada.

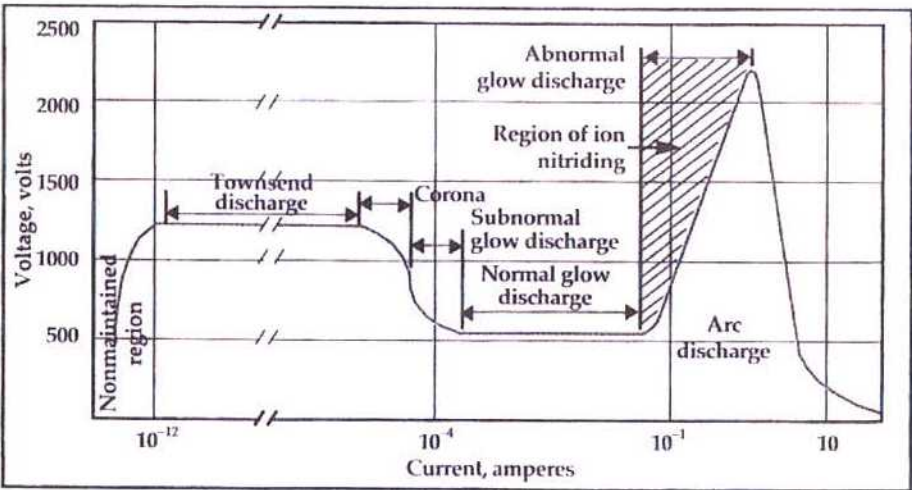


Figura 2.2 Tipos de descarga originadas en un plasma [PIE04]

Como consecuencia de la ionización aparecen en el plasma iones positivos de nitrógeno, que tenderán a neutralizarse dirigiéndose a un polo negativo. De esta forma, al cátodo llega un flujo de iones positivos provenientes del plasma mientras que el ánodo recibe flujos de electrones e iones de valores comparables. La barrera de potencial frente al ánodo se ajusta automáticamente, de modo que el flujo neto de electrones que recibe sea igual al flujo neto de iones en el cátodo, cerrándose el circuito eléctrico del sistema [FAR04].

Los iones que impactan contra la superficie del cátodo (con la energía que toman del campo eléctrico y que utilizan como energía cinética para desplazarse a gran velocidad), transforman la energía cinética en energía térmica que se utiliza para calentar la superficie, y también para desprender electrones secundarios y especies pesadas (iones y neutrones); este proceso es llamado *sputtering*. De igual modo, el calor transmitido a la pieza contribuye en la difusión de las especies presentes en el plasma.

La caída de tensión se produce en forma abrupta en las cercanías del cátodo y a muy pocos milímetros de su superficie, en la zona que recibe el nombre de caída catódica (*cathode fall*) [EDE74]. El lugar donde se ubican los iones con carga positiva y electrones dentro del espacio descrito anteriormente, toma el nombre de lámina de plasma y son regiones delgadas presentes y visibles en cada descarga gaseosa; se encuentran perpendiculares a las superficies en contacto con el plasma y poseen carga eléctrica. Las láminas de plasma son importantes en el tratamiento de los materiales debido a que controlan: 1- el proceso de transporte de especies químicamente activas generadas en el plasma hacia las piezas y 2- las especies que se generan sobre la superficie, a partir del bombardeo con iones. Según Tibbetts [TIB74], un factor de importancia en la nitruración iónica o *glow discharge*, es que la zona de caída catódica (*cathode fall*) debe encontrarse lo más cerca posible de la superficie a nitrurar.

De lo anterior se desprende una de las limitaciones tecnológicas de la modificación de superficies asistida por plasma, en el caso de los tratamientos termoquímicos, que se presenta cuando dos cátodos se encuentran muy cercanos, como en las paredes de alguna cavidad (agujeros, huecos, etc.) o piezas de geometría compleja; dando como resultado superficies heterogéneas. Lo que suele suceder es que la región de caída catódica es tan ancha como la distancia de separación de ambos cátodos. La pérdida de electrones es baja, ya que estos son afectados por la repulsión de las paredes negativas, y oscilan de una a otra. Por otra parte, la densidad del plasma se incrementa dando como resultado la generación de altas temperaturas que pueden dañar la superficie de la pieza, como así también el incremento de la densidad de corriente, lo cual aumenta el riesgo de apertura de arco, con la consecuente extinción del plasma, debido a que el voltaje disminuye [AAH03]. Este comportamiento es conocido como efecto de cátodo hueco o *hollow cathode*.

2.1.2 Descargas tipo Arco

El arco puede definirse como una descarga auto-sostenida con una baja caída de potencial en la región catódica ($\sim$ potencial de excitación o ionización de los átomos ~ 10 e V). Esto deriva de la existencia de mecanismos de emisión de electrones muy eficientes que hacen innecesaria la ampliación de corriente operada en la caída catódica de una descarga *glow*.

El arco está caracterizado por corrientes grandes ($i \sim 1-10^5$ A), con densidades de corriente catódica en el rango 10^2-10^8 A/cm² (de acuerdo con el modo de la descarga). La caída de voltaje en el arco es baja ($\sim 20-30$ V), y en muchos casos (pero no siempre) la característica $V - i$ es de tipo decreciente.

Los cátodos en el arco reciben grandes flujos de energía y alcanzan elevadas temperaturas, a veces sobre toda la superficie catódica, a veces localmente (y por cortos intervalos de tiempo). Como consecuencia, son erosionados y sufren vaporización. Un caso extremo de esto es el de los arcos en vacío (vacuum arcs), en el cual el plasma está completamente formado por material metálico de los electrodos (primordialmente del cátodo) [KEL09].

Los sistemas de recubrimientos basados en arcos pueden ser descritos por: duración del pulso y electrodo donde se produce el vapor. La duración del pulso da origen a la división en categorías según cuál sea la fuente de potencia del arco. Si el arco es sostenido por una fuente de corriente DC, es llamada fuente de arco continuo, en el caso de la generación del arco mediante la descarga de un capacitor, la duración del arco es generalmente corto [ARD01] y se denomina arco pulsado.

En el caso de arco en vacío, se trata de un arco con spots catódicos, cuyo material está formado por un plasma metálico del material del cátodo (principalmente) [KEL09]. Estos sitios puntuales son conocidos como *spots* que se mueven en la superficie del cátodo [PIE04,YCA04]. A corrientes muy elevadas ($> 10^3$ A) el ánodo también puede eyectar material (spots anódicos). También se los emplea para producir recubrimientos. El *spot* es un sitio activo del cátodo, donde el metal es evaporado, ionizado y emitido como un chorro de plasma. La temperatura en este punto es extremadamente elevada y la energía suficientemente alta para la evaporación de metal durante un lapso de tiempo muy corto, luego se auto-extingue y se re-inicia en una zona próxima al mismo. Debido que el arco posee una densidad de potencia muy elevada, se produce un alto grado de ionización, presentándose iones con diferentes estados de carga, partículas neutras y macro partículas (gotas) [PIN03].

2.2 Deposición de películas delgadas por PVD

La técnica de PVD (*Physical Vapor Deposition*) es un método de deposición de películas delgadas por condensación en fase vapor sobre materiales incluyendo procesos puramente físicos, las especies a depositar se extraen de un material sólido denominado blanco (*target*), y no hacen falta reacciones químicas para sintetizarlas de algún otro compuesto, como es el caso del CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [VOW78]. Hay esencialmente dos maneras de obtener las especies activas: evaporación y *sputtering*. La evaporación puede conseguirse por calentamiento, directo, indirecto o externo, por ejemplo con un cañón de iones. Una de las técnicas más eficientes es el arco catódico, que realizado en vacío, evapora parte del blanco extrayendo átomos neutros, iones en distintos estados de carga y hasta pequeñas gotas (llamadas *microdroplets*). El proceso de *sputtering* arranca mecánicamente especies del blanco por bombardeo de iones, y en este caso el proceso más eficiente es el *Magnetron Sputtering*.

Si el proceso es asistido por un plasma, ocurre un incremento de la velocidad de deposición debido a la presencia de iones que son eléctricamente acelerados hacia la superficie a tratar. Aunque la ventaja principal es que si el gas del plasma es reactivo como oxígeno o nitrógeno, se pueden formar especies reactivas en el plasma que luego darán lugar a compuestos que se depositan sobre el sustrato.

Esta técnica de PVD asistida por plasma posee un enorme potencial, ya que su versatilidad permite depositar una gran cantidad de elementos, compuestos y materiales, realizar gradientes de los mismos, modificar la estequiometría del depósito (controlando las variables de proceso); combinar capas de diferentes recubrimientos obteniendo multicapas, etc.

Es un proceso que demanda baja temperatura (entre 200 °C y 500 °C), por ello se aplica fundamentalmente a materiales que no pueden estar expuestos a altas temperaturas. Como contraparte, dado que el transporte de las especies se realiza por medios físicos, es necesario alto vacío. Sin embargo, la ventaja de la baja temperatura (con las facilidades técnicas que ello implica) y la ausencia de residuos de las reacciones químicas, han estimulado el crecimiento de las técnicas de PVD, siendo hoy dominadoras en algunas áreas como la de recubrimientos de nitruros y carbonitruros de titanio sobre herramientas de acero.

Desde el punto de vista tecnológico, los recubrimientos duros proveen valiosas propiedades a las superficies, como por ejemplo: alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción, formación de barrera física y química contra la corrosión, terminación superficial y color, entre otras, sin alterar las propiedades del material base. Dependiendo del material depositado, se encuentran recubrimientos de metales, aleaciones ferrosas y no ferrosas y materiales cerámicos. El nitruro de titanio (TiN) se encuentra

entre los más estudiados y utilizados por sus propiedades mecánicas y tribológicas siendo además, químicamente estable [VAK06] y altamente resistente a la corrosión en ácidos fuertes [MAR04]. Actualmente, estos depósitos incluyen una capa de Ti entre el sustrato y el recubrimiento de TiN, para mejorar la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [FPT05]. Asimismo, y de gran interés para la presente Tesis, diferentes estudios han mostrado que multicapas de Ti/TiN mejoran la resistencia a la corrosión del acero AISI 316L en el medio biológico [LLQ06].

2.3 Nitruración iónica

Entre los tratamientos por difusión destinados a endurecer la superficie de los materiales, se encuentra la nitruración, que implica la adición de nitrógeno a la superficie, pudiendo realizarse convencionalmente en un medio líquido (sales) o gaseoso. La incorporación de plasma en el tratamiento de nitruración fue patentado por primera vez en 1931 por J. J. Egan, en Estados Unidos y al año siguiente fue patentado por Berghaus, en Alemania; sin embargo, su uso comercial no se concretó sino hasta 1960 [ALV95].

En las técnicas convencionales, la capa pasiva que poseen algunos materiales, debe ser removida con anterioridad al tratamiento, en forma mecánica o química. Este proceso no sólo incrementa los costos del tratamiento sino, que también empeora la terminación superficial de las piezas tratadas (inclusive, la capa nitrurada tiende a quedar heterogénea por debajo de 600 °C [KMT92]).

En la nitruración iónica o asistida por plasma, la capa pasiva es removida previamente por un intenso *sputtering* con hidrógeno, argón o una mezcla de ambos [CEQ02]. Ambos procesos, nitruración + *sputtering*, ocurren durante el mismo ciclo de tratamiento [PIM01]. Esta metodología permite reducir el tiempo de tratamiento, el consumo de gases y energía; estos factores, sumados a que el proceso es no contaminante y que permite controlar en forma independiente y precisa la densidad de corriente, composición química del plasma, tiempo, presión y temperatura [EDE74], han favorecido su crecimiento convirtiéndolo en un proceso de alto rendimiento y flexibilidad.

Actualmente, la nitruración iónica se utiliza para endurecer la superficie de componentes mecánicas mejorando la resistencia al desgaste e incrementando la vida a la fatiga, no solo de materiales ferrosos, fundiciones y aceros, sino también de titanio y aleaciones de aluminio [EDE74,MCG95].

Un equipo de nitruración iónica convencional, Figura 2.3, consta de un reactor, cuya atmósfera contiene nitrógeno, que puede ir acompañado de hidrógeno y/o argón a una presión entre 1-10 hPa. La carga o pieza se conecta al polo negativo de un circuito eléctrico y constituye el cátodo, mientras que el horno o

cámara se conecta al polo positivo (potencial de tierra) y se comporta como ánodo. Entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial que puede variar entre 0,3 y 1 kV, generándose de esta forma un plasma observable a simple vista de aspecto luminiscente (*glow discharge*) que cubre las superficies a tratar. Sin embargo, esta configuración presenta algunos inconvenientes, entre los que se pueden nombrar la falta de homogeneidad de la temperatura en diferentes zonas del reactor, la aparición de arcos y efectos de borde y de cátodo hueco [L1B04-2].

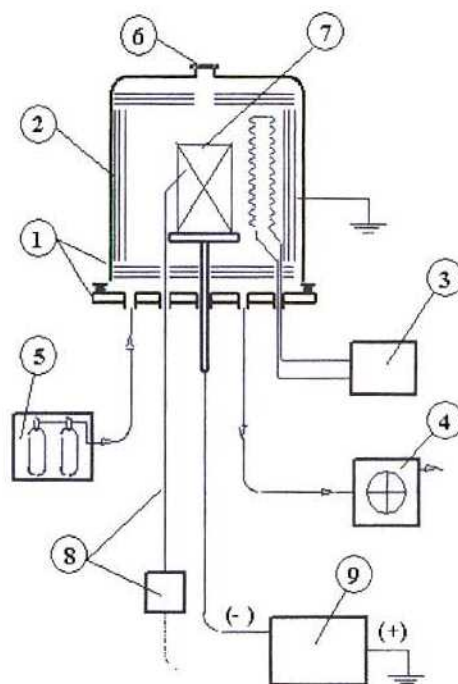


Figura 2.3. Representación esquemática de un equipo de nitruración iónica. 1- Cuerpo del reactor donde se ubican los pasantes de potencia, medición, control y cierres de vacío, 2- Aislación térmica, 3- Fuente de calentamiento auxiliar, 4- Equipo de bombeo, 5- Fuente de gases, 6- Visor, 7- Carga a tratar (cátodo), 8- Sensor y control de temperatura, 9- Fuente de ionización [CAB00]

Con la finalidad de solucionar algunos de estos inconvenientes se han incorporado, a los reactores convencionales fuentes de calentamiento auxiliar en la cámara, de forma de minimizar las diferencias de temperaturas. Se incorporaron las fuentes de corriente continua, DC pulsada (a diferencia de las antiguas de corriente continua), para disminuir la aparición de arcos [CAB00], permitiendo también establecer la cantidad de nitrógeno activo en la fase gaseosa, debido que es función del ciclo tiempo *on/off* (*duty cycle*) [MCB98].

Actualmente, se encuentra en estudio el efecto de las diferentes especies que componen el plasma. Sin embargo, se ha determinado que tanto los iones nitrógeno como los átomos neutros o excitados son las especies que favorecerían la nitruración. La utilización de esta propiedad es la principal diferencia entre la nitruración iónica y la técnica de post-descarga o *Active Screen* [ZLD06,TIB74, LIB04-2]. En la nitruración de post-descarga, el plasma no se forma entre las paredes del reactor y la pieza, sino en una malla metálica que cubre la muestra encontrándose separada de ella; el plasma envuelve la pieza (por medio de la ubicación de la bomba extractora de gases cerca de la pieza o por la aplicación sobre la misma de un pequeño potencial). De esta forma se disminuyen los efectos de borde y cátodo hueco debido a la ausencia de un campo eléctrico sobre la pieza misma [GEO01].

Finalmente, cabe destacar que tanto la nitruración asistida por plasma como la utilización de recubrimientos por PVD han sido estudiadas en una gran cantidad de aceros, encontrándose que una combinación de dichos tratamientos superficiales otorga, entre otras propiedades, una buena resistencia a la fatiga, al desgaste y a la corrosión [BDS98]. En el caso de los aceros inoxidables austeníticos, provee un soporte mecánico para el recubrimiento duro, evitando que este falle por fractura frágil debido a la deformación del sustrato [DEC07]. El recubrimiento de materiales pre-nitrurados puede ser realizado en el mismo reactor, denominado proceso híbrido, o en reactores diferentes tomando el nombre de tratamientos dúplex [FPT05].

2.3.1 Modelos de nitruración iónica

Una gran cantidad de investigadores se han abocado a la tarea de obtener un modelo para la técnica de nitruración iónica. Sin embargo, aún hoy no existe un consenso sobre el tema debido que dichos modelos se basan, principalmente, en ponderar la importancia de los diferentes factores que involucran el plasma en el proceso, tales como: difusión del nitrógeno, efecto del plasma sobre el medio y la superficie a tratar (como generador de especies activas y defectos en el material, entrega de energía a las citadas especies y a la superficie, etc.), temperatura del proceso, mezcla de gases, duración de los tratamientos, como así también estructura, textura cristalina y composición química del material tratado, entre otros.

Uno de los modelos más aceptados en los inicios de la aplicación de la nitruración iónica fue descrito por Kölbel, entre 1965 y 1968 [PER02] (Figura 2.4), y que reafirmó Edenhoffer en 1974 [EDE74], para la nitruración de hierro y aceros de baja aleación. Según B. Edenhoffer [EDE74], los átomos de Fe expulsados de la superficie durante el *sputtering*, pueden combinarse con los átomos reactivos del nitrógeno en el plasma cerca de la superficie, dando lugar a nitruro de hierro FeN. Una vez formados estos nitruros, se depositan

sobre la superficie y son condensados a temperatura de tratamiento (350 °C - 600 °C). Dado que estos compuestos son inestables en estas condiciones, se descomponen en nitruros Fe_2N , Fe_3N y Fe_4N dando lugar a la liberación del nitrógeno, que en parte difunde en la pieza y parte vuelve al plasma.

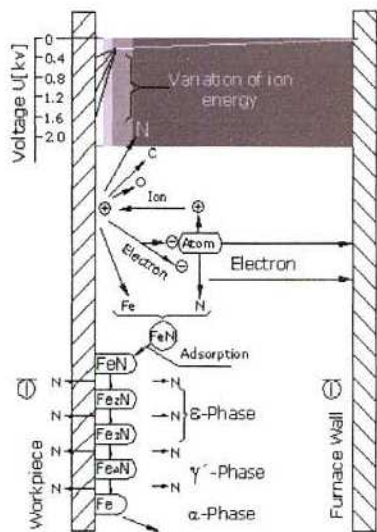


Figura 2.4 Modelo de nitruración iónica de K  lbel, *Sputtering/Calentamiento/Condensación* [EDE74]

Lo descripto anteriormente representa el comportamiento de las especies en el plasma, y de qué forma estas llegan hasta la superficie de los materiales para, posteriormente, difundir dentro de los mismos. Los modelos propuestos debajo surgen de integrar las variables producidas por el plasma, a las ecuaciones convencionales de difusión, desprendiéndose de aquí la importancia que posee la difusión en los tratamientos termoquímicos [BOK80], aún en los asistidos por plasma.

Tres relaciones importantes gobiernan la difusión; la primera y segunda Ley de Fick, Ec. 2.1 y 2.2, respectivamente, y la variación del coeficiente de difusión D con la temperatura [BOK80,LAA87]. Todas estas ecuaciones tienen un término que representa el flujo, J ; una difusividad, representada por el Coeficiente de Difusión, D ; y la derivada de la concentración con respecto a la distancia [GEA98]. La Ec. 2.1 a, representa el potencial químico en función de la composición química C , la temperatura, T , y las fuerzas impulsoras (externas o internas) actuando sobre las partículas del sistema, p . Todos estos factores establecerán un flujo de partículas dentro del material [DIP95].

$$J = -D \nabla \mu(C, T, p)$$

Ec. 2.1 a

En el caso que no existan fuerzas externas, si consideramos que la difusión se produce sólo en la dirección del eje x y que la concentración C de soluto no depende de y ni de z , obtenemos la Ec. 2.1 b [BOK80]:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \tag{Ec. 2.1 b}$$

donde $\partial C / \partial x$ representa la variación de concentración del elemento difusor en función de la distancia.

La segunda ley de Fick, Ec. 2.2 permite resolver los problemas de difusión cuando no existe un régimen estacionario [BOK80]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{Ec. 2.2}$$

Esta es una ecuación diferencial de 2^{do} orden en derivadas parciales que tiene solución analítica sólo bajo ciertas condiciones iniciales y de contorno. Las soluciones expresan la forma del perfil de concentración o perfil de penetración $C(x,t)$ y permiten el cálculo del coeficiente de difusión D a partir del perfil de concentración respecto de x obtenido experimentalmente.

Considerando las siguientes condiciones iniciales y de contorno para resolver la Ec. 2.2; diremos que la muestra es semi-infinita ($-\infty < x < 0$) con concentración inicial C_s , D es constante y la concentración superficial C_0 también es constante durante todo el tiempo que dura la experiencia. Dichas condiciones podemos expresarlas de la siguiente manera [DYP95, DEG88, DIA03]:

Condición inicial:	$t = 0, x > 0, C(x,0) = C_s$
Condición de contorno:	para todo $t > 0, x = 0, C(0,t) = C_0$

Para este caso, la solución correspondiente a la segunda ley de Fick es:

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{Ec. 2.3}$$

donde erf es la función error o integral error de Gauss, la cual se define como:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz \tag{Ec. 2.4}$$

En el caso particular en que $C_s = 0$ de la Ec. 2.3 obtenemos la siguiente solución:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{ó} \quad N(x,t) = N(0,t) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \tag{Ec. 2.5}$$

donde $N(x,t)$ es la concentración de nitrógeno (N) en el tiempo t y la posición x ; $N(0,t)$ es la concentración constante en la superficie; D es el Coeficiente de Difusión de N en la matriz del acero; y $erfc$ es la función error complementaria la cual se define como $erfc(x)=1-erf(x)$ [BOK80, DYP95, MGR11].

T. Moskaliovienė y col. [MGR11], propusieron su modelo de difusión de N en el acero inoxidable austenítico AISI 316L, considerando la ecuación de difusión de un elemento en otro en un material semi-infinito, Ec. 2.5, y expresando D por la siguiente Ec. 2.6, donde U_d es la energía de activación de difusión y D_0 es el coeficiente de difusión sobre la superficie:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{U_d}{kT}\right) \quad \text{Ec. 2.6}$$

Estudios realizados hasta aproximadamente 1995 [DDK98], describían, por observación de lo ocurrido experimentalmente, que en la nitruración asistida por plasma la difusión de nitrógeno en la capa nitrurada era controlada por el crecimiento de la capa de nitruros en la superficie [DDK98]. Sin embargo, años mas tarde, V. I. Dimitrov y col. [DDK98], plantearon un modelo que considera el efecto del *sputtering* en la nitruración. La diferencia entre el tratamiento en un medio gaseoso y el asitido por plasma, recae en que mientras en el primero la difusión del nitrógeno sigue una ley cuadrática (ecuación convencional de difusión Ec. 2.3); en el segundo, la superficie sometida a *sputtering*, sufre una recesión, siendo en el caso de la implantación iónica en forma lineal con el tiempo. El *sputtering* no es el único que provoca una reducción efectiva del perfil de la capa nitrurada; sin embargo, es el que establece un espesor final estacionario. En el modelo citado, la ecuación de difusión incorpora un término, v_s , que representa la velocidad de recesión debida al *sputtering*, Ec. 2.7, dando como resultado la variación temporal característica del perfil de difusión x_d (velocidad de nitruración) dada por:

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{2D}{x_d} - v_s \quad \text{Ec. 2.7}$$

Consecuentemente, el espesor de la capa nitrurada es limitado por el espesor auto-controlado estacionario, $x_{\infty}=2D/v_s$ [DDK98].

La Figura 2.5 muestra las curvas de los datos experimentales y la aproximación del espesor de capa calculado en forma convencional y considerando el efecto del *sputtering*.

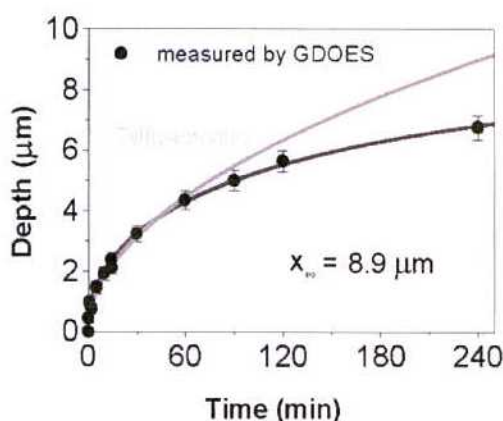


Figura 2.5 Acero inoxidable nitrurado a V : 0.7 keV, Densidad de corriente: 2 mA/cm^2 a 400°C ; la línea negra representa los datos experimentales y la aproximación utilizando la ecuación que considera el *sputtering* con los parámetros $D = 1.95 \cdot 10^{11} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $v_s = 4.5 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$. La línea gris representa el espesor de la capa considerando sólo la difusión [DDK98]

L. Pranevicius y col. [PTR01], destacaron que el coeficiente de difusión calculado para la nitruración gaseosa no debería usarse para el caso de la nitruración asistida por plasma. La mejora observada en la nitruración iónica respecto de la gaseosa, estaría relacionada con el exceso de la concentración de vacancias asociada al bombardeo iónico de nitrógeno de baja energía, considerando la difusión de pares vacancia-iones nitrógeno.

Por su parte, W. Möller y col. [MPT01], también desarrollaron un modelo para aceros inoxidable, especialmente austeníticos, basándose en dos observaciones puntuales: la primera que la fracción atómica de N, en la capa nitrurada, se encontraba muy cercana al contenido de Cr y la segunda, que la difusión del nitrógeno es elevada y el perfil de concentración es diferente al presentado por otros procesos de difusión. Por este motivo, dichos investigadores, hicieron especial incapié en que se debe prestar atención a las condiciones de borde consideradas para explicar estos fenómenos con las ecuaciones convencionales de difusión de Fick. Esta peculiaridad fue relacionada por los autores con el modelo *trapping-detraping* [MPT01, PTR01].

En el modelo *trapping-detraping*, los átomos de Cr juegan un rol crucial debido al efecto de uniones químicas donde el Cr forma “trampas” o sitios para el N [MGR11]. De hecho, la unión química preferencial entre el Cr y el N en la fase austenita expandida, γ_N , ha sido observada por J. P. Riviere y col. [RCM02], por medio de XPS, en AISI 304L con una relación N/Cr muy cercana a 1 [MPT01], lo cual sustenta el rol específico del Cr en el transporte de átomos de nitrógeno [RMV02], a partir de una unión selectiva y dominante entre ambos átomos (este hecho no fue observado en las capas superficial y adyacente al

material base de la capa nitrurada). Un comportamiento diferente se presenta con el Fe, donde la unión con el nitrógeno es sólo observada como una contribución menor. El Fe fue detectado principalmente en estado metálico en la austenita expandida determinándose así que éste no juega un rol importante en el control a largo alcance del nitrógeno en la formación del espesor de la capa de austenita expandida [RCM02]. Cabe destacar también, que el modelo *trapping-detrapping* se ha correspondido satisfactoriamente con los resultados experimentales hallados para monocristales no ocurriendo lo mismo cuando se trata de policristales.

Debido a que la Ec. 2.5 no describe el perfil de concentración de N observado experimentalmente en el acero, se incorporaron los términos que representan el modelo *trapping-detrapping*. De esta forma, el total de la concentración de nitrógeno, $C(x, t)$, es compuesta para la fracción de soluto, C_s , y la fracción de atrapados (*trapped*), C_t [MPT01]:

$$C(x, t) = C_s(x, t) + C_t(x, t) \quad \text{Ec. 2.8}$$

Considerando la Ec. 2.8, las ecuaciones de difusión quedan dadas de la siguiente manera [MPT01]:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_s}{\partial x^2} + j_0 f_R(x) - T(x, t) \quad \text{Ec. 2.9}$$

donde j_0 es el flujo incidente, f_R el rango de distribución y T el término que representa las trampas de acuerdo a la Ec. 2.10:

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = T(x, t) \quad \text{Ec. 2.10-a}$$

$$T(x, t) = 4\pi D R_T \left[C_s(C_T - C_t) - z n_H C_t \exp\left(\frac{U_T}{kT}\right) \right] \quad \text{Ec. 2.10-b}$$

Esta ecuación es válida para “trampas” que saturan con un solo átomo por trampa, con control de difusión por *trapping-detrapping*. R_T , C_T y U_T denotan el radio de captura, la concentración y la energía vinculada a la trampa, respectivamente; n_H es la densidad de agujeros y z es el número de coordinación cercano a la unidad [MPT01].

Recientemente, A. Galdikas y col. [GAM10] propusieron considerar el gradiente de tensión sufrido por la matriz debido a la incorporación de nitrógeno. A partir de la incorporación de nitrógeno aparece un nuevo componente del potencial químico ya que el gradiente de concentración de nitrógeno también afecta el transporte de nitrógeno en el acero inoxidable. El perfil de nitrógeno obtenido, el cual considera las tensiones internas como fuerza impulsora para la difusión, presenta un buen ajuste con los resultados

experimentales. El proceso de difusión es más intensivo cuando las tensiones internas son altas, viéndose modificado el coeficiente de difusión.

A la Ec. 2.1 a, se le incorpora un factor relacionado con las tensiones internas, de forma que el gradiente del potencial químico queda ahora expresado por la Ec. 2.11 [GAM10]:

$$J = -D\nabla\mu(C, T, p) = -D(\nabla C + k_p \nabla p) \quad \text{Ec. 2.11}$$

donde p representa parte de la fuerza impulsora. En los elementos sólidos, p puede ser relacionada con la tensión a partir de $p = -\sigma$, la cual puede ser representada por un tensor ($\sigma = \sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}$). La tensión hidrostática σ es parte del tensor. El factor k_p , se calcula a partir de: $k_p = V_N C / RT$, siendo V_N el volumen molar del nitrógeno en la matriz del sólido, R la constante de los gases y T la temperatura.

El potencial químico del nitrógeno como componente en la matriz del acero depende de la concentración de nitrógeno y de la tensión mecánica σ :

$$\mu = \mu(0, C) - V_N \sigma \quad \text{Ec. 2.12}$$

donde $\mu(0, C)$ representa el potencial químico de nitrógeno en el estado libre de tensiones ($\sigma = 0$).

Los autores [GAM10], proponen para este modelo, usar la dependencia lineal para la tensión $\sigma(x)$, definida anteriormente por otros autores, para nitruración o carburización, como:

$$\sigma(x, t) = -X_{tensión} C_{nitrógeno}(x, t) \quad \text{Ec. 2.13}$$

donde $X_{tensión}$ es una constante de proporcionalidad.

Finalmente, citaremos algunos de los investigadores que se concentraron en la estructura cristalina del acero como respuesta a las variaciones observadas en el proceso de difusión del nitrógeno. Entre ellos, K. Ozbaysal y O.T. Inal [OZI86], nitruraron muestras de acero inoxidable martensítico AISI 410, ferrítico AISI 430 y austenítico AISI 321; observándose que a igual temperatura, 520 °C, el espesor de la “capa de compuestos” (compuesta por nitruros de hierro y aleantes presentes en el acero) fue mayor para el acero martensítico, seguido por el ferrítico y por último el austenítico. En parte, los autores adjudicaron dicho comportamiento a la difusión del nitrógeno en cada una de las estructuras cristalinas propias de cada acero. Esto se debe a que la energía de activación de difusión para el nitrógeno es más elevada para la estructura fcc, austenítica, (47.3 kcal/mol) en comparación con la correspondiente para la estructura bcc, ferrítica (18.3 kcal/mol).

Por otro lado, comparada con las fases de equilibrio $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ y $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ formadas en hierro puro o en matrices de acero ferrítico, el acero inoxidable austenítico puede retener un mayor porcentaje de nitrógeno en solución [SMC02] constituyéndose una única capa denominada capa nitrurada. H. Kuwahara y col. [KMT92], reportaron (en muestras de AISI 316 nitruradas a 550 °C) la presencia de una única capa nitrurada en la

cual el nitrógeno difundió dentro de la matriz del acero, presentando un frente de difusión sugiriendo que la difusión de nitrógeno en la matriz predomina a la difusión por borde de grano.

2.3.2 Microestructura de aceros inoxidables austeníticos nitrurados

Las propiedades obtenidas en la capa nitrurada, tales como resistencia a la corrosión, propiedades mecánicas, espesor y resistencia al desgaste, entre otras; dependen del tratamiento de nitruración, de los parámetros utilizados (temperatura, mezcla de gases, tiempo_{on/off}, densidad de corriente, etc.), y características del reactor utilizado. Respecto de esto último, cabe destacar que es de suma importancia conocer y caracterizar el reactor usado, la forma en la que es conveniente colocar las piezas dentro del mismo, las temperaturas de trabajo, etc.; debido a que en numerosas oportunidades se encuentran publicaciones que, aún trabajando con los mismos materiales y en las mismas condiciones, presentan diferencias en sus resultados, en algunos casos leves, y en otros resultados que conllevan una mayor discusión.

Los tratamientos de nitruración convencionales son realizados a temperaturas aproximadas de 550 °C, hecho que mejora las condiciones frente al desgaste pero, para el caso de los aceros inoxidables, disminuyen la resistencia a la corrosión debido a la precipitación de nitruro de cromo (CrN, Cr₂N) [OZI86,ZHB85]. Actualmente, la nitruración iónica es muy utilizada en aceros inoxidables, porque permite realizar tratamientos a bajas temperaturas, entre 300 °C y 450 °C [SLB99], de forma tal que la difusión del Cr es reducida y, consecuentemente, la formación de nitruro de Cr inhibida [SOB10,SMC02]. Asimismo, como ya fue expresado, mediante un *sputtering* previo al tratamiento es posible eliminar la película pasiva, favoreciendo la difusión de nitrógeno en el material [DDK98].

Cuando los aceros inoxidables austeníticos son nitrurados a bajas temperaturas, entre 350 °C y 450 °C aproximadamente, se forma una capa superficial la cual ha sido llamada de diferentes maneras y sobre la que aún hoy se discute [FMP00]. La formación de esta capa fue descrita inicialmente por Ichii y col. [MHL99] y E. Menthe y col. [MRS95] como “fase S” con estructura cristalina cúbica de caras centrada, fcc; mientras que otros autores [MLV99], discuten sobre la posibilidad de la existencia de dos fases S diferentes, denominadas S₁ y S₂. Seguidamente, fue denominada por Dearnley y Angelini y col. [citados en MHL99] como fase ε’ (con estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo, bct). Marchev y col. [MHL99] la designaron “fase m” ya que la nomenclatura “fase S” conllevaría al error de asociarla con una fase fcc y el nombre ε’ implicaba una estructura hexagonal [SMC02]. Por ello, estos últimos la denominaron “fase m” ya que podría

relacionarse con la fase martensítica, fase naturalmente metaestable [MHL99,SOB10]. M. P. Fewell y col. [FMP00], concluyen que la estructura cristalina de la fase presente es triclinica.

Finalmente, la denominación "austenita expandida" es la denominación más frecuente y actualmente diferentes autores la han llamado fase " γ_N ", ya que dicha fase posee estructura fcc con un elevado contenido de nitrógeno [MLV99,KMT92,FMP00] en solución, ubicados en los sitios octaédricos [MHL99,XYW03]. El porcentaje de nitrógeno (en la nitruración a bajas temperaturas) es de aproximadamente 20% (o 30% [MLV99]) y una expansión interplanar de aproximadamente 12% [GAM10]. En algunos casos, dependiendo de la temperatura de nitruración, la fase γ_N se encuentra acompañada de la fase cúbica (γ' -Fe₄N) y fase hexagonal (ϵ -Fe₂₋₃N) [SOB10]. Sin embargo, el estudio de su composición química, su estructura cristalina, como así también sus propiedades mecánicas y tribológicas aún hoy son estudiadas.

Las discusiones descriptas en el párrafo anterior, se encuentran, generalmente, basadas en el estudio de las superficies nitruradas por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (XRD). En este sentido, numerosos investigadores [CHS04,OZI86,SMC02,XWY05,ZHB85,XYW03] observaron que los picos del difractograma de muestras nitruradas a baja temperatura se encuentran ensanchados y desplazados hacia ángulos menores en comparación con los correspondientes a la estructura γ (fcc) sin nitrurar. Sin embargo, los picos γ_N se encuentran gradualmente corridos hacia ángulos mayores a medida que aumenta la profundidad de la capa, sugiriendo, como es de esperarse, que el parámetro de red de la solución sólida supersaturada decrezca con la disminución de nitrógeno en solución, hecho que ocurre a medida que aumenta la distancia desde la superficie [XYW03]. Estudios llevados adelante por algunos autores [MLV99] muestran que los planos (111) y principalmente los planos (200) presentan un corrimiento hacia ángulos menores mayor que otros planos, hecho que pone de manifiesto el cambio anómalo en la celda [SMC02,FMP00]. De esta forma, el pico γ_N (200) se encuentra más desplazado que el pico γ_N (100), relativo al pico del sustrato, y en las distintas profundidades estudiadas. La anormalidad del corrimiento del pico (200) puede ser explicada asumiendo una elevada densidad de fallas de apilamiento en la fase γ_N , (o debido a que la velocidad de difusión del nitrógeno en el plano (200) es mayor a los planos (111), (220) y (311) [WOW94]). Esto último también puede atribuirse a que la estructura fcc es rica en defectos, siendo la difusión del nitrógeno preferencial en algunos planos, tales como el plano (200) [XYW03]. Directamente relacionado con la supersaturación de N en la red fcc, se destaca que la deformación de la red austenítica provocaría tensiones residuales internas. Cabe destacar también que, si la temperatura de nitruración es relativamente baja, los defectos en cristales juegan un rol muy importante en la difusión de nitrógeno [OZI86].

Otra propiedad inusual de la fase γ_N se encuentra relacionada con su naturaleza magnética. Dependiendo del contenido de N y asociado a la expansión de la celda, esta fase posee características tanto ferromagnéticas como paramagnéticas. Debido que esta propiedad se relaciona con el contenido de N y la deformación de la red o cambio de estructura cristalina, puede variar dentro del espesor de la capa nitrurada [COR09,FMP00,MML08,BAR04].

Finalmente, en el caso que existan elementos de aleación formadores de nitruros en el acero, la dureza aumentará y la velocidad de penetración del nitrógeno durante la nitruración será función no sólo de la temperatura, sino también de la interacción entre los elementos de aleación y el nitrógeno. Dicha interacción ha sido evaluada como débil o fuerte. Elementos como el Al y Ti han sido incluidos dentro de los que poseen una interacción fuerte, mientras que otros, como el Cr han sido incluidos como débiles o fuertes dependiendo de su porcentaje. Concentraciones de Cr alrededor de 5,6 %wt. poseen una interacción moderada o intermedia (al igual que Mo y V), mientras que concentraciones mayores favorecen una interacción fuerte.

Una de las propiedades sobre la que actúan los elementos de aleación es la dureza. Elementos de aleación con interacción débil forman capas con perfiles de difusión de nitrógeno suaves y perfiles de dureza también suaves, mientras que los de interacción fuerte forman un tipo de perfil con caída abrupta [PIM01]. Por ello, los aceros con óptimas relaciones de nitrurabilidad resultan de un balance crítico entre los elementos de aleación y sus cantidades.

De todo lo antedicho, se puede concluir que, en líneas generales, se ha determinado que a 400 °C la difusión del nitrógeno (un elemento intersticial) en la celda del acero inoxidable austenítico es alentada, mientras la difusión del cromo (elemento sustitucional) es desfavorecida. El cromo no precipita como nitruros (CrN o Cr_2N) y se mantiene en solución sólida permitiendo la formación del óxido protector en superficie. La elevada concentración de nitrógeno en la red de hierro resulta en la producción de elevadas tensiones de compresión. Si la temperatura excede los 420 °C (693 K), la solubilidad del nitrógeno en la austenita es alcanzada y la fase metaestable, γ_N , es descompuesta y ocurre la precipitación de nitruro de Cr, el cual es relativamente estable. Cabe destacar que, esta temperatura podría ser alcanzada en algunos bordes de las muestras o de las piezas [SOB10], hecho que toma mayor relevancia a 500 °C, favoreciendo la formación de nitruros de CrN y Fe_4N debido a la descomposición parcial de la fase austenita expandida [JEK01], hecho que también puede provocar la aparición de fisuras en la capa nitrurada.

La modificación de los parámetros de proceso juega un rol importante en el resultado obtenido en el material tratado. Diferentes autores han nitrurado acero inoxidable austenítico encontrando que para el caso de la nitruración DC pulsada los parámetros: tiempo de proceso (t) y temperatura (T), se destacan por sobre el tiempo *on/off* ($t_{on/off}$) y la mezcla de gases en la atmósfera de tratamiento. De esta forma, se confirmó también que la temperatura posee mayor influencia sobre el espesor de la capa nitrurada y la dureza que la modificación del pulso de la frecuencia ($t_{on/off}$) [JEK01] y que sobre la microestructura [WXP09]. Cabe destacar también que, la modificación del $t_{on/off}$ posee una marcada influencia en la rugosidad [JEK01] y microestructura; una reducción del tiempo *off*, conlleva a una fuerte distorsión de la red y un incremento del tiempo *off* provocaría un pequeño corrimiento de los picos de difracción y una capa modificada delgada, inclusive podría no formarse [MER99].

2.4 Comportamiento frente a la corrosión

2.4.1 Aceros inoxidables nitrurados

Los elementos de aleación, Cr y N, son agregados al acero para mejorar sus propiedades frente a la corrosión. El Cr se combina con el oxígeno y forma un film de óxido de cromo denso que cubre la totalidad de la superficie protegiéndolo del ataque de la corrosión y previniendo que esta sea generalizada. El nitrógeno se disuelve durante el proceso de corrosión y reacciona con el H^+ en solución formando NH_4^+ . Debido a la reacción catódica ($[N] + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NH_4^+$), el pH local se incrementa permitiendo la facilidad de la re-pasivación. Sin embargo, el efecto beneficioso de Cr y N puede ser considerado sólo cuando estos se encuentran en solución sólida y en concentraciones suficientemente altas.

Tal como hemos citado anteriormente, la nitruración iónica de los aceros inoxidables austeníticos a temperaturas de 500 °C o mayores, mejora la dureza y la resistencia al desgaste, mientras que las propiedades de resistencia frente a la corrosión son usualmente disminuidas debido a la formación de nitruros de cromo muy duros y estables [FBG06,BFG06,CMK06]. El *pitting* comienza con frecuencia, en los precipitados e inclusiones, siendo conocidos el rol del MnS (sulfuro de manganeso) en el comienzo y crecimiento del *pit* [HJG96].

Este problema no fue resuelto sino hasta la década del '80 donde Zhang y T. Bell propusieron la nitruración iónica a bajas temperaturas para el acero inoxidable austenítico [LEZ97]. La formación de CrN, disminuye la presencia de nitrógeno y cromo en solución sólida, limitando la formación del film pasivo sobre la superficie y permitiendo el deterioro del material con la consecuente pérdida de resistencia a la corrosión [XLH08,CMK06]. Disminuyendo las temperaturas de tratamiento a 450 °C o menores [FBG06,SOB10,MRS95] como 420 °C [LIB06], la difusión del cromo se reduce y, consecuentemente, la formación de nitruro de cromo es inhibida [FBG06, SOB10] (aunque dependerá también del tiempo de tratamiento).

El ensayo de corrosión en solución de NaCl (3.0-3.5 wt.%) es un ensayo típico para muestras nitruradas, siendo los resultados contrastados con los de muestras sin nitrurar como testigo. La curva de polarización anódica obtenida en el ensayo de corrosión de muestras sin tratar presenta una curva típica, en la que se observa una zona de disolución activa a bajo potencial, seguida de una región con un potencial de picado, que representa una caída en la pasividad [CMK06].

A partir de diferentes estudios, se ha determinado que la fase austenita expandida, formada en los aceros inoxidables nitrurados a bajas temperaturas, posee un efecto beneficioso respecto de la resistencia a la corrosión [LIB06]. Los ensayos de corrosión realizados en solución NaCl [SBK99,LIB04,CMK06], mostraron que el acero inoxidable austenítico nitrurado por plasma a baja temperatura posee una buena resistencia al *pitting* [FBG06,XLH08], inclusive, algunos autores destacan que si la nitruración se lleva a cabo a bajas temperaturas, el comportamiento de las muestras nitruradas es similar al de las muestras sin nitrurar [GMK06, SMC02]. En general, las curvas presentan un corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más altos, dentro de la región de evolución del oxígeno [CMK06]. Asimismo, dicho comportamiento anódico depende de la temperatura y tiempo de tratamiento [NFA07]; por ejemplo: para bajas temperaturas y tiempos cortos de tratamiento, se han observado respuestas similares a la de las muestras sin tratar. A medida que se incrementa el tiempo de nitruración, las curvas ya no presentaban una zona pasiva. A temperaturas de tratamiento elevadas (450 °C - 723 K y 500 °C - 773 K) se produce un incremento en la densidad de corriente en la región anódica, debido a la formación de CrN [CMK06].

Por otra parte, cuando se incrementa el contenido de nitrógeno, se produce un aumento en las tensiones internas que podrían producir fisuras en la capa nitrurada, facilitando el contacto de la matriz con la solución en el ensayo de corrosión reduciendo la resistencia a la corrosión. Esta resistencia podría disminuir aún más con la precipitación de nitruros [AMM07].

2.4.2 Recubrimientos de TiN por PVD

Los recubrimientos duros por PVD, tal como hemos citado anteriormente, son excelentes para mejorar la resistencia a la corrosión y al desgaste. Sin embargo, los recubrimientos deben encontrarse libres de poros o fisuras para que la mejora sea efectiva y no se produzca corrosión a través de los mismos, hecho que provocaría *pitting* [BTC07] seguido, en algunos casos, de delaminación del recubrimiento [DBH95]. En este sentido, el primer paso ocurre en la parte exterior del defecto, poro, etc., y luego toma lugar la delaminación del recubrimiento duro. Por ello, diferentes autores recomiendan realizar multicapas de recubrimientos duros con diferente conductividad [RKT98]. Para el acero AISI 316 recubierto con TiN, ambos, sustrato y TiN, son resistentes a la corrosión en ácido sulfúrico [QWT06].

En relación a los recubrimientos dúplex, los ensayos electroquímicos mostraron ventajas por sobre los recubrimientos convencionales de TiN y el acero inoxidable sin recubrir. El depósito de recubrimiento TiN sobre el acero inoxidable pre-nitrurado posee un potencial de corrosión, E_{corr} , más positivo y la densidad de corriente decrece en uno o dos ordenes de magnitud en un medio ácido [RKT98]. Este hecho fue destacado en la nitruración por plasma del acero AISI 304 a bajas temperaturas seguido por la deposición del recubrimiento de TiN, revelando que el tratamiento dúplex, puede proveer una protección confiable frente a la corrosión en un medio ácido (como solución 0.1 M H_2SO_4 + 0.05 M HCl) y agua artificial neutral [RKT98].

2.4.3 Ensayos de corrosión en soluciones biológicas

Para la aplicación en materiales biomédicos, es importante conocer qué resultados pueden obtenerse durante la exposición in-vivo de la fase γ_N . Además, es necesario investigar el comportamiento de los tejidos, las células o el medio biológico en contacto con dicha fase. Ensayos realizados indicarán que la fase γ_N obtenida por nitruración sobre el acero inoxidable posee una combinación de buena resistencia al desgaste y a la corrosión por picado en solución de Ringer a pH 7,2 a 37 °C; asimismo, también ha sido satisfactoria para la aplicación de acidificación localizada en solución fisiológica causada por la implantación quirúrgica y correspondiente a la inflamación del tejido circundante [LEZ01].

Para los ensayos de corrosión con solución que simula los fluidos orgánicos en la presente Tesis, se eligió la solución de Ringer, cuya composición química en (g/l) fue: 9 NaCl, 0.24 $CaCl_2$, 0.43 KCl y 0.2 $NaHCO_3$ (pH: 7.8), la cual simula la composición de los fluidos corporales [KSS10].

2.5 Comportamiento frente al desgaste

2.5.1 Tribología - Generalidades

El término tribología fue introducido en el año 1966 y se define como “La ciencia que estudia la interacción de las superficies en movimiento relativo”, a partir de dicha interacción surgen la fricción y el desgaste [HOM94]. La interacción se pone de manifiesto en los diferentes tipos de contacto, los cuales pueden depender de [HOM94]:

- a) el número de cuerpos que se ponen en contacto,
- b) la macro-geometría de los cuerpos (problemas en dos o tres dimensiones),
- c) la topografía superficial (superficies lisas o rugosas)
- d) propiedades mecánicas de los cuerpos (módulo elástico, dureza, etc.)
- e) modo de deformación (elástico, plástico)
- f) fuerzas de contacto
- g) tipo de movimiento relativo (rodadura, deslizamiento, rodadura-deslizamiento, impacto, etc.)
- h) la velocidad del movimiento relativo

Uno de los aspectos más importantes en el estudio de la tribología, es la terminación superficial de los materiales en contacto. Las superficies no son totalmente lisas, poseen una rugosidad. En algunos casos este acabado es acorde a los requerimientos dimensionales de las piezas, mientras que en otros, puede deberse a limitaciones tecnológicas propias del proceso de fabricación. Aun luego que la superficie haya sido cuidadosamente pulida, permanece una rugosidad a escala atómica. De esta forma, la desviación de la superficie lisa ideal se presenta a diferentes escalas denominadas: ondulación (desviaciones a gran escala), ondas y rugosidad (desviaciones en el rango μm o nm), Figura 2.6 [HOC78,HAN92V18].

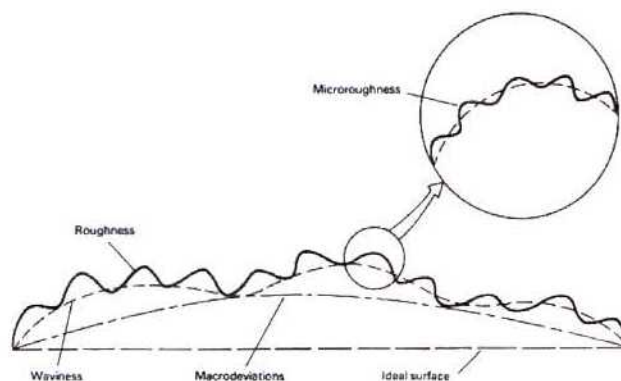


Figura 2.6: Esquema de la superficie de un sólido que muestra desviaciones a diferente escala respecto del plano ideal [HAN92V18]

Con el objeto de describir la superficie real, Schmaltz [HOC78] distinguió una zona compuesta por el material base, una capa de material trabajada mecánicamente y una capa externa formada por óxido, gases adsorbidos y contaminantes, Figura 2.7. Además, la presencia de enlaces atómicos insatisfechos hace que la superficie posea una alta energía superficial, promoviendo reacciones espontáneas con el medio ambiente, que tienden a bajar esta energía a través de la formación de una capa de óxido y también productos absorbidos y adsorbidos.

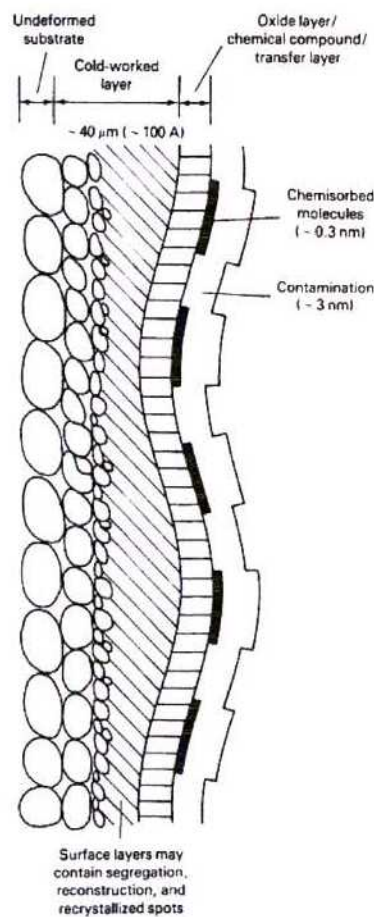


Figura 2.7: Esquema del corte transversal de superficie que muestra las diferentes capas que lo componen [HOC78]

Cuando las superficies se encuentran sometidas a desgaste, la superficie puede modificarse debido a la temperatura ambiente y la sufrida durante el proceso de desgaste y fricción, presión de contacto y los cambios en la rugosidad de las superficies sólidas, entre otras; como así también la composición química [BHB00C5].

2.5.2 Fricción

Las leyes experimentales que gobiernan la fricción entre cuerpos sólidos, son generalmente llamadas leyes de Coulomb (formuladas en 1875). Estas leyes establecen los siguientes términos generales [HAN92V18]: la fricción estática podría ser mayor que la fricción cinética (o dinámica); la fricción es independiente de la velocidad, la fuerza de fricción es proporcional a la carga aplicada y la fuerza de fricción es independiente del área de contacto [BHB00C5]. La razón entre la magnitud de la fuerza máxima de fricción y la magnitud de la fuerza normal se llama coeficiente de fricción μ (o CoF) estático de las superficies implicadas, $\mu = F/F_N$ [HOC78,HAN92V18,BHB00C5]. La fuerza de fricción se opone al movimiento y nunca contribuye a él. Un modelo sencillo [HOC78], que considera los diferentes estados de cada micro-contacto, podría desarrollarse por medio de los siguientes procesos:

- i - deformación elástica de asperezas,
- ii - deformación plástica de asperezas,
- iii - *ploughing*,
- iv - tensiones de corte en las uniones adhesivas.

Aunque no es posible predecir valores absolutos de fricción, se han definido diferentes rangos de fricción. Fricción baja podría deberse a la fricción por rodadura, por contacto elástico o entre superficies lubricadas. Fricción intermedia es encontrada entre materiales que poseen durezas moderadas y no se encuentran cuidadosamente limpias. Elevado nivel de fricción es usualmente encontrado en metales limpios, la cual puede estar acompañada de una elevada deformación plástica [BHB00C5].

Cabe destacar que si bien numerosos modelos matemáticos han sido propuestos para predecir el coeficiente de fricción y su comportamiento a lo largo del tiempo; las soluciones que presentan suelen acotarse a condiciones muy específicas, hecho que sin duda ocurre, inclusive, en el área experimental [HOC78].

2.5.3 Desgaste

El desgaste ha sido definido como la remoción de material desde una superficie sólida como resultado del contacto de una superficie en movimiento respecto de otra. De esta forma, tanto el desgaste como la fricción se refieren al estudio de las modificaciones que sufren superficies en movimiento relativo. Sin embargo, en algunos casos las diferencias y similitudes entre ambos fenómenos no es trivial y no siempre un elevado desgaste se encuentra asociado a una elevada fricción y viceversa [HOM94].

Tres tipos representativos de volumen de desgaste son mostrados en la Figura 2.8. Tipo I, muestra una velocidad de desgaste constante; Tipo II muestra un desgaste inicial elevado y una posterior transición a una velocidad menor y el Tipo III, muestra una velocidad de desgaste inicial baja y luego una transición catastrófica, como ocurre generalmente con la fractura por fatiga [BHB00C7].

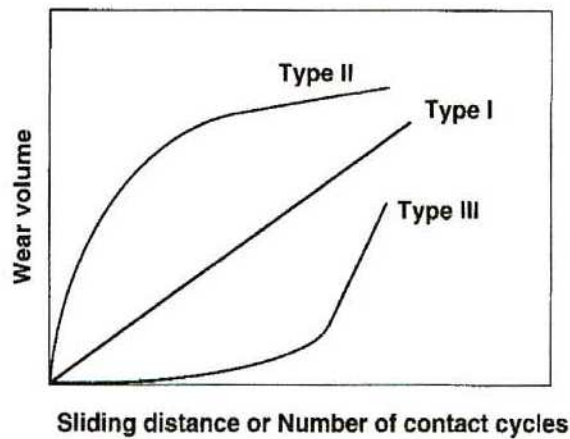


Figura 2.8: Representación esquemática de los tres tipos de curvas de desgaste [BHB00C7].

Burwell [HOC78] y Holmberg [HOM94], presentaron una clasificación que considera los diferentes tipos de mecanismos de desgaste (Figura 2.9):

1. desgaste adhesivo
2. desgaste abrasivo
3. desgaste oxidativo o tribo-corrosión
4. desgaste por fatiga de contacto

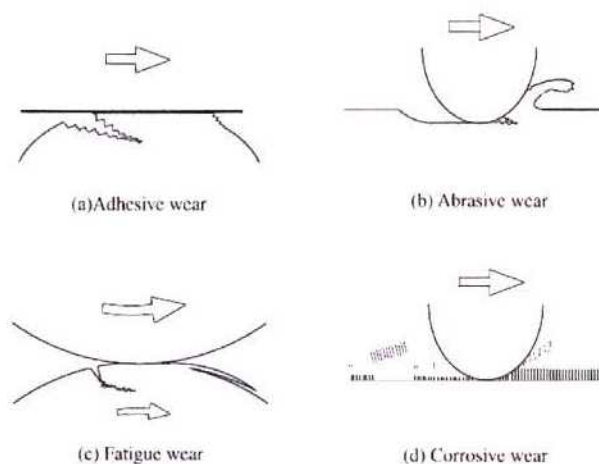


Figura 2.9: Imagen esquemática de los cuatro modos de desgaste más representativos [BHB00C7]

El modo de desgaste es definido, generalmente, basándose en la apariencia de la superficie después del contacto y no en los mecanismos físicos o químicos de remoción del material. Algunos de los modos de desgaste son los siguientespor medio

Las superficies sometidas a desgaste suelen presentan algunos de los siguientes rasgos característicos de diferentes mecanismos de desgaste: raspado (*scuffing*), desgaste (*fretting*), marcado (*scoring*), desgaste suave (*mild wear*), desgaste severo (*severe wear*), desgaste por impacto (*impact wear*), erosión, cavitación, desgaste difusivo, desgaste en solución, desgaste por fusión y corrosión. La Figura 2.10, representa los tipos de contacto y mecanismos de desgaste en sistemas tribológicos [BHB00C7].

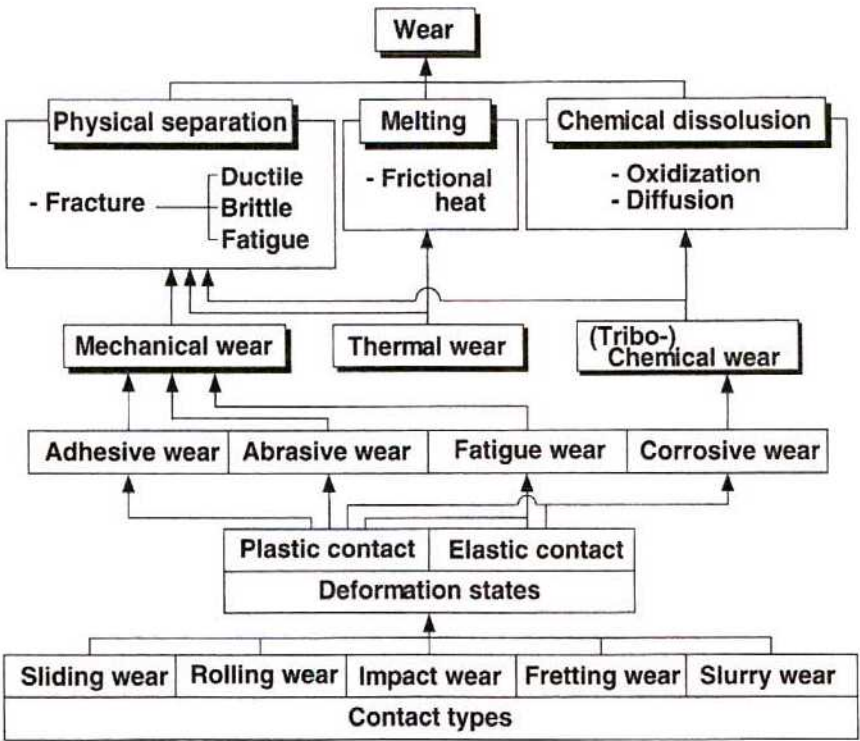


Figura 2.10: Descripción de los tipos de contacto y mecanismos de desgaste [BHB00C7]

El volumen de desgaste, la rugosidad y la forma de las partículas de desgaste entregan una valiosa información [BHB00C8]. Las partículas de desgaste pueden tener diferentes formas, tamaños, colores, composición química, etc. El estudio de la morfología y su condición química puede proveer información sobre la lubricación del sistema, a que parte del sistema corresponden, mecanismos de desgaste actuantes, posibilidad de contaminantes o materiales foráneos, etc. El diagnóstico de las partículas de desgaste suele requerir un estudio arduo y completo de forma de extraer la mayor cantidad de información posible.

Desgaste Adhesivo

El desgaste adhesivo se debe al cizallamiento por tracción de las microsoldaduras que se generan cuando dos superficies entran en contacto directo metal-metal (debido a una insuficiente lubricación). Al existir contacto metálico la mayor posibilidad de adhesión depende de la estructura o compatibilidad de los materiales [BHB00-C4]. Para evitar las microsoldaduras entre las superficies se busca que los materiales sean lo menos compatibles posible o interponer un lubricante, recubrimientos, etc., entre ellas.

Durante el proceso de contacto, algunas de las asperezas sufren, además de deformación elástica, deformación plástica. Debido a esto último, una interacción entre las fuerzas moleculares de ambas superficies podría existir resultando en una “unión interfacial” que genera uniones adhesivas. Teóricamente, la interacción de las fuerzas atractivas entre los sólidos en contacto incluyen, en un principio, las fuerzas de corto alcance y las de largo alcance, estas se encontrarían representadas por las uniones químicas, como uniones metálicas, covalentes o iónicas [BHB00C5], y por las fuerzas de van der Waals [HOC78,BHB00C04], respectivamente.

En el mecanismo de adhesión es común la transferencia de material, de una superficie hacia otra, a través de la formación de partículas dando como resultado, se conforman nuevas superficies de contacto [BHB00-C4].

Desgaste Abrasivo

La deformación plástica por desgaste toma lugar debido al desgaste abrasivo y durante la deformación de asperezas. El desgaste abrasivo ocurre cuando una de las superficies es considerablemente más dura que la otra o cuando partículas duras son introducidas entre las superficies en movimiento. Las asperezas o partículas duras penetran dentro de la superficie más blanda lo que resulta en deformación plástica del material blando alrededor de las asperezas. Cuando las superficies duras se mueven tangencialmente toman lugar los modos de desgaste por arrancamiento (*plugging*) y remoción de material en forma de *scratch* [HOM94,BHB00C7].

El volumen de desgaste está relacionado con la carga normal aplicada (W) y la dureza de las partículas (HV) de la siguiente manera: $V = WAL/HV$, donde V : Volumen de desgaste, A : Área de la sección transversal del surco, L : Longitud del surco y W/HV : Grado de penetración.

Generalmente se distinguen dos tipos principales de contacto en el desgaste abrasivo:

- Desgaste de dos elementos: tiene lugar cuando una superficie abrasiva desliza sobre otra observándose surcos paralelos sobre las superficies deslizantes y/o la aparición de partículas de desgaste en forma de virutas [BHB00C7].
- Desgaste de tres elementos: cuando la partícula abrasiva es retenida entre dos superficies.

Fatiga de contacto

El desgaste por fatiga se produce por la repetición de cargas que acumulan tensiones en las capas superficiales. Estas tensiones producen fisuras que al extenderse terminan por producir el desprendimiento del material. Durante el período en que las tensiones son acumuladas en las capas subsuperficiales no produce cambios visibles en el material.

En cambio la fatiga por rodadura se destacan tres procesos: deformación plástica subsuperficial, nucleación y propagación de fisuras sub-superficiales paralelas a la superficie. Estos tres procesos se encuentran íntimamente relacionados, debido que la deformación plástica ocurrida en la sub-superficie, junto con inclusiones, defectos de material, etc., dan origen a la nucleación de las fisuras que se propagan, formando posteriormente escamas que se desprenden del material base formando parte de las partículas de desgaste (llamado *wear debris* en inglés).

Tribo-corrosión

Cuando el desgaste toma lugar en líquidos o gases corrosivos, productos de reacción son formados sobre la superficie por medio de interacciones químicas o electroquímicas. Si los productos de reacción son fuertemente adheridos a la superficie y se comportan como parte del material base, el mecanismo de desgaste podría ser el mismo que el del material base. En algunos casos, sin embargo, los productos de reacción son muy diferentes, y nuevos mecanismos de desgaste son involucrados [BHB00C7]. El efecto combinado de ambos resulta en una pérdida de material que es mucho mayor que el efecto aditivo de los dos fenómenos por separado, lo cual indica que el efecto es sinérgico entre dichos procesos [HAN92V18,BHB00C7].

En algunos casos, la formación de óxido en la superficie deslizante previene el contacto metálico de las superficies y de esta forma se evita la generación de una fuerte adhesión. Sin embargo, el desgaste de las capas exteriores del material oxidado o corroído, expone al material base al medio y el proceso ocurre nuevamente [BHB00C7]. De acuerdo con el mecanismo de desgaste por oxidación suave, las asperezas son los sitios en los que se produce la oxidación a la temperatura de contacto, las cuales pueden oxidarse rápidamente, provocando su fragilización y eventual formación de partículas de desgaste [HAN92V18]. El desgaste por oxidación es caracterizado por la apariencia oxidada de las huellas o pistas de desgaste y la generación de partículas oxidadas.

Las partículas de desgaste, obtenidas de cualquiera de los mecanismos de desgaste mencionados, pueden tener diferentes formas, tamaños, colores, composición química, etc. El estudio de la morfología y su condición química puede proveer información sobre la lubricación del sistema, a que parte del sistema

corresponden, mecanismos de desgaste actuantes, posibilidad de contaminantes o materiales foráneos, etc. El diagnóstico de las partículas de desgaste suele requerir un estudio arduo y completo de forma de extraer la mayor cantidad de información posible.

2.5.4 Comportamiento frente al desgaste en medios biológicos

Los aceros inoxidable austeníticos, las aleaciones cromo-cobalto y el titanio y sus aleaciones, son usualmente utilizados en el área biomédica. Dentro de los citados, el acero inoxidable es uno de los materiales más utilizados, por su bajo costo, diversidad de procesamiento y razonable resistencia a la corrosión. Sin embargo, los aceros inoxidable pueden ser susceptibles de sufrir corrosión debido a que el medio biológico es altamente agresivo. Los productos de corrosión como iones de hierro, cromo, níquel y molibdeno, pueden acumularse en los tejidos alrededor de los implantes o bien ser transportados por diferentes partes del cuerpo. Por ejemplo, problemas como el deterioro en el conjunto de las prótesis de cadera, entre la parte metálica femoral y la copa polimérica acetabular, pueden ocurrir debido a la fricción [LEZ01].

Por todo ello, diferentes tratamientos de superficies han sido estudiados de forma de mejorar el comportamiento frente al desgaste de los sistemas mecánicos sometidos a medios biológicos, destacándose en la mayoría de estos sistemas, el desgaste según el mecanismo de tribo-corrosión.

Uno de los sistemas mecánicos más estudiados, es el correspondiente a el reemplazo total de cadera (*Total Hip Replacements, THR*), que se encuentra expuesto a una compleja combinación de procesos físicos y químicos asociados con la biomecánica de la cadera [BDH01,YFW06], diseño del implante [FFE07,BCS01], factores biológicos [KMR06] y duración y frecuencia de las actividades diaria del paciente, entre otras. El efecto de estos procesos esta relacionado con el comportamiento del material frente al desgaste, la resistencia a la fatiga, a la corrosión y la tensión sobre la cabeza del implante [JSI06,LBM03]. La mayoría de los reemplazos totales de cadera implantados están compuestos por una cabeza femoral fabricada en cromo cobalto o acero inoxidable austenítico, la cual articula en una pieza acetabular de polietileno de ultra alto peso molecular (*ultra high molecular weight polyethylene-UHMWPE*).

La pérdida de asepticidad es uno de los factores que limitan la vida del implante, considerado un efecto biológico negativo (osteólisis, inflamación de los tejidos), debido a la presencia de partículas de desgaste de polietileno [JSI06,TFB01]. La ocurrencia y severidad de la respuesta celular adversa depende del número, tamaño, material y morfología de las partículas de desgaste. Por ello, reduciendo la tasa de desgaste y la cantidad de partículas generadas, se estima se podría disminuir la pérdida del implante [TFB01]. Diferentes tratamientos de superficie han sido aplicados al UHMWPE para mejorar la resistencia al desgaste. Sin

embargo, las propiedades del sistema frente al desgaste dependen de las superficies que lo conforman [ZJ]04]. Por lo tanto, también se ha trabajado en la mejora de la resistencia al desgaste de la cabeza femoral, a través de tratamientos de superficie asistidos por plasma [RAP00], entre ellos, los recubrimientos como el TiN, DLC, etc. han sido aplicados [HJB08,RDD07].

Ensayos pre-clínicos o de laboratorio, que incluyen el estudio tribológico de los sistemas, permiten estudiar el efecto de la modificación de superficies y predecir el comportamiento *in vivo*. Con el objeto de definir las condiciones del ensayo se requiere información acerca de las cargas aplicadas, presiones y áreas de contacto, temperatura, velocidad y actividad diaria más común (en duración y frecuencia) [BDH01,YFW06,MSB01,NAP03]. Cabe destacar aquí que, con un reemplazo total de cadera, el movimiento sobre la articulación de la cadera, es diferente al normal. Esta alteración se debe a una microseparación entre la cabeza femoral y el componente acetabular durante la condición de caminata normal posterior al acto quirúrgico [ORH07,DKN01]. Entre otras, con posterioridad al post-operatorio, la caminata normal es considerada la actividad realizada con mayor frecuencia por los pacientes [MSB01,NAP03].

2.6 Referencias

- [AAH03] A. R. P. Ataíde, C. Alves Jr. , V. Hajek, J. P. Leite. *Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes*. Surface and Coatings Technology 167 (2003) 52-58
- [ALV95] C. Alves Junior. *Nitretação em plasma pulsado: Equipamento, preparação e caracterização das camadas nitreradas*. Tesis Pós- Graduação em Ciencia e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sao Carlos, Brasil, 1995
- [AMM07] Saeid Amiri, Masoud Moradshahi. *Influence of different layer microstructures induced by different gas compositions on corrosion behavior of plasma nitrided stainless steel*. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7375-7381
- [ARD01] Y. C. Arango., A. Devia. *Diseño de una fuente de potencia controlada para generar arcos eléctricos pulsados en un proceso PAPVD*. Revista Colombiana de Física 33, (2001) 429-434
- [BAR04] J. Baranowska. *Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature*. Surface and Coatings Technology 180 -181 (2004) 145-149
- [BDH01] G. Bergmann, G. Deuertzbacher, M. Heller, F. Graichen, A. Rohlmann, J. Strauss, G. N. Duda. *Hip contact forces and gait patterns from routine activities*. Journal Biomechanics 34 (2001) 859-871
- [BDS98] T. Bell, H. Dong and Y. Sun. *Realising the potential of duplex surface engineering*. Tribology International 31 (1998) 127-137

- [BHB00] Bh. Bhushan. *Modern Tribology Handbook*, Vol. 2, Set. Boca Raton London New York Washington, D.C. CRC Press 2000. Print ISBN: 978-0-8493-8403-5. Book ISBN: 978-0-8493-7787-7
- [BFG06] Borgioli F, Fossati A, Galvanetto E, Bacci T. *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature*. *Surf Coat Technol* 2006;200: 2474-80
- [BOK80] B. S. Bokshtein. *Difusión en Metales*. Editorial MIR Moscú (1980)
- [BOS01] J. G. Bowsher, J. C. Shelton. *A hip simulator study of the influence of patient activity level on the wear of crosslinked polyethylene under smooth and roughened femoral conditions*. *Wear* 250 (2001) 167-179
- [BRO67] Brown S. C. (1967) *Basic Data of Plasma Physics*, M.I.T. Press, Cambridge, Massachusetts
- [BTC07] S. P. Brühl, J. Tijero, J. Cimetta, R. Haudemand, A. Cabo. *Caracterización y resistencia al desgaste de acero inoxidable austenítico con tratamiento dúplex asistido por plasma*. Congreso SAM/CONAMET 2007 San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007. *Anales de Congreso*, 872-877
- [CAB00] A. Cabo. *Tratamientos termoquímicos asistidos por plasma*. Tercer curso Latinoamericano de "Procesamiento de materiales por plasma" (2000) 123-137
- [CEQ02] Corengia, P., Egidi, D., Quinteiro, M., Alves Jr., C. *Efecto del sputtering cleaning en la nitruración iónica de aceros inoxidables martensíticos*. 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación, INTI, Noviembre 2002. Buenos Aires, Argentina.
- [CHS04] Thomas Christiansen, Marcel A. J. Sommers. *On the crystallographic structure of S-phase*. *Scripta Materialia* 50 (2004) 35-37
- [CMK06] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. *Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel*. *Thin Solid Films* 515 (2006) 1093-1096
- [DBH95] N. Dingremont, E. Bergmann, M. Hans, P. Collignon. *Comparison of the corrosion resistance of different steel grades nitrided, coated and duplex treated*. *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 218-224
- [DDK98] V.I. Dimitrov, D'Haan, G. Knuyt, C. Quasyhaegens, L.M. Stals. *A method for determination of the effective diffusion coefficient and sputtering rate during plasma diffusion treatment*. *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 234-241
- [DEG88] Alicia Denis, Eduardo A. Garcia. *Model to simulate parabolic followed by linear oxidation kinetics*. *Oxidation of metals* 1-2 (1988) 153-167
- [DEM04] Denes F. S., Manolache S. *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*. *Prog. Polymer Science* 29 (2004) 815-885
- [DIA03] *Simulación de la incorporación de oxígeno e hidrógeno en Zry en condiciones de accidente severo en un reactor nuclear de potencia*. Tesis del Ing. Daniel O. Diaz. IT/T 77/03
- [DIP95] Dyment Fanny, Iribarren Manuel, Pérez Rodolfo y Balart Silvia. *Difusión en sólidos*, IT-44/95 Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, UNSAM-CNEA

- [DKN01] D. A. Dennis, R. D. Komistek, E. J. Northcut, J. A. Ochoa, A. Ritchie. *"In vivo" determination of hip joint separation and the forces generated due to impact loading conditions*. Journal of Biomechanics 34 (2001) 611- 623
- [DYC09] E De Las Heras, Gabriel Ybarra, Pablo Corengia, Iñigo Bracera. *Surface Modification by Plasma-Based Processes*, en *Functional properties of bio-inspired surfaces: characterization and technological applications*. Editado por Néstor Fuentes y Eduardo Favret. Editorial: World Scientific Publishing Company (December 28, 2009). ISBN-10: 9812837019-ISBN-13: 978-9812837011
- [DYP95] *Difusión en sólidos*, IT-44/95 Instituto de Tecnología Prof. Jorge A. Sabato, UNSAM-CNEA. Dymont Fanny, Iribarren Manuel, Pérez Rodolfo y Balart Silvia
- [EDE74] B. Edenhofer. *Physical and metallurgical aspects of ion nitriding*. Heat treatment of Materials 1 (1974) 23-28
- [FFE07] J. C. Fialho, P. R. Fernandes, L. Eça, J. Folgado. *Computational hip joint simulator for wear and heat generation*. Journal of Biomechanics 40 (2007) 2358-2366
- [FAR04] Ricardo Farengo, *Introducción a la Física del plasma*. Capítulo 2 del Apunte del 7º Curso latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires 2-27 de agosto de 2007. CNEA-JICA
- [FBG06] Fossati A, Borgioli F, Galvanetto E, Bacci T. *Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions*. Corrosion Science 48 (2006) 1513-27
- [FMP00] M. P. Fewell, D. R. G. Mitchell, J. M. Priest, K. T. Short, G. A. Collins. *The nature of expanded austenite*. Surface and Coatings Technology 131 (2000) 300-306
- [FPT05] A. R. Ftanco Jr., C. E. Pinedo, A. P. Tschipschin. 60º Congresso Annual da ABM, Julio 2005. Minas Gerais, Brasil
- [GAM10] Arvaidas Galdikas, Teresa Moskalioviene. *Stress induced nitrogen diffusion during nitriding of austenitic stainless steel*. Computational Materials Science 50 (2010) 796-799
- [GEA98] C. J. Geankoplis. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3º Edición. CECSA, ISBN 968-26-1316-1317
- [GEO01] J. Georges. *DC plasma nitriding*. Heat Treatment of metals 28 (2001) 33-37
- [GMK06] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. *Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel*. Thin Solid Films 515 (2006) 1093-1096
- [HAN92V18] *Friction, Lubrication, and Wear Technology*. Volume 18 of the ASM Handbook, The Materials Information Company. Chairman: Peter J. Blau. (1992)
- [HJB08] M. Hoseini, A. Jedenmaln, A. Boldizar. Wear 264 (2008) 958
- [HJG96] H. J. Grabke. *The role of nitrogen in the corrosion of iron and steels*. ISIJ International 36 (1996) 777-786

- [HOC78] *Tribology, a systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear*. Horst Czichos. Vol. 1 de Tribology Series. Elsevier, 1978
- [HOM94] *Coating tribology, Properties, techniques and applications in surface engineering*. Kenneth Holmberg y Allan Matthews, Editado por D. Dowson, 1994
- [JEK01] Bong-Yong Jeong, Mo Kyung-Ho Kim. *Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel*. Surface and Coatings Technology 137 (2001) 249-254
- [JSI06] Z. M. Jin, M. Stone, E. Ingham, J. Fisher. (V) *Biotribology*. Current Orthopaedics 20 (2006) 32-40
- [KEL09] Héctor Kelly. Apuntes de Curso: Descargas en gases. Capítulo 7, Arcos. <http://www.lfp.uba.ar/es/notas%20de%20cursos/notasdescargas/notasdescargas.php>
- [KMR06] C. Kowanday, H. Mazouz, C. Richard. *Isolation and analysis of articular joints wear debris generated in vitro*. Wear 261 (2006) 966-970
- [KMT92] H. Kuwahara, H. Matsuoka, I. Tamura, J. Takada, S. Kikuchi, Y. Tomii. *Effect of plasma on nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy*. Journal of Materials Science 27 (1992) 637-640
- [KSS10] Satendra Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri. *Fretting corrosion behaviour of thermally oxidized CP-Ti in Ringer's solution*. Corrosion Science 52 (2010) 711-721
- [LAA87] Yu. Lajtin, B. Arzamásov. *Tratamiento químico-térmico de los metales*. Editorial Mir, Moscú. Traducción al español, Editorial Mir (1987)
- [LBM03] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews. *Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti-6Al-4V artificial hip joints*. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 597-604
- [LEZ97] M. K. Lei and Z. L. Zhang. *Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel*. Journal of Vacuum Science Technology A 15 (1997) 421-427
- [LEZ01] M.K. Lei, X.M. Zhu. *In vitro corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steels*. Biomaterials 22 (2001) 641-647
- [LIB04] C. X. Li, T. Bell. *Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*. Wear 256 (2004) 1144-1152
- [LIB04-2] C. X. Li, T. Bell. *Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*. Corrosion Science 46 (2004) 1527-1547
- [LIB06] C.X. Li, T. Bell. *Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions*. Corrosion Science 48 (2006) 2036-2049
- [LIL05] Lieberman M. A., Lichtenberg A. (2005) *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd ed., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc Publication, USA
- [LLQ06] C. Liu, G. Lin, D. Y. M. Qi. *Surface and Coating Technology* 200 (2006) 4011-4016

- [MAR04] Martín Flores Martínez. *Multicapas de TiN/Ti depositadas por espurreo asistido con campos magnéticos variables*. Tesis para obtener el grado académico de Dr. en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) 2004
- [MCB98] K. Marchev, C. V. Cooper, J. T. Blucher, B. C. Giessen. *Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1998) 225-228
- [MCG95] H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard. *Progress in the analysis of the mechanisms of ion nitriding*. Surface and Coatings Technology 72 (1995) 103-111
- [MER99] E. Menthe, K.-T. Rie. *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 199-204
- [MGR11] T. Moskaliovienė, A. Galdikas, J. P. Rivière, L. Pichon. *Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding*. Surface and Coatings Technology 205 (2011) 3301-3306
- [MLV99] K. Marchev, M. Landis, R. Vallerio, C. V. Cooper, B. C. Giessen. *The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the γ parent phase and a review of structural identifications of this phase*. Surface and Coating Technology, 116-119 (1999) 184-188
- [MML08] E. Menéndez, A. Martinavicius, M.O. Liedke, G. Abrasonis, J. Fassbender, J. Sommerlatte, K. Nielsch, S. Suriñach, M.D. Baro, J. Nogués, J. Sort. *Patterning of magnetic structures on austenitic stainless steel by local ion beam nitriding*. Acta Materialia 56 (2008) 4570-4576
- [MPT01] W. Möller, S. Parascandola, T. Telbizova, R. Günzel, E. Richter. *Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium*. Surface and Coatings Technology 136 (2001) 73-79
- [MHL99] K. Marchev, R. Hidalgo, M. Landis, R. Vallerio, C. V. Cooper, B. C. Giessen. *The metastable m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steels Part 2: crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy*. Surface and Coatings Technology 112 (1999) 67-70
- [MRS95] E. Menthe, K.-T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson. *Structure and properties of plasma-nitrided stainless steel*. Surface and Coatings Technology 74-75 (1995) 412-416
- [MSB01] M. Morlock, E. Schneider, A. Bluhm, M. Vollmer, G. Bergmann, V. Müller, M. Hon. *Duration and frequency of every day activities in total hip patients*. J. of Biomechanics 34 (2001) 873
- [NAP03] B. Najafi, K. Aminian, A. Paraschiv-Ionescu, F. Loew, C. J. Büla, P. Robert. *Ambulatory system for human motion analysis using a kinematic sensor: monitoring of daily physical activity in the elderly*. IEEE Transactions. Biomedical Engineering 50 (2003) 711-723
- [NFA07] L. Nosei, S. Farina, M. Ávalos, L. Náchez, B.J. Gómez, J. Feugeas. *Corrosion behavior of ion nitrided AISI 316L stainless steel*. Thin Solid Films 516 (2008) 1044-11050

- [OOR09] O. Öztürk, S. Okur, J. P. Riviere. *Structural and magnetic characterization of plasma ion nitrided layer on 316L stainless steel alloy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 267 (2009) 1540-1545
- [ORH07] J. A. Ortega-Sáenz, M. A. L. Hernández-Rodríguez. *Development of a hip wear simulation rig including micro-separation*. Wear 263 (2007) 1527-1532
- [OZI86] K. Ozbaysal, O. T. Inal. *Structure and properties of ion-nitrided stainless steels*. Journal of Materials Science 21 (1986) 4318-4326
- [PER02] A. R. Pereira de Ataíde. *Efeitos de nitretação iônica em peças de aço SAE 1020 com alta razão aresta/superfície*. Pós-graduação em engenharia mecânica, Campina Grande-PB, Janeiro, 2002
- [PIE04] Pye, D. *Ion nitriding basics*. Advanced Materials & Processes (2004) 41-43
- [PIM01] C. E. Pinedo, W. A. Monteiro. *Surface hardening by plasma nitriding on high chromium alloy steel*. Journal of Materials Science Letters 20 (2001) 147-149
- [PIN03] Posidia Pineda Gómez. Tesis de Maestría. Producción y caracterización de multicapas de Zr/ZrN/Zr/ZrN por la técnica PAPVD. Facultad de Ciencias y Administración. Universidad Nacional de Colombia. 2003
- [PTR01] L. Pranevicius, C. Templier, J.-P. Rivière, P. Mèheust, L.L. Pranevicius, G. Abrasonis. *On the mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 135 (2001) 250-257
- [QWT06] Zhenlan Quan, Pei-Qiang Wu, Lin Tang, J.-P. Celis. *Corrosion-wear monitoring of TiN coated AISI 316 stainless steel by electrochemical noise measurements*. Applied Surface Science 253 (2006) 1194-1197
- [RAP00] M. T. Raimondi, R. Pietrabissa. *The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating*. Biomaterials 21 (2000) 907-913
- [RCM02] J. P. Riviere, M. Cahoreau, P. Meheust. *Chemical bonding of nitrogen in low energy high flux implanted austenitic stainless steel*. Journal of Applied Physics 91 (2002) 6361-6366
- [RDD07] M. Rahman, P. Duggan, D. P. Dowling, M. S. J. Hashmi. *Continuously deposited duplex biomedical coatings*. Surface and Coatings Technology 201 (2007) 5310-5317
- [RKT98] S. Rudenja, P. Kulu, E. Tallimets, V. Mikli, C.A. Straede. *Corrosion performance of duplex TiN coatings deposited by arc plating*. Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 247-250
- [RMV02] J.P. Riviere, P. Meheust, J.P. Villain, C. Templier, M. Cahoreau, G. Abrasonis, L. Pranevicius. *High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 158-159 (2002) 99-104
- [ROH99] Rohde S. L. (1999) Sputter Deposition. In: ASM International Handbook Committee (eds), ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, 573-592. ASM International, USA
- [SBK99] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis. *The response of austenite stainless steels to low-temperature plasma nitriding*. Heat Treatment of Metals 1 (1999) 9-16
- [SLB99] Y. Sun, X. Li, T. Bell. *X-Ray diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels*. Journal of Materials Science, 234 (1999) 4793-4802

- [SMC02] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E. I. Meletis. *Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel*. Surface and Coatings Technology 160 (2002) 249-258
- [SOB10] S.D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, R.L.O. Basso, S. de Souza. *Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution*. Materials Characterization 61 (2010) 992-999
- [TFB01] J. L. Tipper, P. J. Firkins, A. A. Besong, P. S. M. Barbour, J. Nevelos, M. H. Stone, E. Ingahn, J. Fisher. *Characterisation of wear debris from UHMWPE on zirconia ceramic, metal-on-metal and alumina ceramic-on-ceramic hip prostheses generated in a physiological anatomical hip joint simulator*. Wear 250 (2001) 120-128
- [TIB74] G. G. Tibbetts. *Role of nitrogen atoms in 'ion nitriding'*. Journal of Applied Physics 45 (1974) 5072-5073
- [VAK06] A. Vadiraj, M. Kamaraj. *Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4538 – 4542
- [VOW78] Vossen J. L. and Werner K. (1978) Thin Film Processes, Academic Press, New York
- [WOW94] D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, P. J. Wilbur. *Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies*. Surface and Coatings technology 65 (1994) 15-23
- [WXP09] Jun Wang, Ji Xiong, Qian Peng, Hongyuan Fan, Ying Wang, Guijiang Li, Baoluo Shen. *Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel*. Materials Characterization 60 (2009) 197-203
- [XLH08] Yun-tao Xi, Dao-xin Liu, Dong Han. *Improvement of corrosion and wear resistances of AISI 420 martensitic stainless steel using plasma nitriding at low temperature*. Surface and Coating Technology 202 (2008) 2577-2583
- [XYW03] Xiaolei Xu, Zhiwei Yu, Liang Wang, Jianbing Qiang, Zukun Hei. *Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel*. Surface and Coatings Technology 162 (2003) 242-247
- [XWY05] Xu Xiaolei, Wang Liang, Yu Zhiwei, Hei Zukun. *A comparative study on microstructure of the plasma-nitrided layers on austenitic stainless steel and pure Fe*. Surface and Coatings Technology 192 (2005) 220-224
- [YCA04] Yulieth Cristina Arango. *Implementación de una fuente de arcos pulsados para la producción de recubrimientos duros de TiN*. Tesis de Maestría en Ciencias Físicas. Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Facultad de Ciencias y Administración, Departamento de Física y Química, 2004
- [YFW06] H. Yoshida, A. Faust, J. Wickens, M. Kitagawa, J. Fetto, E.Y.S. Chao. *Three-dimensional dynamic hip contact area and pressure distribution during activities of daily living*. Journal of Biomechanics 39 (2006) 1996-2004

- [ZHB85] Z. L. Zhang, T. Bell. *Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel*. Surface Engineering 2 (1985) 131-136
- [ZJJ04] C. Zhu, O. Jacobs, R. Jaskulka, W. Köller, W. Wu. *Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non-crosslinked ultra high molecular weight polyethylene*. Polymer Testing 23 (2004) 665-673
- [ZLD06] C. Zhao, C.X. Li, H. Dong, T. Bell. *Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 2320-2325

El presente Capítulo describe el material y los parámetros de proceso, de los diferentes tratamientos utilizados en la presente Tesis. Posteriormente, se presenta la metodología y las técnicas utilizadas para caracterizar el material tratado, como así también evaluar los resultados obtenidos de los ensayos de corrosión y desgaste.

3. Materiales y Métodos

3.1 Material

3.1.1 Acero inoxidable austenítico AISI 316L - Caracterización y Preparación de muestras

El acero empleado para la realización de este trabajo presentó la composición química correspondiente a un acero AISI 316L (Tabla 3.I), de acuerdo con las Normas ASTM A276 e IRAM 9401-2 [ASTMA276,IRAM9401-2].

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Fe
Composición (peso %)	0.02	1.53	0.023	0.024	0.69	16.4	10.4	2.00	balance

Tabla 3.I: Composición química del acero AISI 316L empleado en el presente trabajo

Las muestras utilizadas fueron extraídas de dos barras de acero de 25.4 y 44.5 mm de diámetro encontrándose ambas en condición de recocido. La microestructura del acero AISI 316L fue revelada utilizando el reactivo Marble (10 g CuSO₄, 50 ml HCl, 50 ml agua destilada [ASTME407]) y la observación se realizó por medio de microscopía óptica (OM), con un microscopio Zeiss Axiotech, y microscopía electrónica de barrido (SEM), en un equipo Philips SEM 505. Se utilizó la microsonda dispersiva en energía (EDS), con la que cuenta el equipo SEM, para realizar análisis químicos semicuantitativos.

El material presentó una estructura austenítica con tamaño de grano correspondiente al N° 8 [ASTME112] conteniendo inclusiones de sulfuro de manganeso en la dirección de laminación y ferrita en pequeñas proporciones, Figura 3.1. La dureza del material fue de ~ 83 HRB.

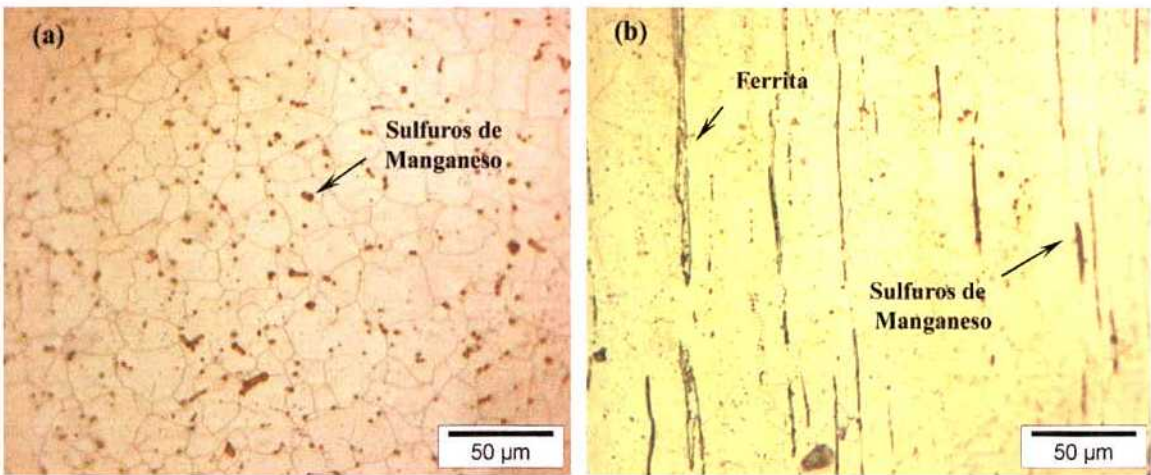


Figura 3.1: (a) Corte transversal y (b) longitudinal, de una muestra de acero AISI 316L

Las probetas destinadas al estudio microestructural, comportamiento frente al desgaste por fricción (*pin-on-disc*) y corrosión, sin tratar (ST) y nitruradas (N1 y N2), consistieron en discos de 25.4 mm de diámetro y un espesor de ~6 mm. La terminación superficial de las muestras se obtuvo a partir del desbaste mecánico, con papel abrasivo de SiC, con diferentes granulometrías: 80, 240, 320, 400, 600.

Una micrografía SEM de la superficie ST es presentada en la Figura 3.2; se observa la terminación superficial correspondiente al desbaste con papel lija de granulometría 600.

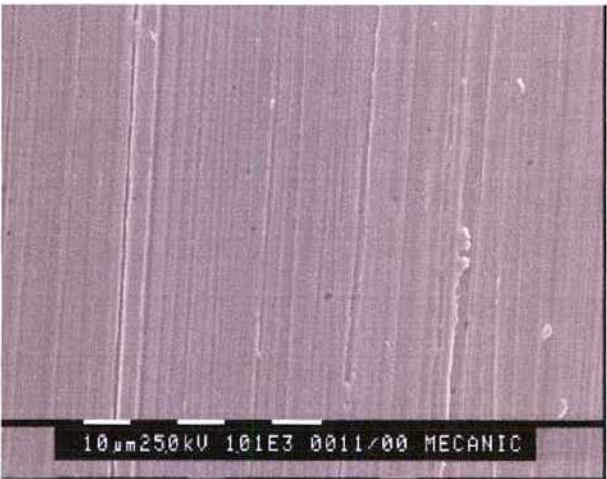


Figura 3.2: Micrografía SEM de la superficie de una muestra ST con terminación superficial con papel granulometría 600

Las dimensiones de las muestras destinadas a los ensayos de desgaste, utilizando la Máquina AMSLER Tipo A135, son descriptas en el punto 3.6.2 Tribología - Desgaste, las muestras metálicas poseen las mismas dimensiones para el ensayo rodadura - 10% deslizamiento como para los ensayos 3.7.1 Tribología - Evaluación del sistema 316L - UHMWPE.

Todas las muestras fueron limpiadas con alcohol y acetona en ultrasonido, durante 5 min., antes de ser colocadas en el reactor de nitruración.

3.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) - Caracterización y Preparación de Probetas

El UHMWPE fue provisto por la empresa *Implantes FICO®* [www.IMP], como así también el mecanizado de las muestras de desgaste. La Figura 3.3 muestra el espectro típico de la composición química y estructural del

UHMWPE, obtenido por Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR), empleando un equipo Thermo NICOLET 5700 en modo ATR (Reflectancia Total Atenuada).

Las dimensiones de las muestras poliméricas destinadas al ensayo de desgaste son descriptas en el punto 3.7.1 Tribología – Evaluación del sistema 316L-UHMWPE.

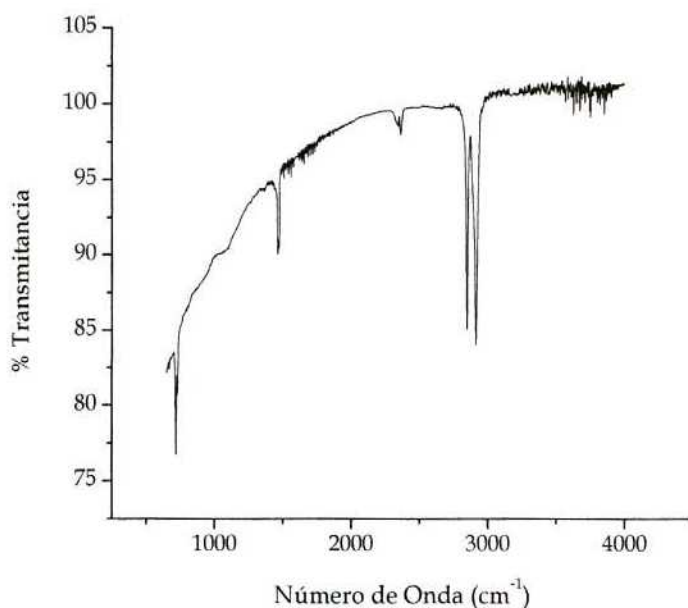


Figura 3.3: Espectro FTIR de la muestra de UHMWPE

3.2 Tratamientos de superficies realizados sobre las muestras metálicas

3.2.1 Nitruración iónica

Se seleccionaron dos condiciones de nitruración. Las muestras fueron nitruradas en el reactor de la empresa IONAR S. A., descrito anteriormente [CYM04,CYM05], junto a diferentes piezas de uso industrial y comercial, Figura 3.4.

El reactor empleado fue de tipo vertical y posee las siguientes características:

- Fuente de tensión DC-pulsada
- Equipo de vacío: Bomba mecánica
- Suministro de gas continuo
- Fuente de calentamiento indirecto



Figura 3.4: (a) Piezas y muestras en el reactor de IONAR S. A.;
(b) detalle de las muestras y su ubicación en el reactor

Parámetros de proceso

En forma previa a la nitruración, las muestras fueron limpiadas superficialmente, dentro del reactor, mediante limpieza iónica (*sputtering cleaning*) en una mezcla de 50 %Ar + 50 %H₂ durante 3 h, de forma de remover la película de óxido pasiva que protege al acero inoxidable [YSL97], mejorando así la difusión de N en el material. La mezcla combina las propiedades de remoción mecánicas del Ar⁺ y de reducción química de oxígeno por el hidrógeno, para eliminar y evitar la formación del óxido Cr₂O₃ [XWZ06]. Los parámetros de nitruración, de las Condiciones 1 y 2, para obtener las muestras N1 y N2, respectivamente; se detallan en la Tabla 3.II. Con posterioridad al proceso de nitruración las muestras fueron enfriadas dentro del reactor, hasta temperatura ambiente, en una atmósfera de nitrógeno [MER99].

Parámetros nitruración	Condición 1 (N1)	Condición 2 (N2)
Tiempo	20 h	20 h
Temperatura	400 °C	400 °C
Presión	6.5 hPa	6.5 hPa
Atmósfera	75 %H ₂ +25 %N ₂	80 %H ₂ + 20 %N ₂
Tensión	700 V	700 V
Pulso on/off	70-200 μs	70-200 μs
Densidad de corriente	~1 mA.cm ⁻²	~1 mA.cm ⁻²

Tabla 3.II: Parámetros del proceso de nitruración iónica DC-Pulsada

3.2.2 Recubrimiento de TiN por la técnica de evaporación por arco catódico – Muestras dúplex

Las muestras pre-nitruradas (N1) fueron recubiertas con una capa de Ti/TiN (titanio/nitruro de titanio) por la técnica de evaporación por arco catódico (*cathodic-arc evaporation*). Los recubrimientos fueron realizados en un equipo industrial de la firma *Bodycote Argentina S. A.* con los parámetros de proceso listados en la Tabla 3.III. Previo al tratamiento se llevó adelante una limpieza iónica.

Parámetros del recubrimiento de TiN	Valores
Corriente de arco	50/70 A
Tensión de bias	80/260 V
Presión de Argón	0,5 mtorr
Temperatura de sustrato	300 a 500 ° C
Distancia cátodo-sustrato	120 a 150 mm
Tiempo de deposición	60 a 180 min
Presión de Nitrógeno	5 a 30 mtorr
Espesores previstos	4 a 8 μ m

Tabla 3.III: Parámetros del proceso de recubrimiento de Ti/TiN por evaporación por arco catódico

3.3 Caracterización microestructural de muestras metálicas sin nitrurar, nitruradas y dúplex

3.3.1 Microestructura, Perfil de Microdureza y Composición Química

Con el objeto de caracterizar microestructuralmente las muestras nitruradas en las Condiciones 1 y 2 (N1 y N2) y dúplex (N1 + recubrimiento de TiN, D), previa a la preparación metalográfica, las muestras fueron niqueladas en una solución de sulfamato de níquel. Este procedimiento tiene por finalidad proteger la capa nitrurada y el recubrimiento durante el corte transversal de la muestra y su posterior desbaste y pulido. Posteriormente, se prepararon cortes transversales de las muestras para observar espesor y características de la capa nitrurada (muestras N1 y N2) y capa nitrurada N1 + recubrimiento de TiN (muestras D), como así también realizar perfiles de microdureza perpendiculares a la superficie.

La microestructura del acero AISI 316L y las capas nitruradas fueron reveladas utilizando el reactivo Marble y la observación se realizó por medio de OM y SEM.

La composición química de la capa nitrurada fue determinada en un equipo Jobin Yvon RF GD Profiler equipado con un ánodo de 4 mm de diámetro y que opera en una descarga de RF a 650 Pa de presión y con una potencia de 40 W y fue realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. La espectroscopía óptica de emisión por descarga *glow* (GDOES) permite la obtención de perfiles de composición en superficie y en profundidad de una manera rápida y con una alta resolución.

3.3.2 Determinación de Fases por la técnica de Difracción de Rayos X

Las fases presentes en las muestras ST, N1 y N2, fueron analizadas por medio de Difracción de Rayos X (DRX), sobre la superficie de las muestras, en un difractómetro Philips PW 3710, del Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF). Las condiciones de adquisición de los diagramas de DRX fueron: rango de 2θ desde 20° hasta 120° (geometría de Bragg-Brentano), paso de barrido de 0.02° en 2θ . Se utilizó un tubo de cobre con la longitud de onda $\lambda_{CuK\alpha}=1.5418 \text{ \AA}$. Cabe destacar que, en el caso de las muestras nitruradas, la penetración de los Rayos X (63% y 95%), quedan dentro de la capa nitrurada. Además, también se encuentra una variación en la profundidad de penetración de los Rayos X, de acuerdo al plano cristalino (hkl) analizado, que puede afectar las mediciones si la capa es heterogénea. Por lo tanto, al analizar difractogramas de distintas muestras, se compararán la posición y no la altura relativa de los picos.

En un difractograma en volumen convencional, se realiza un barrido simétrico $\theta/2\theta$ para optimizar la focalización de los rayos X, pero la profundidad de análisis cambia durante el barrido y su variación es relativamente grande (típicamente del orden del micrón). En el estudio de películas delgadas o superficies, es conveniente barrer 2θ manteniendo el ángulo de incidencia fijo en un ángulo pequeño, lo que normalmente se conoce como incidencia rasante (*glancing-angle*).

Difracción de Rayos X rasantes

La profundidad de análisis en un difractograma de rayos X rasante se puede calcular como:

$$d = \left[\mu \left(\frac{1}{\sin(\alpha)} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde α es el ángulo de incidencia y μ es el coeficiente de absorción lineal.

Para ángulos de incidencia muy pequeños, se suele hacer la aproximación $d = \alpha / \mu$ (α , en radianes) y en ese caso la profundidad de análisis está totalmente controlada por el ángulo de incidencia y prácticamente no varía durante el barrido. Si esa aproximación no se cumple, la profundidad de análisis varía al barrer el ángulo 2θ , pero si el ángulo de incidencia es relativamente pequeño o si se considera una región pequeña de 2θ , esa variación no es muy importante. Para el caso de un difractograma de polvos convencional (barrido simétrico $\theta/2\theta$, es decir $\alpha = \theta$), se cumple $d = \sin(\theta)/2\mu$ y evidentemente la profundidad de análisis varía significativamente durante el barrido.

Para calcular el coeficiente de absorción lineal, μ , se suele calcular el coeficiente de absorción másico (μ/ρ , que depende sólo de la composición del material) y se multiplica por la densidad del material, ρ , es decir: $\mu = (\mu/\rho) \rho$.

Para calcular μ/ρ del compuesto de interés se utiliza la relación de la Ec. 3.2:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i w_i * \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde w_i es la fracción en peso del elemento i , $(\mu/\rho)_i$ es el coeficiente de absorción másico del elemento i y la sumatoria es sobre todos los elementos presentes en el compuesto o el material analizado.

Los coeficientes de absorción másicos se obtienen en libros de cristalografía, por ejemplo se pueden usar los datos del Apéndice 4 del Libro de B.D. Cullity "Elements of X-ray diffraction".

Se utilizó el análisis en composición química de la superficie obtenido por GDOES y la composición del sustrato, para calcular aproximadamente el valor μ/ρ para la superficie y para el sustrato, respectivamente. Se obtuvieron los siguientes valores aprox.: $(\mu/\rho)_{\text{superficie}} = 227 \text{ cm}^2/\text{g}$; $(\mu/\rho)_{\text{sustrato}} = 264 \text{ cm}^2/\text{g}$.

En el caso del sustrato, utilizando una densidad de 8 g/cm^3 , permite obtener un coeficiente de absorción lineal del sustrato de 2112 cm^{-1} . En el caso de la superficie, como no se sabe la densidad en forma precisa, podemos hacer un cálculo muy aproximado con la densidad del sustrato, que da un valor de 1816 cm^{-1} .

Los difractogramas para ángulos pequeños fueron obtenidos con el equipo Philips PW3710 (CITEDEF) operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ a 40 kV y 30 mA. Se usó un "Thin Film attachment" de Philips con monocromador plano de grafito y una ranura de divergencia de $1/12^\circ$. En todos los casos la muestra estuvo en la misma posición.

Para hacer difractogramas con distintas profundidades se eligieron 5 ángulos de incidencia: 1° ; $2,5^\circ$; 5° ; 15° y 22° (Tabla 3.IV). Para los ángulos de incidencia más pequeños, 1° y $2,5^\circ$, la profundidad varía muy poco

durante el barrido, mientras que en los difractogramas medidos usando los ángulos de incidencia mayores la profundidad tiene una variación importante.

Se realizó un cálculo aproximado de la profundidad para la región de los primeros picos (que son los más intensos), que están en 2θ entre 40° y 45° , considerando un valor de 2θ de 43° . Con estas suposiciones, se obtienen las profundidades para los distintos ángulos de incidencia utilizados, Tabla 3.IV.

α ($^\circ$)	d (nm)
1	92
2,5	225
5	420
15	920
22	1000

Tabla 3.IV: Ángulos de incidencia utilizados para XRD rasante y la profundidad de análisis correspondiente

3.4 Caracterización topográfica

La topografía y morfología de las muestras ST, N1 y N2 fue caracterizada mediante SEM, perfilometría de contacto con un equipo Stylus marca HOMMELWERKE TESTER 1000 y por microscopía de fuerza atómica (AFM) con un microscopio Surface Imaging Systems GmbH en modo no-contacto.

3.5 Propiedades mecánicas

3.5.1 Microdureza

La microdureza de la superficie y de los cortes transversales se midió con un microdurómetro marca Shimadzu Modelo HV-2, con indentador tipo Vickers, con cargas de 50 g y 25 g, respectivamente, en el Laboratorio del Grupo Ingeniería de Superficies de la Facultad Regional Concepción de Uruguay de la Universidad Tecnológica Nacional.

Finalizados los ensayos de desgaste en la condición rodadura – 10 % deslizamiento, se realizaron perfiles de microdureza. Los mismos se realizaron con un microdurómetro Karl FRANK GmbH modelo Prüfen + Messen con carga de 10 g.

3.5.2 Nanodureza

Las propiedades mecánicas de las superficies sólidas frecuentemente difieren desde la superficie hacia el material base, por ello el ensayo de nanoindentación es uno de los pocos métodos disponibles para estudiar estas propiedades en escala nanométrica [WDT98].

La caracterización mecánica se realizó mediante un ultramicrodurómetro FISHEROSCOPE H100 V, del Instituto INASMET-TECNALIA, España. Se efectuaron diez ensayos sobre la superficie de cada muestra, el rango de carga utilizada fue de 0.4 –100 mN en carga y descarga, el número de pasos fue 40 y el indentador utilizado fue del tipo Vickers.

3.6 Tribología

3.6.1 Tribología – Fricción y desgaste

El ensayo de *pin-on-disc* es, sin duda, uno de los más utilizados para medir y evaluar el comportamiento del coeficiente de fricción.

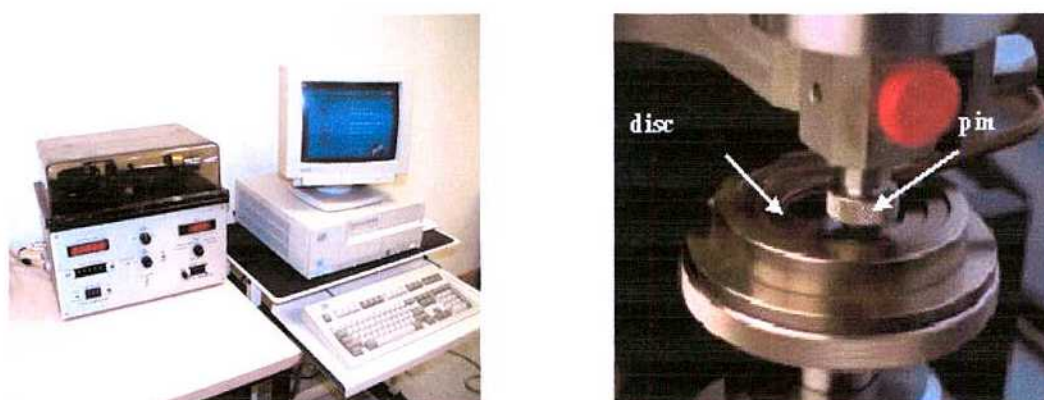


Figura 3.5: (a) Tribómetro, (b) detalle de la posición del pin y la muestra

El ensayo de pin-on-disc fue realizado en un equipo Falex ISC Tribometer System, del Centro INASMET-TECNALIA, España. La Figura 3.5 (a) muestra el tribómetro utilizado y la Figura 3.5 (b) un detalle del pin y la muestra.

Las condiciones de ensayo se describen en la Tabla 3.V:

Parámetros de ensayo	Valor
Carga Normal	50 g, 100 g y 250 g
Tiempo de ensayo	120 s
Diámetro del pin	5 mm
Radio de la huella	7 mm
Velocidad lineal	10 cm s ⁻¹

Tabla 3.V: Condiciones de ensayo de fricción por *pin-on-disc*

De acuerdo con información entregada por el fabricante ^[www.TOS], el pin utilizado, denominado YTZ, posee las características descritas en la Tabla 3.VI:

Parámetro	Valor
Composición química	95 %ZrO ₂ , 5 %Y ₂ O ₃
Densidad específica	6.0 g/cm ³
Bending Strength	1200 MPa
Dureza (HV ₁₀)	1250
Módulo de elasticidad	210 GPa
Fracture Toughness	6.0 MPa.m

Tabla 3.VI: Características del pin utilizado en el ensayo pin-on-disc

El volumen de desgaste se calculó suponiendo el perfil o la sección de una huella como media elipse, y multiplicándolo por el perímetro formado por el diámetro medio de la huella (Ec. 3.3).

$$Vol_{desg} = (\pi ab)(2\pi R) = 2\pi^2 Rab$$

Ec. 3.3

donde: *R*: radio medio de la huella [mm]

a: Profundidad media de la huella [mm]

b : Ancho medio de huella [mm]

Para calcular la tasa de desgaste se efectuó el cálculo usual de pérdida de masa dividido por carga y distancia total de desgaste:

$$Tasa_{desg} = \frac{(\rho Vol_{desg})}{L.v_{lin}t_{ens}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde: ρ : densidad del acero en g/cm³

L : carga usada en el ensayo en N

v_{lin} : velocidad tangencial o lineal en m/s

t_{ens} : duración del ensayo en segundos

La profundidad y ancho de las huellas se midió por perfilometría 3D por Interferometría de Luz Blanca (WLI) con un Perfilómetro Óptico marca Zygo Modelo NewView™ 7100, Gentileza del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad del Saarland, Alemania.

Al finalizar cada ensayo, los discos y los pines empleados fueron retirados del equipo y limpiados con etanol en una cuba ultrasónica. Las superficies desgastadas fueron observadas mediante SEM, de forma de estudiar los mecanismos de desgaste actuantes en el ensayo.

3.6.2 Tribología - Desgaste

Los diferentes estudios de desgaste fueron realizados utilizando una máquina AMSLER Tipo A 135. Este equipo, ampliamente utilizado por diferentes autores para estudiar el comportamiento frente al desgaste de materiales, permite realizar ensayos bajo las condiciones de rodadura pura, rodadura-10% de deslizamiento, deslizamiento puro, como así también obtener movimientos cíclicos y pulsantes como veremos más adelante. La carga del equipo puede variar entre 20 y 200kg.

Se realizaron ensayos de desgaste bajo la condición de rodadura - 10% deslizamiento, obtenida cuando las muestras, inferior y superior, son del mismo diámetro, y giran a una velocidad de 220 rpm y 200 rpm, respectivamente. Los ensayos se realizaron bajo cargas de 490 N, 1225 N y 1960 N.

Las probetas utilizadas para los ensayos de rodadura - 10% de deslizamiento poseen un diámetro externo (D_e) de 40 mm, diámetro interno (D_i) de 16 mm y un espesor (e) de 10 mm. Las probetas fueron rectificadas para evitar un desempeño inapropiado de la máquina. Los valores de rugosidad fueron: $Ra \pm \Delta Ra$ de: $0.68 \pm 0.07 \mu m$, $0.83 \pm 0.07 \mu m$ y $0.50 \pm 0.07 \mu m$ para las muestras ST, N1 y D, respectivamente. Un esquema de las probetas y la carga aplicada y de la máquina de desgaste AMSLER Tipo A135 se presentan en las Figura 3.6 y Figura 3.7, respectivamente.

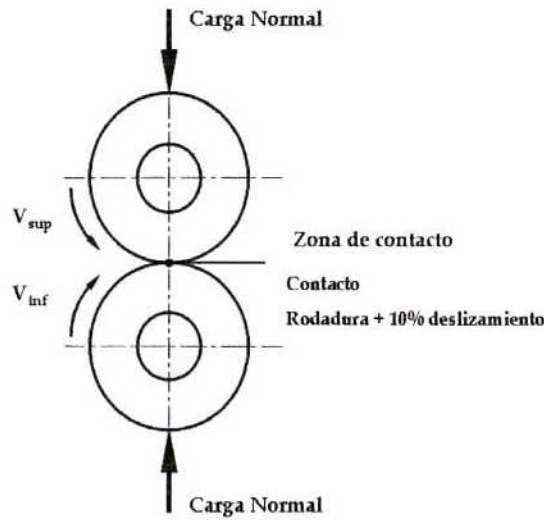


Figura 3.6: Esquema de las probetas, carga y dirección de giro de las muestras en la máquina AMSLER A135

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura y presión atmosférica. Se realizaron tres ensayos para cada condición de carga y tratamiento de superficie. Con el objeto de pesar las muestras y recoger las partículas de desgaste (*wear debris*) para su posterior análisis, se realizaron interrupciones periódicas. Las muestras fueron limpiadas durante 7 min en un baño ultrasónico y, posteriormente, pesadas en una Balanza Mettler AB204 (0.0001 g) y colocadas nuevamente en la máquina cuidando de mantener la posición y el sentido de giro. Finalizado al ensayo de desgaste se realizaron diferentes observaciones y determinaciones con el objeto de analizar los mecanismos de desgaste actuantes.

Las partículas de desgaste se colocaron sobre un porta muestras para ser metalizadas y observadas posteriormente al SEM.

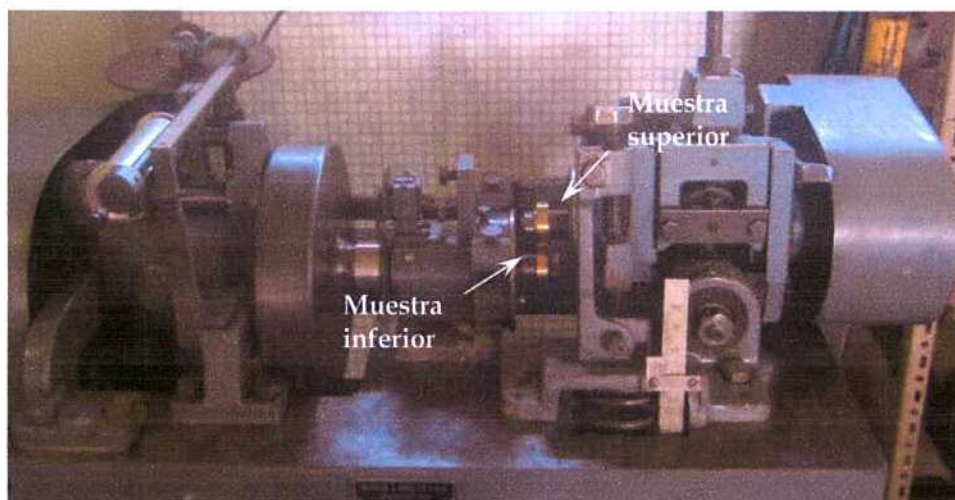


Figura 3.7: Máquina AMSLER Tipo A135 - posición de las probetas de desgaste para el ensayo de rodadura-10% deslizamiento

Análisis de la superficie y sub-superficies de las muestras desgastadas y de las partículas de desgaste

La superficie de las muestras ensayadas se observaron con una lupa estereoscópica Olympus y posteriormente al SEM. La subsuperficie de las muestras ensayadas se analizó a partir de la preparación metalográfica de cortes transversales y longitudinales, posteriormente se observaron por medio de OM con y sin ataque metalográfico (utilizando reactivo Marble), de forma de analizar la microestructura, su posible modificación y la presencia de rasgos de los mecanismos de desgaste actuantes. Asimismo, en los cortes transversales se realizaron perfiles de microdureza perpendicular a la superficie

Debido a que las observaciones superficiales y subsuperficiales se realizan al finalizar el ensayo de desgaste, y por ser destructiva la técnica para la preparación de muestras, el análisis de las partículas de desgaste obtenidas en las paradas intermedias permite observar, a partir de su morfología, forma, etc., posibles cambios en el mecanismo de desgaste en el transcurso del ensayo.

3.7 Aplicación

3.7.1 Tribología - Evaluación del sistema 316L-UHMWPE

A diferencia de los ensayos de desgaste convencionales descritos en el apartado anterior, los ensayos de desgaste simulando el movimiento en un implante de cadera en la caminata normal de una persona, demandó la utilización de otros parámetros de ensayos. De esta forma, fue necesario combinar la carga utilizada, los movimientos de los ejes superior e inferior del equipo y la geometría de las muestras ensayadas.

La máquina AMSLER Tipo A135 consta básicamente de dos ejes paralelos sobre los cuales se acoplan las muestras a ensayar. En la Figura 3.8 se presenta la disposición y dimensiones de las probetas ensayadas. La probeta superior corresponde al componente de UHMWPE y la inferior al componente metálico de AISI 316L (ST, N1 o D). Se indica mediante flechas los movimientos realizados por las probetas y el ingreso del fluido lubricante.

Las muestras poliméricas presentaron un valor de rugosidad inicial; $Ra \pm \Delta Ra = 4.97 \pm 0.47 \mu m$, las muestras ST: $Ra \pm \Delta Ra = 0.68 \pm 0.07 \mu m$; N1: $Ra \pm \Delta Ra = 0.83 \pm 0.07 \mu m$ y las D: $Ra \pm \Delta Ra = 0.50 \pm 0.07 \mu m$. Las durezas de las muestras ST, N1 y D fueron 170 HV₂₅, 1125 HV₅₀ y 2350 HV₅₀, respectivamente. Estas muestras fueron mecanizadas por la empresa *Implantes FICO*® [www.IMP].

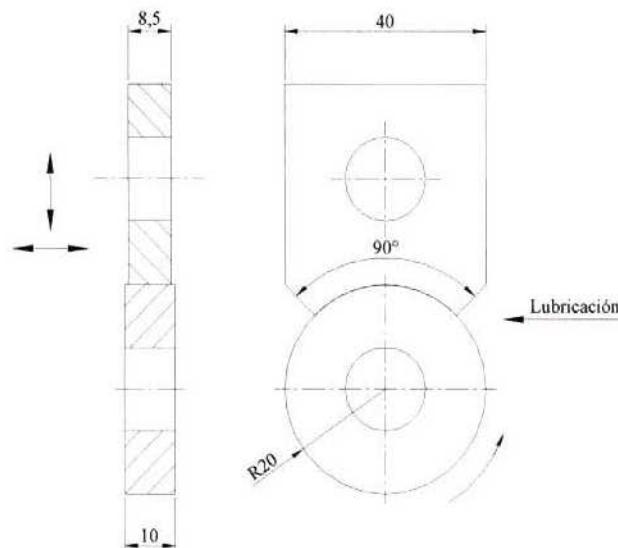


Figura 3.8: Disposición esquemática de las probetas durante el ensayo

La probeta montada sobre el eje inferior gira a velocidad constante. La probeta superior realiza dos desplazamientos (horizontal y vertical), los cuales están controlados por dos levas con excentricidad variable. El movimiento horizontal provoca una disminución del área de contacto entre muestras, produciendo consecuentemente una elevación de la presión de contacto (posición (b) del esquema de la Figura 3.9). El movimiento vertical permite la separación total de las muestras durante el ensayo (posición (c) del esquema de la Figura 3.9). Variando la amplitud del movimiento horizontal se regulan los valores máximo y mínimo de área de contacto entre muestras. La regulación del movimiento vertical permite el control del tiempo de separación total entre muestras. La carga inicial actuante en la superficie de contacto se regula mediante un resorte que posee la máquina de ensayo.

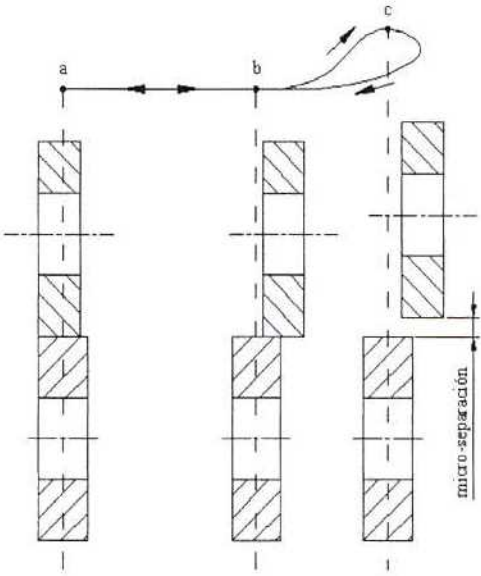


Figura 3.9: Esquema de la variación de la posición relativa de las probetas durante un ciclo. a) Posición inicial, b) elevación de la presión de contacto por reducción del área, c) micro-separación

A partir de la carga aplicada y del área de contacto se calcula el ciclo de presión de contacto, obteniéndose una presión media de 3 MPa y una presión pico de 4,5 MPa (Figura 3.10). En el ciclo se introduce un período de micro-separación entre muestras de 1 mm, que produce el descenso abrupto de la presión. Los valores de presión, su variación a lo largo del ciclo y la micro-separación fueron obtenidos en base a lo reportado en la bibliografía [BDH01,MSB01]. La frecuencia del ciclo de carga fue 1,2 Hz, mientras que la velocidad de giro de la probeta inferior de AISI 316L fue 50 rpm. La lubricación fue realizada con agua desionizada mediante circuito cerrado, a una temperatura controlada de $37\pm1^{\circ}\text{C}$.

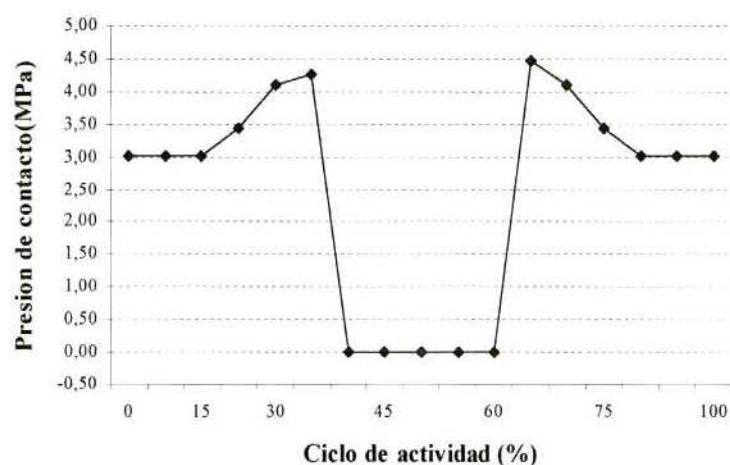


Figura 3.10: Variación de la presión de contacto durante un ciclo

Caracterización de superficies y recolección de partículas de desgaste de UHMWPE

Las probetas metálicas y de polietileno utilizadas en este ensayo fueron identificadas, con las siglas del tratamiento de superficie de la muestra metálica. Las muestras poliméricas fueron identificadas por la sigla correspondiente a la muestra metálica seguida de la sigla PE, de forma de relacionarlas con el sistema tribológico al cual pertenecen (ST-PE, N1-PE y D-PE, correspondiente a los sistemas muestras metálica ST y tratadas N1 y D, respectivamente).

El ensayo de cada par de muestras tuvo una duración promedio de 4×10^5 ciclos y fue interrumpido cada 1×10^5 ciclos para conocer la variación de la pérdida en peso durante el ensayo. En cada una de las paradas las muestras fueron limpiadas en ultrasonido con alcohol étílico durante 5 minutos, secadas con aire y pesadas en una balanza electrónica Mettler AB 204 (0,0001 g) conservando en todas las paradas muestras del fluido lubricante utilizado durante el ensayo, aproximadamente 100 ml. Una mezcla 50% del fluido recolectado y 50% de alcohol (proveniente del lavado de las muestras) fueron filtradas usando un sistema de vacío y una membrana de 0.2 μm de tamaño de poro, utilizando un sistema de bajo vacío. De esta forma se obtuvieron las partículas de desgaste del sistema AISI 316L-UHMWPE. Los filtros fueron metalizados y observados por medio de SEM, para estudiar las características de las partículas de desgaste obtenidas durante el ensayo. Al igual que los ensayos de rodadura-10% de deslizamiento, la observación de las muestras demanda la destrucción de las mismas, por ello el análisis de las partículas es de gran importancia para la determinación de los mecanismos de desgaste que actuaron durante el transcurso del ensayo.

La superficie de las muestras de polietileno y de las muestras metálicas fueron observadas, antes y después del ensayo por medio de SEM. La superficie de las muestras poliméricas fueron estudiadas, para evaluar la posible degradación del polietileno, por medio de FTIR en un equipo A Nicolet Magna 550 Series II. Los resultados fueron comparados con los obtenidos de la muestra sin tratar del gráfico de la Figura 3.3.

Análisis de partículas de desgaste de UHMWPE

Las partículas de desgaste fueron cuantificadas y caracterizadas mediante software de análisis de imágenes (*ImageJ*). Las muestras de partículas fueron identificadas como: P:1, correspondientes a la primera parada o interrupción del ensayo y P:4, correspondiente a la cuarta parada. Los filtros con las partículas obtenidas fueron metalizados con oro y observados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio Philips SEM 505. Se obtuvieron diez imágenes digitales de diferentes zonas, en cada uno de los filtros, con el fin de poner en evidencia la diversidad de tamaños y morfologías observadas. Las magnificaciones utilizadas fueron 1000x y 2500x en base a los tamaños de partículas observados y según lo recomendado en la bibliografía [ASTM1877,MLS06].

La caracterización se basó en una descripción cualitativa de las morfologías, clasificándose a las partículas como: Circulares, Elípticas, Fibras, y Amorfas, en concordancia con la bibliografía [MLS06,ABE03]. Posteriormente, con ayuda del software *ImageJ*, se obtuvieron dimensiones características de las partículas, y parámetros de forma y tamaño adoptados de la Norma ASTM F1877 [ASTM1877]. Los parámetros de tamaño utilizados fueron: Diámetro Equivalente (ECD) y Longitud Mayor (L. m.), y los parámetros de forma: Factor de Forma (FF) y Relación de Aspecto (AR). Con el fin de cuantificar las partículas correspondientes a cada morfología, se definieron valores límites de los parámetros de forma, que permitieron separar a las partículas dentro de la clasificación propuesta (Circulares, Elípticas, Fibras, Amorfas). Durante la clasificación se observó que en numerosos casos, las partículas se aproximaban a la geometría de una elipse, por lo tanto se propuso una adaptación al parámetro FF que permite conocer cuan aproximada es una partícula a una elipse ideal. Por ello, se propuso una variación para el FF (definido en la Norma ASTM F1877 [ASTM1877] sólo para partículas circulares) aplicado a las partículas clasificadas como Elípticas. Esta adaptación consiste en calcular el cociente (FF_e/FF_p) entre el factor de forma de una elipse ideal (FF_e), definida por los ejes mayor y menor de la partícula medida, y el factor de forma de dicha partícula (FF_p), Ec. 3.5, A_e : área de la elipse; P_e : perímetro de la elipse; A_p : área de la partícula; P_p : perímetro de la partícula; d_M : eje mayor de la elipse; d_m : eje menor de la elipse.

$$\frac{FFe}{FFp} = \frac{\frac{Ae}{Pe}}{\frac{Ap}{Pp}} = \frac{\frac{\pi * (d_M * d_m) / 4}{2 * \pi * \sqrt{\frac{\left(\frac{d_M}{2}\right)^2 + \left(\frac{d_m}{2}\right)^2}}}{\frac{AP}{Pp}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Los valores límites empleados para la clasificación son presentados en la Tabla 3.VII. Las partículas que no cumplieran con ninguna de las condiciones de forma establecidas se consideraron Amorfas.

Partículas	Parámetro
Circulares	FF > 0.75
Elípticas	FFe/FFp > 0.75
Fibras	AR > 4
Amorfas	No cumple ninguna de las condiciones anteriores

Tabla 3.VII: Clasificación de la morfología de las partículas en base a los parámetros de forma

Clasificadas las partículas se obtuvieron las distribuciones de frecuencia de los diferentes parámetros para cada condición superficial en la primera (P:1) y última parada (P:4) del ensayo. Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA) de un solo factor.

3.8 Corrosión

3.8.1 Ensayo electroquímico en solución de NaCl

El comportamiento frente a la corrosión de las muestras ST, N1, N2 y D fue estudiado por métodos electroquímicos. Las mediciones se llevaron a cabo con un potenciostato EG&G PAR 273A en una celda electroquímica de tres electrodos, a temperatura ambiente, empleando una velocidad de barrido de potencial de 1 mV/s. Se usó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de Pt. El electrolito empleado fue NaCl 3 %. Área expuesta 1 cm de diámetro.

3.8.2 Ensayo electroquímico en solución de Ringer

Para los ensayos de corrosión simulando el fluido del organismo se eligió la solución de Ringer, cuya composición química en (g/l) fue: 9 NaCl, 0.24 CaCl₂, 0.43 KCl y 0.2 NaHCO₃ (pH: 7.8) La velocidad de

barrido fue de 1 mV/s con un área expuesta circular de 1 cm de diámetro [KSS10]. Área expuesta 1 cm de diámetro.

3.9 Referencias

- [ABE03] S. Affatato, G. Bersaglia, D. Emiliani, I. Foltran, P. Taddei, M. Reggiani, P. Ferrieri, A. Toni. *The performance of gamma- and EtO-sterilised UHMWPE acetabular cups tested under severe simulator conditions. Part 2: wear particle characteristics with isolation protocols*. Biomaterials 24 (2003) 4045-4055
- [ASTMA276] Norma ASTM A276: Standard Specification for Stainless Steel Bars and Shapes
- [ASTM1877] Norma ASTM 1877-05. Standard Practice for Characterization of Particles
- [ASTME112] Norma ASTM E112: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size
- [ASTME407] Norma ASTM E 407. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys
- [BDH01] Bergmann, G., Deuertzbacher, G., Heller, M., Graichen, F., Rohlmann, A., Strauss, J., Duda, G.N. Hip contact forces and gait patterns from routine activities. *Journal of Biomechanics* 34 (2001) 859-871
- [CAB00] A. Cabo. Tratamientos termoquímicos asistidos por plasma. Tercer curso Latinoamericano de Procesamiento de materiales por plasma (2000) 123-137
- [CYM04] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman. *Microstructural and corrosion behavior of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 187 (2004) 63-69
- [CYM05] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman. *Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel*. Surface and Coatings Technology 200 (2005) 2391-2397
- [IRAM9401-2] Norma Argentina IRAM 9401-2. Implantes quirúrgicos - Materiales Metálicos. Parte 2: Aceros inoxidables austeníticos semielaborado de bajo contenido de carbono
- [KSS10] Satendra Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri. *Fretting corrosion behaviour of thermally oxidized CP-Ti in Ringer's solution*. Corrosion Science 52 (2010) 711-72
- [MER99] E. Menthe, K.-T. Rie. *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 199-204
- [MLS06] B.T. McMullin, M.Y. Leung, A.S. Shanbhag, C. Mauli Agrawal. *Correlating subjective and objective descriptors of ultra high molecular weight wear particles from total joint prostheses*. Biomaterials 27 (2006) 752-75
- [MSB01] Morlock, M., Schneider, E., Bluhm, A., Vollmer, M., Bergmann, G., Müller, V., y Honl, M. *Duration and frequency of every day activities in total hip patients*. Journal of Biomechanics 34 (2001) 873-881
- [XWZ06] Y. Xia, S. Wang, F. Zhou, H. Wang, Y. Lin, T. Xu. *Tribological properties of plasma nitrided stainless steel against SAE52100 steel under ionic liquid lubrication condition*. Tribology International 39 (2006) 635-640

- [WDT98] J. Woigard, J-C. Dargenton, C. Tromas, V. Audurier. *A new technology for nanohardness measurements: principle and applications*. Surface and Coatings Technology 100-101 (1998) 103-109.
- [YSL97] J. Yoon, M. Son, G. Lee, Journal of the Korean Institute of Metals & Materials 4 (1997) 501
- [wwwIMP] <http://www.implantesfico.com.ar/>
- [wwwTOS] <http://www.tosoh.com/Products/media2.htm>

En el siguiente Capítulo se presentan los resultados y la discusión de la presente Tesis. Para una mejor lectura y comprensión, los mismos se dividieron en dos partes. En la primera, 4.1 Resultados y Discusión- Caracterización de la capa nitrurada y recubierta por Metalografía, Difracción de rayos X y Composición química, Propiedades Mecánicas y Corrosión. En la segunda, 4.2 Resultados y Discusión-Tribología, se presentan y discuten los sistemas de desgaste, por fricción, rodadura-10% deslizamiento y desgaste simulando la caminata normal para implantes de cadera.

4. Resultados y Discusión

4.1 Resultados – Caracterización de capa nitrurada y recubierta

4.1.1 Caracterización de la capa nitrurada y recubierta

Caracterización metalográfica de las capas nitruradas

Las Figuras 4.1 y 4.2 presentan micrografías OM y SEM, respectivamente, de la capa nitrurada y del material base de las muestras de acero AISI 316L nitruradas, denominadas N1 y N2.

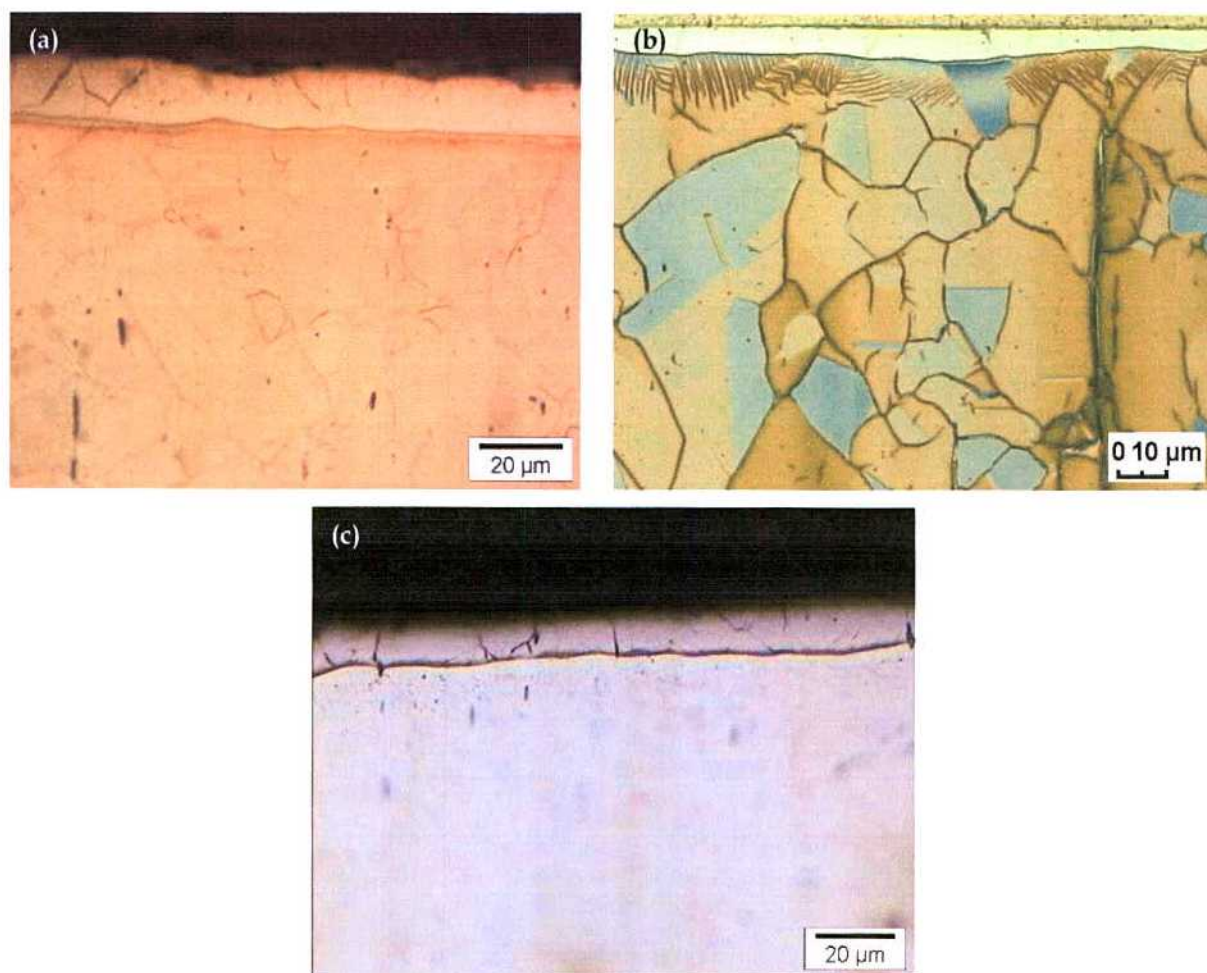


Figura 4.1: Micrografías ópticas de un corte transversal de una muestra (a) - (b) N1 y (c) N2

En la Figura 4.1 (a) se puede apreciar la capa nitrurada de la muestra N1, formada por una capa exterior y otra interior. En el material base, se observa la microestructura formada por granos austeníticos con inclusiones de sulfuros de manganeso, en la dirección del laminado de la barra, característico del tipo de acero estudiado [ZZG06]. Por su parte, la muestra con tratamiento N2 (Figura 4.1 (c)), presentó una capa nitrurada similar a la N1. En ambos casos, cuando las capas nitruradas son sobreatacadas, es posible

observar, los granos austeníticos originales del material base [SLB99]. La Figura 4.1 (b), muestra la presencia de líneas paralelas entre sí, encontrándose a diferentes ángulos en cada grano.

Las micrografías SEM de la Figura 4.2 (a) y (b) muestran una capa exterior de espesor $\sim 15 \mu\text{m}$ y $\sim 14 \mu\text{m}$ para las muestras N1 y N2, respectivamente, y una capa interior de $\sim 4 \mu\text{m}$ y $\sim 2.5 \mu\text{m}$, para la muestra N1 y N2, respectivamente.

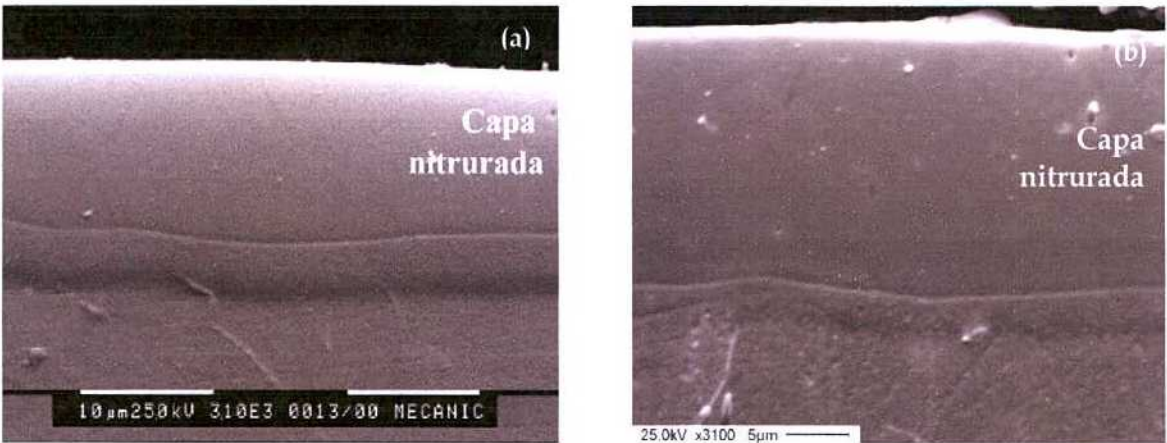


Figura 4.2: Micrografías SEM de un corte transversal de las muestras (a) N1 y (b) N2

Perfiles de composición química

En las Figuras 4.3 (a) y (c) se presentan los perfiles de composición química de las muestras nitruradas N1 y N2, respectivamente, obtenidos por medio de GDOES, hasta una profundidad de análisis de $80 \mu\text{m}$. En los gráficos se puede apreciar la variación de composición del Fe y del N a partir de los $20 \mu\text{m}$ y $15 \mu\text{m}$ de profundidad, para las muestras N1 y N2, respectivamente. En las Figuras 4.3 (b) y (d), se presenta un detalle de los perfiles de concentración hasta un espesor de $30 \mu\text{m}$; se observa que a partir de $15 \mu\text{m}$, para la muestra N1, y $13 \mu\text{m}$, para la muestra N2, la composición de N decrece en las capas nitruradas. Esta variación en la composición del N podría corresponder a la capa interior observada en las micrografías SEM de la Figura 4.2.

La distorsión en el perfil de concentración de N y Cr de la muestra nitrurada, en los primeros μm de la superficie, es asociada por W. Möller y col. [MPT01], como una consecuencia de la técnica de medición utilizada.

En la muestra N1 se observa una mayor concentración de nitrógeno (14-10 at %) y la capa nitrurada total se extiende hasta aproximadamente $20 \mu\text{m}$; mientras que, la muestra N2 presenta un menor contenido de

nitrógeno y un gradiente mayor (8-12 at. %) y la capa nitrurada total se extiende hasta aproximadamente 15 μm . También se observa una variación en la concentración del Cr y del Fe, tanto en las muestras N1 como en la N2 dentro de la capa nitrurada.

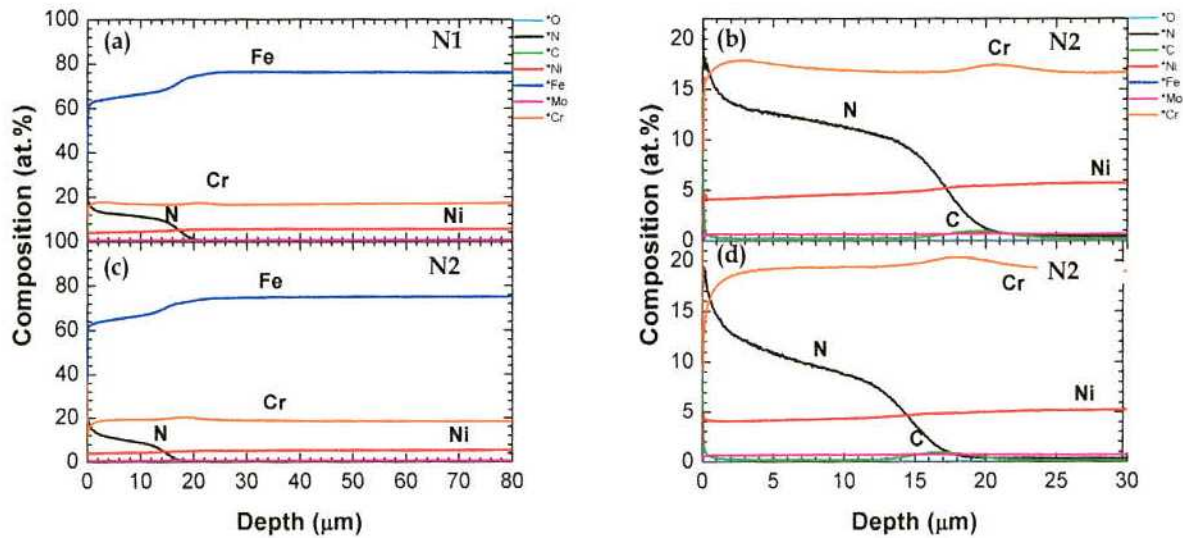


Figura 4.3: Perfiles de composición química de las muestras: (a) N1 y (c) N2; y detalle de los perfiles de composición de los elementos Cr, N, C y Ni de las muestras: (b) N1 y (d) N2

A partir de las Figuras 4.3 (a) y (c) y Figura 4.4, se observa que las capas obtenidas por el proceso de nitruración presentan una variación de composición de nitrógeno típica de un proceso de difusión en estado sólido. En la Figura 4.4 los perfiles de C de ambas muestras presentan una pequeña segregación de carbono al final de la zona de nitruración hecho que también fuera observado por otros autores [BKP99] para el caso de nitrocarburoización [CLD05].

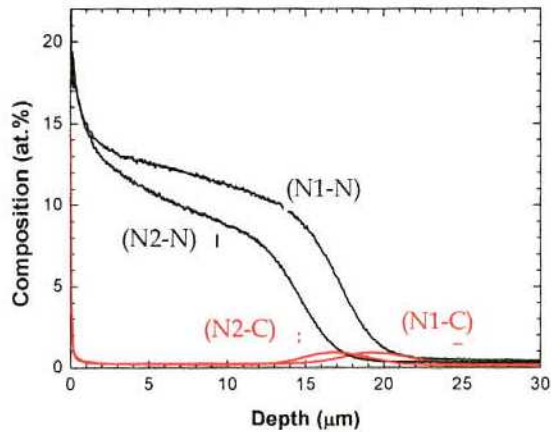


Figura 4.4: Detalle de los perfiles de concentración de los elementos C y N de las muestras N1 y N2

Difracción de Rayos X en volumen

En la Figura 4.5 se presenta la penetración de los rayos X ($\text{CuK}\alpha$) con incidencia normal (XRD) para los distintos planos estudiados. Cabe destacar aquí que los rayos X con $\lambda\text{CuK}\alpha$ poseen una penetración insuficiente para la totalidad de la capa nitrurada y, por lo tanto, la información obtenida corresponde a una zona cercana a la superficie de la capa nitrurada. Por otra parte, también se encuentra una variación en la profundidad de penetración de los rayos X de acuerdo al plano cristalino (hkl) analizado (Figura 4.5), que puede afectar las medidas si la capa es heterogénea.

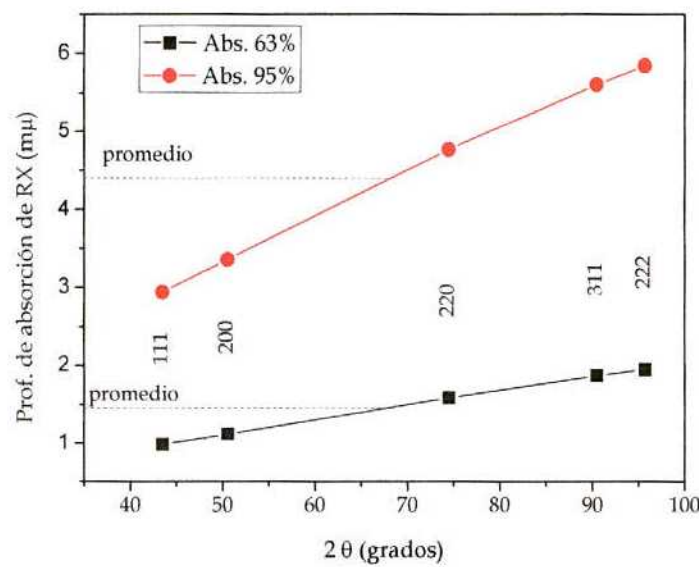


Figura 4.5: Penetración de los Rayos X ($\text{CuK}\alpha$) para los distintos planos estudiados

A partir del análisis de los diagramas de las Figura 4.6 (a) y (b), y la Tabla 4.I, se observa que los picos experimentales de la austenita expandida γ_N , para las muestras N1 y N2, se encuentran desplazados a menor ángulo 2θ respecto de la austenita del sustrato sin nitrurar (ST). Esto se observa en cómo se desvían de los valores teóricos de una fcc perfecta, calculada a partir del parámetro de red correspondiente al pico (111), presentada en la última columna de la Tabla 4.I. Asimismo, se observa este efecto especialmente en las reflexiones correspondientes a los planos (200) y (311).

Con la posición dada por los picos (111) y la ley de Bragg se calculó una expansión en la dirección cristalina del 12 % promedio para ambas probetas nitruradas. El efecto de desplazamiento de los picos

puede indicar la presencia de tensiones residuales de compresión [JEK01] y/o fallas de apilamiento que pueden presentarse en las estructuras fcc [RCM02].

En el difractograma a incidencia normal de las N1 se observa claramente los picos de la austenita expandida pero también aparecen en menor proporción, las reflexiones correspondientes a los nitruros de hierro, $F_{2,3}N$ y Fe_4N [SLB99] así como el nitruro de cromo, CrN .

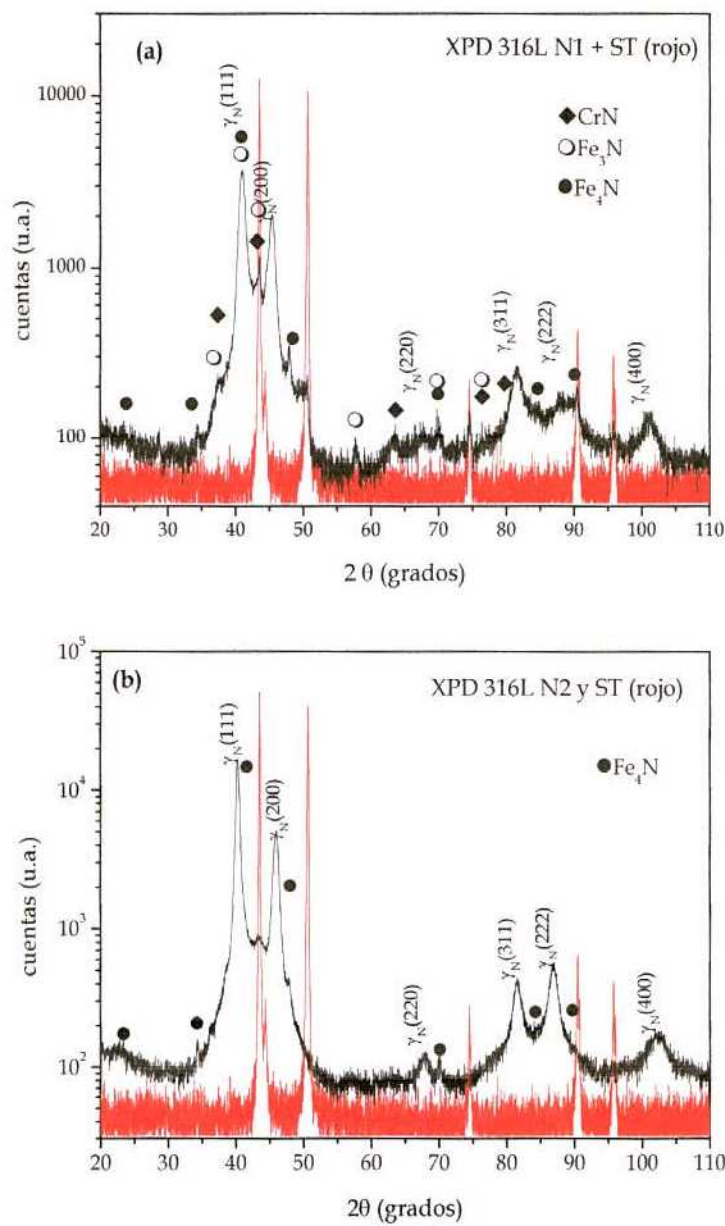


Figura 4.6: Difractograma correspondiente a las muestras (a) N1 y (b) N2, comparados con el de la muestra ST

Reflexión (λCuK_α)	2 θ Experimental ST	2 θ Experimental N1	2 θ Experimental N2	2 θ Téorica fcc exp
111	45.53°	40.87°	40.31°	40.6 (*)
200	50.61°	45.37°	45.94°	47.23
220	74.57°	67.88°	67.65°	69.02
311	90.49°	81.35°	81.57°	83.26
222	95.89°	87.98°	87.10°	87.87
400	--	101.50°	102.26°	106.49

Tabla 4.I: Comparación de las posiciones de los picos experimentales en ST, N1 y N2 y teórico para la estructura fcc, calculados (*) a partir del pico correspondiente al plano (111)

A partir de la Tabla 4.II y los difractogramas de la Figura 4.6, se observa que algunos picos de los nitruros coinciden con los picos de γ_N o entre sí, pero en los dos casos (N1 y N2) se encontraron picos aislados que fueron identificados inequívocamente con los nitruros, por ejemplo: 63.62° para el CrN en N1, 57.8° para el Fe_{2,3}N en N1, 33.7° y 70.2° para Fe₄N en N2.

Fe ₄ N en N1 y N2 2 θ (λCu)	Fe _{2,3} N en N1 2 θ (λCu)	CrN en N1 2 θ (λCu)
23.6°	38.1°	37.4°
33.7°	40.8°	43.5°
41.1°	43.3°	63.6°
48.0°	57.8°	76.3°
70.2°	68.8°	80.3°
84,8°	76.3°	
89,5°		

Tabla 4.II: Reflexiones encontradas en N1 y N2 de los nitruros de Fe y Cr

Difracción de Rayos X rasantes

Se realizaron difractogramas en condición de ángulo rasante (GXRD) para ángulos de incidencia de 1, 2.5, 5 y 10 grados. La penetración para 30 y 55 grados en cada caso se presentan en la Tabla 4.III. Debido que el difractograma obtenido para 10 grados es prácticamente igual al de la penetración en incidencia normal, y que el correspondiente a 2,5 grados resultó muy similar al de 1 grado (dada la escasa diferencia

de penetración), ambos difractogramas no serán presentados aquí. Se comparan entonces los difractogramas de N1 y N2 a ángulos de 1 y 5 grados.

Ángulo de incidencia	Absorción (63%) para dif. 2θ en nm	
	30°	55°
1°	160	162
2.5°	380	392
5°	703	746
10°	1221	1548
inc. normal	587	1048

Tabla 4.III: Penetración de los Rayos X con incidencia rasante

En la Figura 4.7 (a) se presentan superpuestos los difractogramas de rayos X rasantes con ángulo de 1 grado para las muestras N1 y N2. Se observa que en el caso de la muestra N1 aparecen claramente los picos de los nitruros de Fe y Cr y no se observan los picos de austenita expandida, que sí se encuentran presentes en el difractograma correspondiente a la muestra N2. Por el contrario en el difractograma correspondiente a N2 no aparecen CrN ni Fe_{2,3}N, sólo Fe₄N. En el caso de N1 hay evidencia de Feα (110) que aparece cuando la fase austenita expandida migra de una fase metaestable a dos estables como lo son Feα y nitruros, cuando la temperatura y el porcentaje de nitrógeno son elevados [AAE00,MYT06,WXP09].

En la Figura 4.7 (b) y (c) se comparan los difractogramas de 1 y 5 grados comparados para N1 y N2, respectivamente. Se observa claramente que baja la contribución de todos los nitruros en ambos casos, y en el caso de N1 aparecen los picos de γ_N.

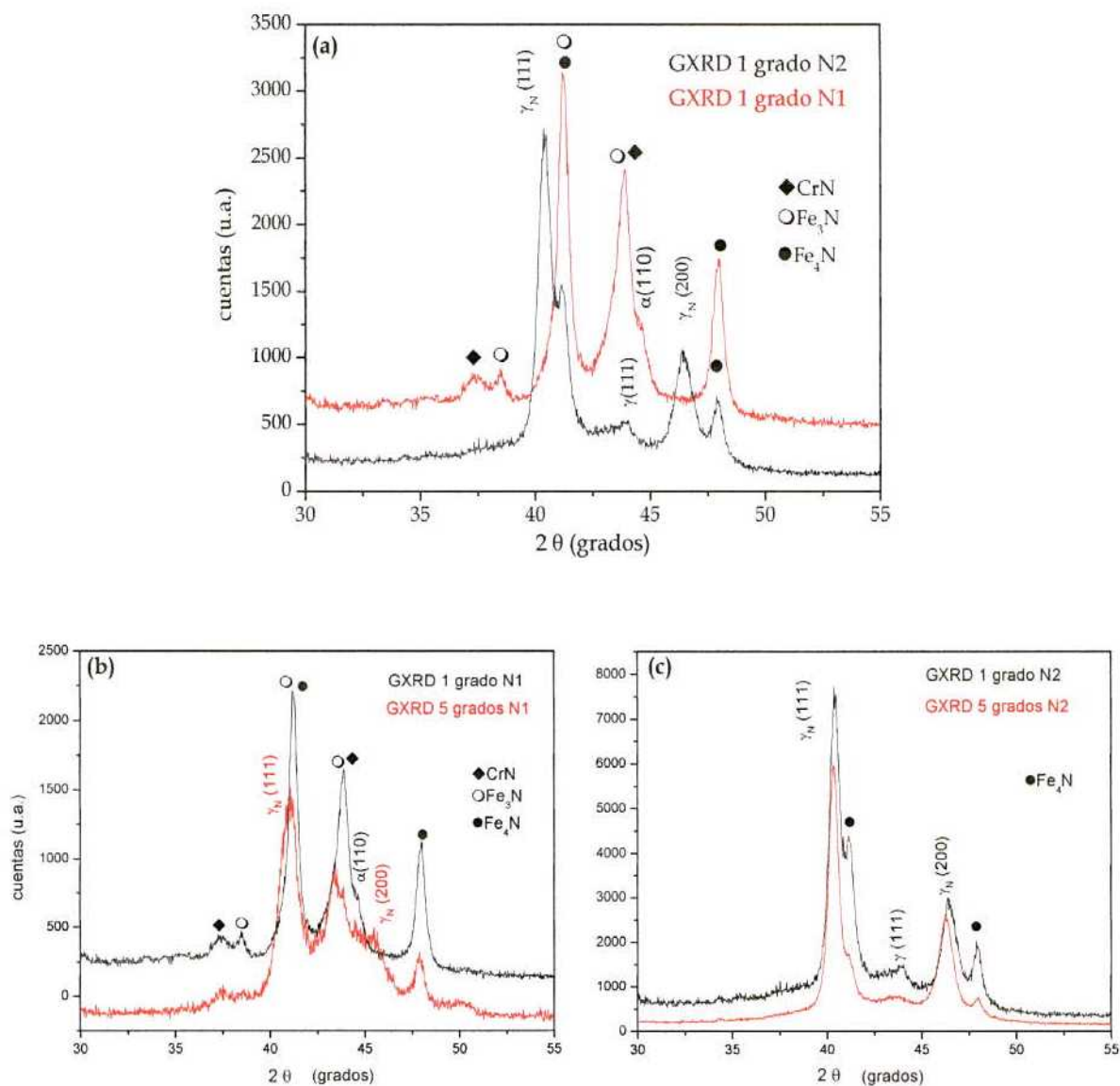


Figura 4.7: Difractogramas de Rayos X rasante (a) con 1grado correspondiente a las muestras N1 y N2. (b) y (c) Comparación para 1 y 5 grados para las muestras N1 y N2, respectivamente

4.1.2 Caracterización de muestras dúplex

Caracterización microestructural de la muestras dúplex

La Figura 4.8 (a) presenta una micrografía SEM, de un corte transversal, de una de las muestras nitruradas y recubiertas con TiN (D). La Figura 4.8 (b) presenta una micrografía SEM del recubrimiento de TiN a mayor aumento, en la que puede observarse la estructura columnar del mismo. El recubrimiento de TiN es de ~ 4 μm.

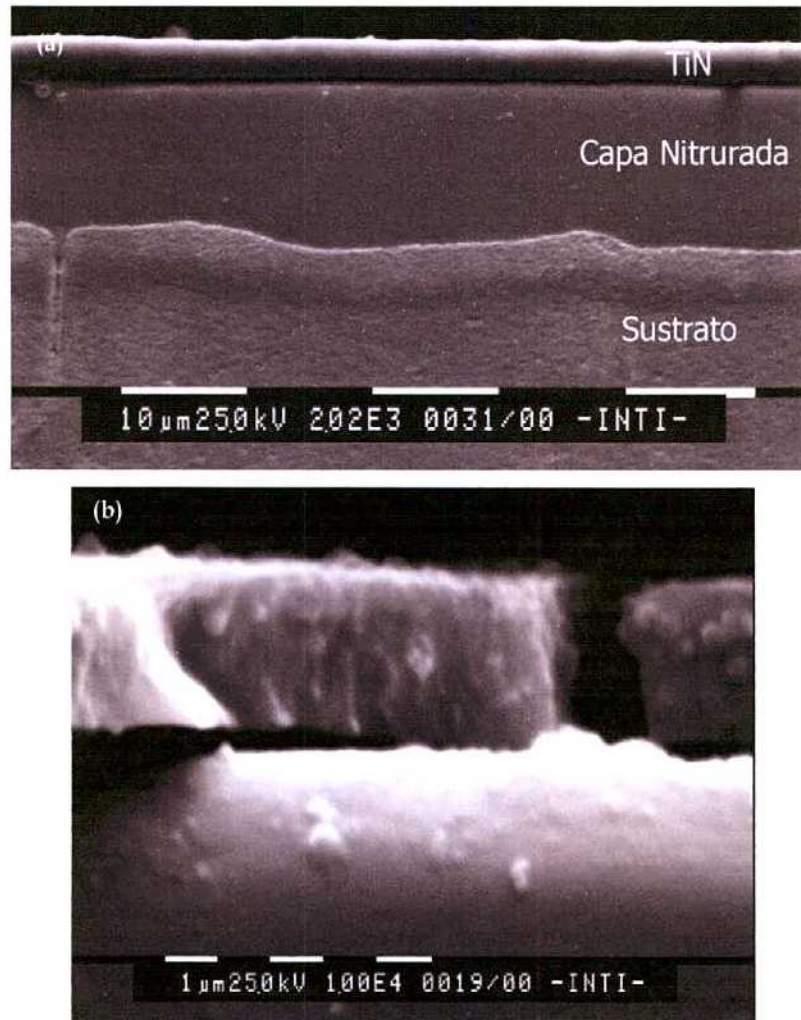


Figura 4.8: (a) Micrografía SEM de una muestra nitrurada N1 y recubierta con TiN, D;
(b) detalle del recubrimiento de TiN

Determinación de las fases presentes

La Figura 4.9 presenta el difractograma obtenido de la superficie de D. A manera ilustrativa, se agrega, en el mismo gráfico, los difractogramas de las muestras ST y N1. Los picos correspondientes a la austenita, muestra ST, y la austenita expandida, muestra N1, ya no se observan en el difractograma de la superficie de la D. Los difractogramas de la muestra D, presentan una textura muy marcada, siendo el pico de mayor intensidad el correspondiente a TiN (111). Las posiciones de los picos de TiN se presentaron desplazados hacia valores de 2θ menores, en comparación con la posición que tendrían si fueran obtenidos de una muestra sin tensiones.

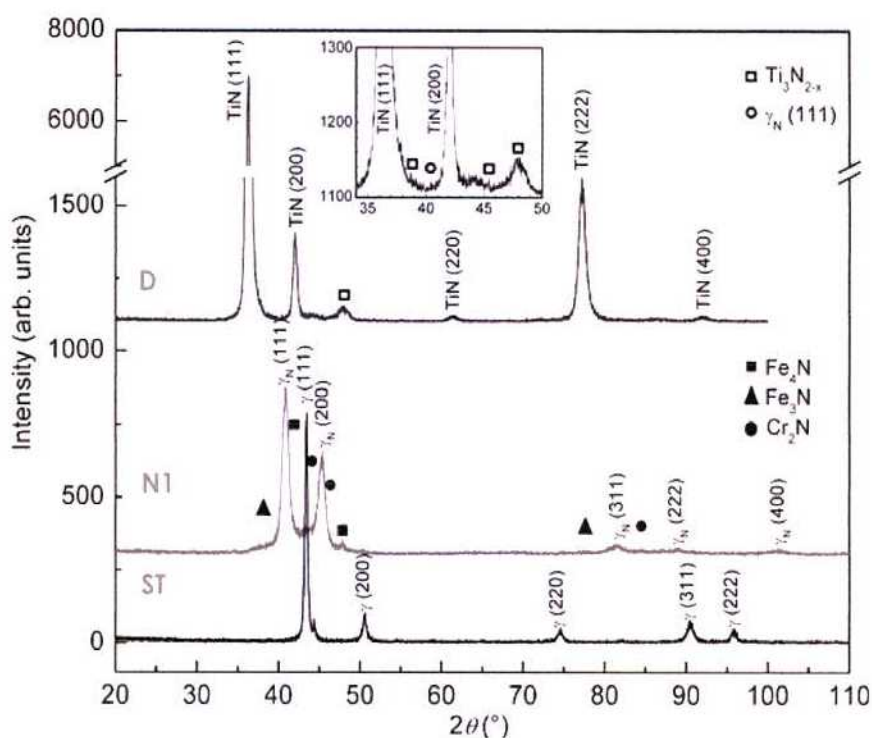


Figura 4.9: Diagramas de difracción de Rayos X para radiación λ_{Cu} de la muestra D

Propiedades mecánicas

Determinación de la microdureza de las muestras N1, N2 y D

La Figura 4.10 presenta el perfil de microdureza de las muestras N1 y N2 y el valor correspondiente a la dureza de la muestra D. La dureza de la superficie de las capas nitruradas se realizó con carga de 50 g, mientras que los perfiles de dureza en función de la profundidad con carga de 25 g.

La dureza de la superficie de la muestras N1 y N2 fue de aproximadamente 1125 ± 70 y 1090 ± 50 HV₅₀, respectivamente. El perfil de microdureza, desde la superficie hacia el material base, presenta una transición típica de un proceso de difusión termoquímico asociada a la presencia de una capa nitrurada formada por γ_N [SBK99]. Por ello, es posible apreciar una transición de dureza con un pequeño gradiente entre la capa nitrurada y el sustrato. En la Figura 4.10 también se reporta el valor de dureza superficial de la muestra D. Cabe destacar aquí que dicha dureza corresponde al sistema capa nitrurada + recubrimiento de TiN.

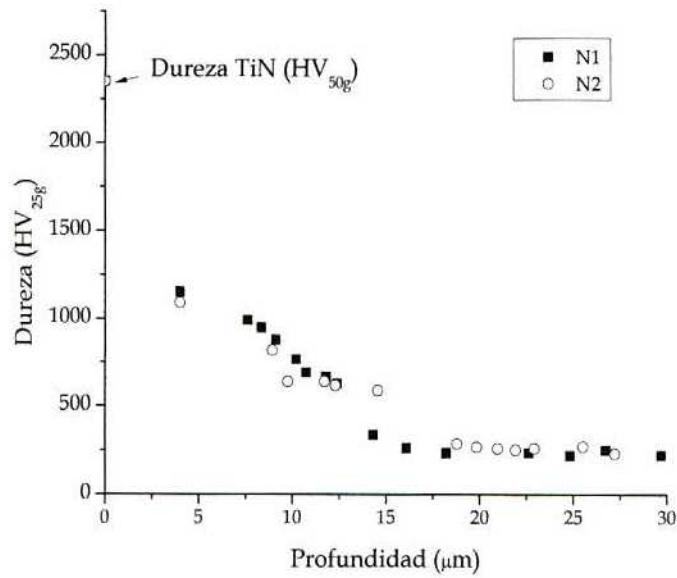


Figura 4.10: Perfil de dureza de las muestras N1 y, N2, y dureza del tratamiento D

Nanoindentación y propiedades mecánicas

En la Figura 4.11 se presentan las curvas Profundidad de desplazamiento vs Carga de las superficies de las muestras ST, N1 y N2, en un rango de cargas de 0.4 a 100 mN. Se observa que la curva correspondiente a las muestras N1 y N2 poseen menor profundidad de penetración de impronta, comparada con la ST, lo que no sólo estaría asociado a la mayor dureza de N1 y N2 sino también a la existencia de tensiones residuales [WGW05].

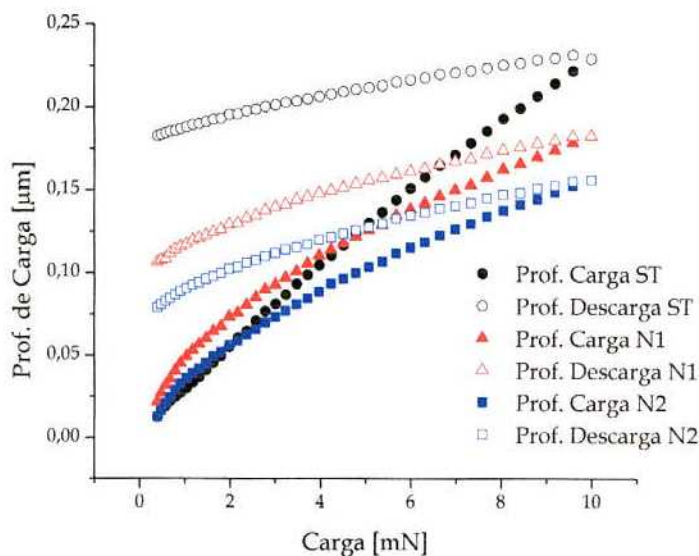


Figura 4.11: Curva Profundidad de desplazamiento vs Carga de las muestras ST (O Carga - ● Descarga), N1 (△ Carga - ▲ descarga) y N2 (□ Carga - ■ Descarga)

La Tabla 4.IV presenta los valores de Profundidad máxima de indentación, Recuperación elástica, Trabajo elástico y Módulo de Young modificado ($E_{mod}=E/(1-\nu^2)$).

Muestra	Profundidad máx. de indentación (μm)		Recuperación elástica (%)		Trabajo elástico (%)	Módulo de Young [GPa]	
	Valor medio	Desv.	Valor medio	Desv.	Valor medio	Valor medio	Desv.
ST	0,229	0,014	16,70	0,69	18,54	162	4
N1	0,183	0,011	33,99	4,02	46,21	152	5
N2	0,156	0,008	39,99	1,19	51,17	150	4

Tabla 4.IV: Valores de Profundidad máxima de indentación, Recuperación elástica, Trabajo elástico y Módulo de Young modificado

Caracterización topográfica

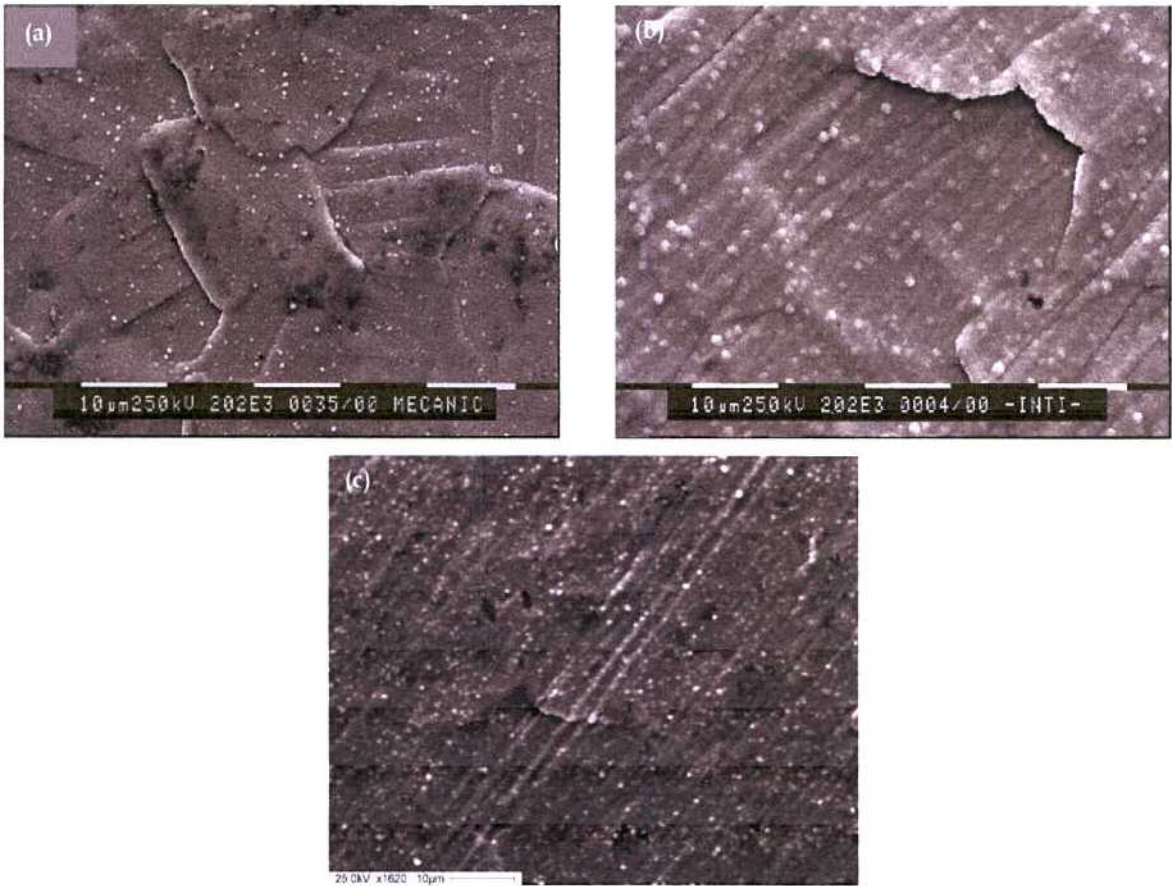


Figura 4.12: Micrografías SEM de la superficie de las muestras (a) y (b) N1 y (c) N2

La Figura 4.12 presenta micrografías SEM de las superficies de las muestras N1 y N2; se observan los granos correspondientes al material base encontrándose los bordes de grano, probablemente, a una altura mayor que el resto de la superficie.

La Figura 4.13 corresponde a imágenes AFM. En las muestras ST, Figura 4.13 (a), se pueden observar las marcas típicas del desbaste mecánico (papel lija granulometría 600). Posteriormente a la nitruración N1 y N2, Figura 4.13 (b) y (c), la rugosidad superficial de las muestras nitruradas aumentó respecto de la superficie ST. La Máxima Diferencia de altura Pico-Valle fue de ~800 nm para N1 y N2 mientras que para ST este valor fue de ~410 nm.

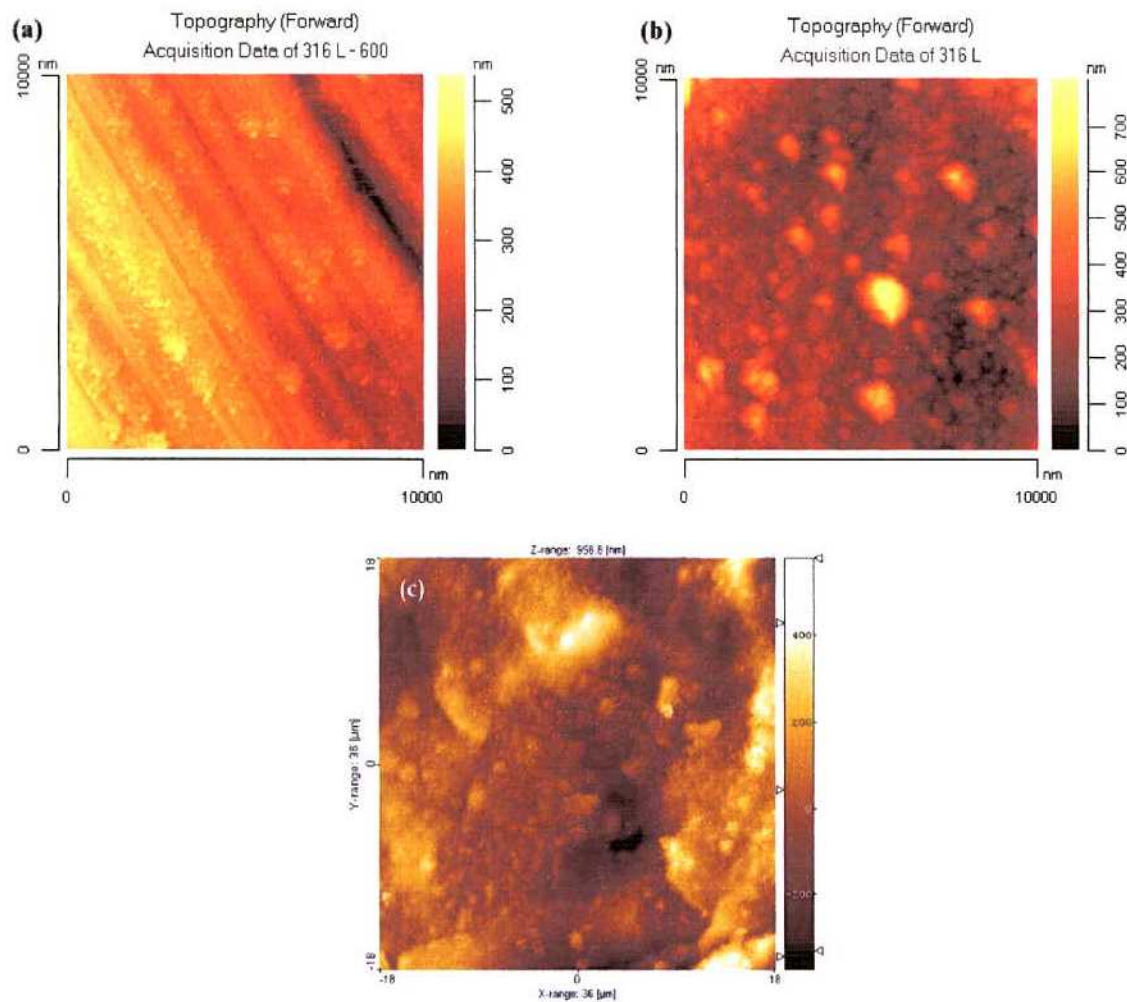


Figura 4.13: Superficie de muestras (a) ST, (b) N1 y (c) N2

La Figura 4.14 presenta micrografías SEM de la superficie de D, donde se observa la topografía típica del tratamiento de PVD por la técnica de evaporación por arco catódico (*cathodic-arc evaporation*). Los defectos observados corresponden principalmente a pequeños huecos y microgotas [ARL10].

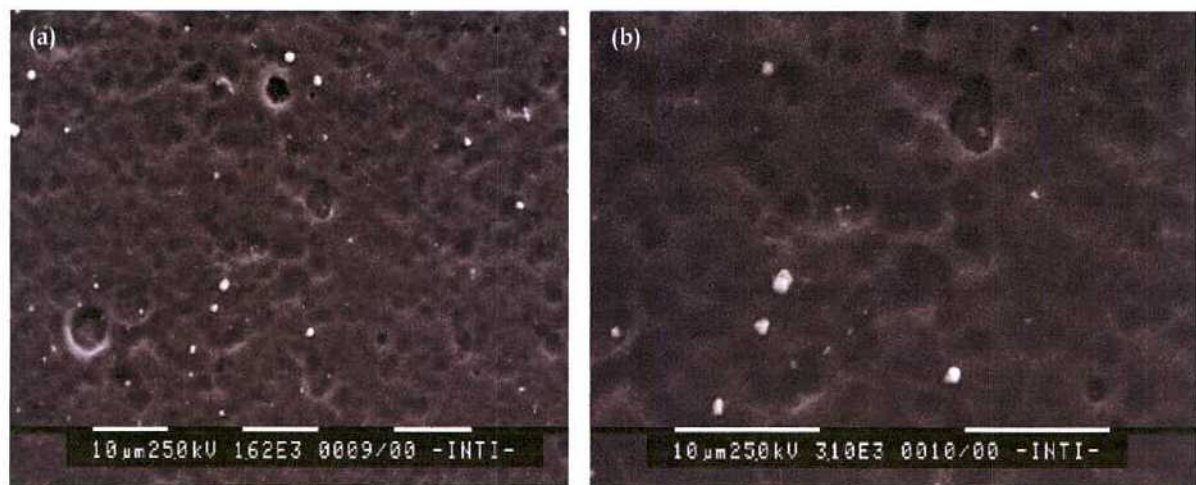


Figura 4.14: (a) y (b) Micrografías SEM de la superficie de la muestra dúplex (D)

En la Tabla 4.V se presentan los valores Ra medidos por perfilometría de contacto de las muestras planas ST, N1, N2 y D, mostrando que la condición de nitruración N2 presenta una rugosidad menor que la N1.

Orientación entre mediciones	ST	N1	N2	D
(°)	Ra [μm]	Ra [μm]	Ra [μm]	Ra [μm]
0	0.33	0.65	0.12	0.37
120	0.06	0.56	0.17	0.26
240	0.11	0.32	0.15	0.15

Tabla 4.V: Valores del parámetro de rugosidad Ra de las muestras ST, N1, N2 y D

Corrosión

La Figura 4.15 (a), presenta las curvas de polarización de las muestras ST, N1, N2 y D en solución de NaCl 3 %, donde se puede observar que el potencial de corrosión de N1 (~ -0,3 V) es el menos noble, seguido por D (~ -0,25 V), N2 (~ -0,1 V) y ST (~ 0.05 V).

La rama anódica de ST presenta las típicas zonas, de transición activa-pasiva (picado-repasivación), seguido de una zona de pasividad y, finalmente, corrosión por picado (0,4 V, aproximadamente.) y disolución del material. La corrosión localizada, debida a la acción de los iones cloruro, comienza en 0.30 V, manifestándose como *spikes* que indican un proceso de picado/repasivación. El brusco aumento de corriente a 0.40 V muestra el inicio de la corrosión por picado [NFA07].

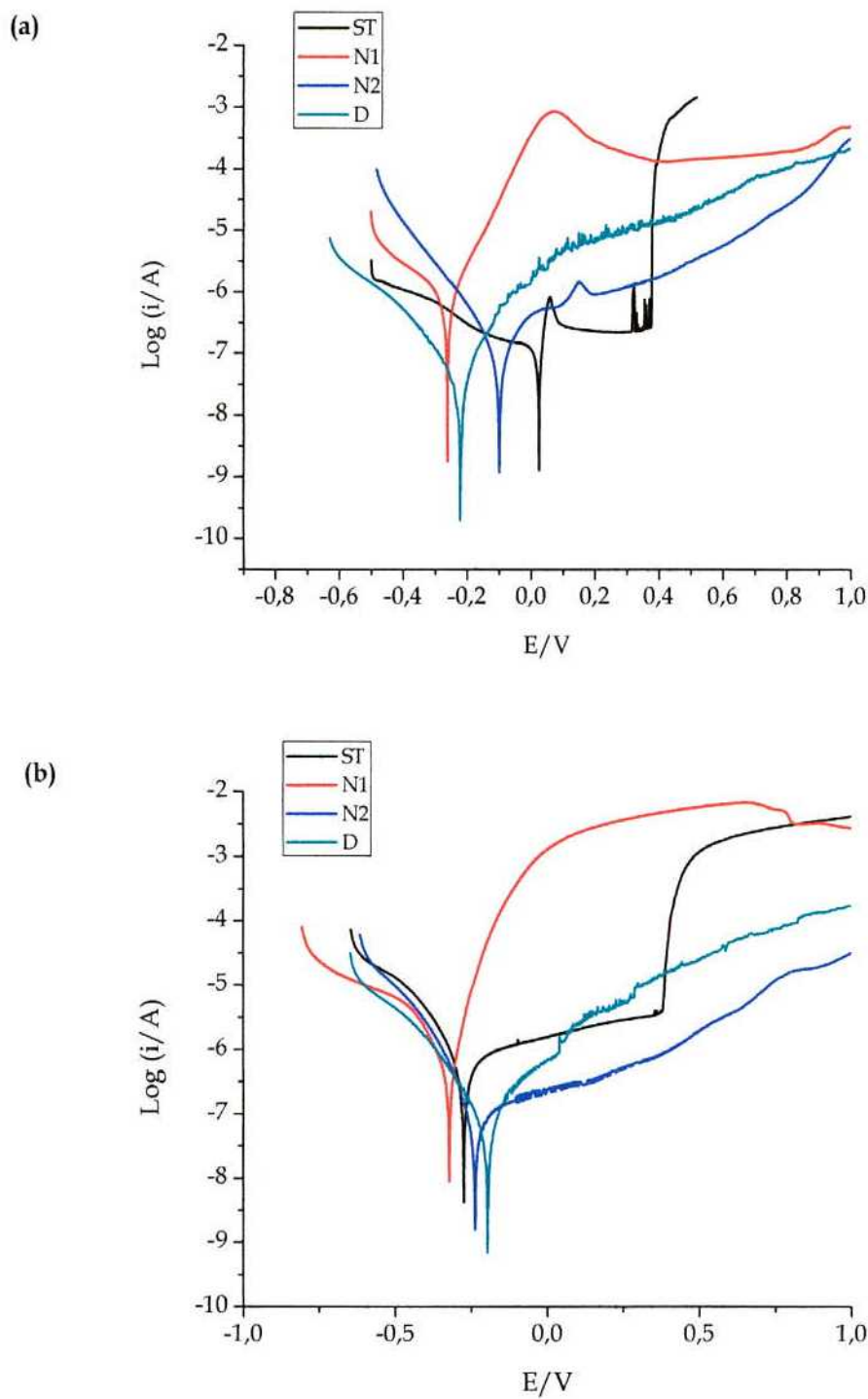


Figura 4.15: Curvas potenciodinámicas de las muestras ST, N1, N2 y D, (a) solución NaCl 3 %, (b) solución de Ringer

La curva de N1 se presenta diferente, el potencial de corrosión es el más negativo, y la zona de transición activa-pasiva es tan tenue que podría pensarse que el material no se pasiva [SMC02]. Sin embargo, se observa

un pequeño incremento en la densidad de corriente a 0,1 mV, por lo que podría ocurrir una repasivación después de este punto [LIB04]. En la curva de N2 el potencial de corrosión se encuentra entre el de las ST y N1 y la zona de transición activa-pasiva es muy tenue; sin embargo, se observa un pequeño incremento en la densidad de corriente a 0,15 mV, al igual que para N1. La densidad de corriente de N1 y N2, es mayor que la ST [GMK06], aunque N2 posee una densidad de corriente menor que N1, y por ende un mejor comportamiento [ZZG06] frente a la corrosión.

Por su parte, la resistencia a la corrosión de D, posee un comportamiento similar a N1 y N2, presentando una disolución activa del material.

La Figura 4.15 (b) presenta las curvas de polarización de ST, N1, N2 y D en la solución de Ringer, pudiendo observarse que la muestra D exhibe el potencial de corrosión más noble, hecho que coincide con lo reportado por Ch. Liu y col. [CGD06] entre otros [WSN10], seguido de N2, ST y N1. El comportamiento típico de la corrosión por picado se observó para ST a 0.37 V, no pudiendo identificarse claramente en el resto de las muestras. Respecto de la densidad de corriente, la N1 presentó una densidad mayor que ST mientras que para N2 fue menor durante todo el ensayo. La muestra D presentó un comportamiento mixto.

4.1.3 Discusión - Caracterización de la capa nitrurada y recubierta

Las micrografías SEM de las Figuras 4.1 y 4.2 mostraron que la capa nitrurada se presenta limpia, continua, uniforme, libre de zonas asociadas a nitruros de cromo (Cr_xN) [SBK99] y resistente al reactivo Marble, lo que revela en forma cualitativa su resistencia a la corrosión [ALB03]. Asimismo, al igual que otros autores [CWD06], en la capa nitrurada, se observan dos capas: una interna y otra externa. Dicha diferenciación es asociada a la difusión de carbono durante el proceso de *sputtering*, o al enfriamiento lento de las muestras posterior a la nitruración [CRM00]. T. Czerwicz y col. [CRM00] destacaron la diferencia en el contenido de N, entre ambas capas siendo entre 20-26 at.% para la capa exterior y 4-10 at. % para la interior. Se observa también que, cuando las capas nitruradas son sobreatacadas es posible observar los granos austeníticos del material base [SLB99].

La Figura 4.1 (b), muestra la presencia de líneas paralelas en los granos superficiales. Algunos autores relacionan este fenómeno con bandas de deslizamiento (*twins*), observándose en el material base adyacente a la misma [SLB99,CRM00,XZL03,WXX01] o en algunos casos en la capa nitrurada [PMS01,SSS93]. Las bandas de deslizamiento (observadas también en la Figura 4.12 a) podrían formarse debido a la elevada tensión de compresión que sufre la capa nitrurada durante su crecimiento causando deformación plástica en la superficie observada [SLB99,BMJ99,XZL03,BFG05].

Los bordes de grano observados en las micrografías SEM de las Figuras 4.12, informado por otros autores [WXX01,BFG05,PMS01,SSS93], es atribuida al *cathodic sputtering* realizado tanto en el proceso de limpieza, previo al tratamiento, como también en el transcurso de la nitruración, que tiene lugar en forma preferencial en los bordes de grano [PMS01]. Otra característica de las superficies nitruradas tiene que ver con la presencia de microformaciones o *droplets* de diferentes alturas [CYM05] como las observadas en la Figura 4.13 (b) y (c).

El análisis de composición química por GDOES (Figuras 4.3 y 4.4), presentó perfiles de N similares a los reportados por otros autores [SLB99,MGR11,MER99,MGR98], quienes también observaron que el N decrece gradualmente. Sin embargo, dicho perfil de concentración no se corresponde con el obtenido para las ecuaciones analíticas estándar de difusión [MGR11], ya que el efecto del *sputtering* suele modificar la difusión del N, respecto del comportamiento estándar tipo Arrhenius. Por ejemplo, el espesor de la capa nitrurada, puede verse modificado por la presión parcial de N en el gas de tratamiento [MER99,MBO00]; a mayor concentración de N en el gas, mayor es el espesor de la capa nitrurada, tal como fue observado en la muestra N1 respecto de la N2. Asimismo, la elevada concentración de N observada en la zona cercana a la superficie, podría deberse al exceso de N, en la superficie, debido a la formación de defectos como dislocaciones, falla de apilamiento, etc., producto del *sputtering* [SLB99,MGR11]. Cabe destacar que, en la zona donde termina la capa nitrurada, y en ambas muestras N1 y N2, se observa una mayor concentración de C que en el promedio del material. Esto podría originarse por el fenómeno de *sweeping* causado por el N sobre el C [BKP99,DAM76,GMK06,SIM76].

Respecto de la microdureza, se observa que decrece gradualmente desde la superficie de las capas nitruradas, en forma similar a lo observado en el perfil de N de la Figura 4.4, hasta alcanzar la dureza del material base (170 HV). Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con los aceros no aleados, que poseen una zona de difusión extensa, aquí el gradiente de dureza ocurre en la capa nitrurada y una pequeña zona adyacente a la misma, lo que motiva la utilización de muy baja carga [SBK99,MCB98]. Por su parte, el recubrimiento de TiN posee una dureza de 2260 HV, y de allí se desprende también la importancia de la capa nitrurada ya que presenta una dureza intermedia entre la del recubrimiento duro de TiN y el material base, hecho que favorecería la resistencia a la fatiga y al desgaste del sistema recubrimiento-capas nitruradas-sustrato [SLB95,DSB97].

De las mediciones de nanodureza se desprende que las curvas que representan la profundidad de la impronta, correspondiente a las muestras N1 y N2, se halla desplazado hacia menores valores de profundidad en comparación con la muestra ST. Este hecho, no solo estaría asociado a la mayor dureza

presentada por la superficie, sino también a la existencia de tensiones residuales [WGW05]. Los valores reportados en la Tabla 4.I muestran que la recuperación elástica de la muestra N2 es mayor que la N1.

A partir del análisis de los diagramas de la Figura 4.6 (a) y (b), se observa que los picos de la austenita expandida γ_N , para las muestras N1 y N2, se encuentran desplazados a menor ángulo 2θ respecto de la austenita de la muestra ST. El efecto de desplazamiento de los picos indica una mayor expansión de la red por efecto de la nitruración [JEK01,MTP06], pudiendo indicar también la presencia de tensiones residuales y/o fallas de apilamiento comunes en las estructuras fcc [RCM02]. Cabe destacar aquí que, la expansión no corresponde a una fcc perfecta y no hay una diferencia apreciable entre las muestras N1 y N2. La saturación de nitrógeno en la red de austenita causa altas tensiones residuales, que inducen defectos cristalinos, tales como fallas de apilamiento o porosidades donde pueden precipitar nitruros [SLB99]. Todos los factores antes nombrados influyen sobre las propiedades de la capa nitrurada [SLB99,BKM01].

Además del desplazamiento observado en la posición de los picos de difracción, se suma el efecto de ensanchamiento de los picos, que estaría relacionado con un incremento de las microdeformaciones o microtensiones. En consecuencia, se encuentran correlacionados entre sí distintos efectos tales como: la expansión de la red de austenita, la presencia de macro tensiones residuales compresivas importantes sumado a las microdeformaciones y la influencia de defectos del tipo, fallas de apilamiento o porosidades, donde pueden precipitar nitruros [SLB99].

Actualmente, no existe un acuerdo concluyente sobre la estructura cristalina que la fase austenita expandida. Esto se debe a que, dependiendo de la concentración de N que presenta la estructura cristalina puede verse solo distorsionada, o llegar al punto que la deformación de la red es de tal magnitud que permite ser ajustada por otras estructuras cristalinas, tales como: ortorrómbica, tetragonal, triclinica, etc. [FMP00]. Respecto de la estructura cristalina, la mayor discusión se presenta sobre el corrimiento anómalo que presentan los picos de difracción (200) [RMV02]. Explicaciones a este comportamiento han sido dadas desde el punto de vista de la deformación plástica y las fallas de apilamiento (*twin faulting*) comúnmente observadas en los metales o aleaciones fcc.

De lo antedicho se desprende que, el análisis por XRD con incidencia normal y rasante, muestra que hay una diferencia en la estructura superficial entre las muestras N1 y N2, especialmente en las capas más cercanas a la superficie; por lo que su efecto se revelaría en su resistencia a la corrosión más que al desgaste. En el caso de N1 hay una zona de 100 nm de espesor, la más superficial, donde la transformación de austenita en nitruros y Fe_3C es completa, lo que provocaría una disminución de la resistencia a la corrosión por el descenso en la disponibilidad de cromo libre. En el caso de N2, sólo se

nota la presencia de Fe_4N y se distingue la fase γ_{N} , aun con la incidencia de 1 grado, por lo que su resistencia a la corrosión mejoraría.

El difractograma de D, Figura 4.9, muestra que existe una marcada orientación cristalina preferencial del recubrimiento TiN en la dirección (111) [RKT98]. La posición de los picos de TiN se encuentran desplazados hacia valores de ángulos 2θ menores en comparación con la posición de las reflexiones correspondientes al TiN α -fcc. La distancia interplanar se incrementa en los planos paralelos al sustrato, indicando la presencia de tensiones de compresión en el film de TiN. Asimismo, el corrimiento de los picos de TiN de su posición original, puede encontrarse relacionado con la variación de los parámetros de red, causado por la desviación en la estequiometría, implicando una sobre-estequiometría en el recubrimiento de TiN [TOT71,NKH75,KAK99]. Sin embargo, como se indicó más arriba, en el difractograma se ha observado la presencia de fase sub-estequiométrica, $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$, lo que indicaría que el corrimiento de los picos podría ser causado por efecto de las tensiones compresivas.

Respecto a los ensayos de corrosión, la muestra ST presenta la menor corriente anódica de disolución (respecto del resto de las muestras), lo que significa que la superficie del metal se convierte en menos reactiva [DBO10]. Para las muestras N1, N2 y D, presentan potenciales de corrosión desplazados hacia valores negativos, llegando en el caso de la muestra N1 a -0.30 V. La corriente de corrosión, para las muestras N1 y N2, obtenida a partir de la intersección de las zonas rectas (zonas de Tafel) de las ramas anódica y catódica, resultan ser mayores que la obtenida para la ST [GMK06] (aunque N2 posee una densidad de corriente menor que N1, y por ende un mejor comportamiento [ZZG06] frente a la corrosión). Por otra parte, la rama anódica muestra que el material no se pasiva, alcanzando altos valores de corriente a potenciales positivos respecto del potencial de corrosión. Un comportamiento similar se observa para D, el potencial de corrosión se encuentra entre el de las muestras N1 y N2, siendo negativo y la corriente de corrosión se hallan entre los valores de las muestras N1 y N2.

M.K. Lei y col. [LEZ05], entre otros [FMZ99], destacan que una elevada concentración de nitrógeno en la capa nitrurada ($\sim 32\%$) retrasaría o impediría el fenómeno de *pitting*. Sin embargo, los resultados obtenidos en este trabajo, similares a lo reportado por L. Gil y col. [GBJ06], no mostraron una mejora en la resistencia a la corrosión del acero AISI 316L. Este comportamiento se relacionaría principalmente con la formación de CrN en la capa nitrurada [DBH95, LEZ97, SMC02]. Si bien, en el caso de las muestras N1 y N2 no se observaron fases relacionadas con el CrN (Figura 4.2), del estudio de la composición química de las capas nitruradas (Figura 4.3), se observa que el contenido de Cr en los primeros micrones de la superficie disminuye, pudiendo ser el responsable de la aparición de corrosión en las muestras nitruradas [MGR98]. Asimismo, diferentes autores [NFA07,ABS11], concluyen también que la pérdida de resistencia a la corrosión podría

deberse a la existencia de bandas de deslizamiento que aportarían sitios activos para el desarrollo del proceso de corrosión. Cabe destacar también que, de las curvas de polarización (Figura 4.15 (a)), se aprecia que en las muestras N1 y N2 la superficie no se pasiva durante el ensayo de corrosión. Observaciones similares fueron realizadas por Gil y col. [GBJ06].

Los ensayos en solución de Ringer, Figura 4.15 (b), muestran que para N2 y D un desplazamiento de los potenciales de corrosión a valores más positivos, respecto de ST. Las curvas de las muestras N1, N2 y D indican una disolución activa del metal a potenciales positivos respecto al potencial de corrosión. La muestra D exhibe el potencial de corrosión más noble, al igual que lo obtenido por otros autores [CGD06,WSN10], seguido por N2, la cual además, presenta la menor densidad de corriente de corrosión de las muestras estudiadas.

Lo descrito anteriormente, se encuentra de acuerdo con lo obtenido por otros autores [CGD06,WSN10], quienes con recubrimientos de TiN alcanzaron una mejor resistencia a la corrosión en los ensayos potencioestáticos respecto de muestras sin tratar. L. Wang y col. [WSN10] adjudicaron dicha mejora a la formación de una capa de óxido pasivo de Ti-O, la cual protegería al recubrimiento de la corrosión. Asimismo, cabe destacar que Ch. Liu y col. [CGD06] demostraron que, debido a los defectos propios del recubrimiento de TiN, estructura columnar, microhuecos, gotas, etc., se alcanza una mejor resistencia a la corrosión realizando multicapas de Ti/TiN. Las interfaces de Ti o TiN juegan un importante rol en la inhibición del ataque frente a la corrosión y modifican los mecanismos de propagación de *pits*, etc.

4.2 Resultados –Tribología

Los ensayos de desgaste deben ser analizados juntos con otras técnicas de caracterización de forma de complementar los resultados obtenidos. Por lo tanto, esta sección contempla no sólo las curvas de pérdida en peso y volumen de las muestras, tasa de desgaste, curvas de variación del CoF en función del tiempo, sino también la observación por medio de SEM de las superficies ensayadas y de las partículas de desgaste, Microscopia Óptica y SEM de cortes de las probetas y de las sub-superficies y perfiles de microdureza, entre otras técnicas.

4.2.1.1 Tribología: Fricción y desgaste

La Figura 4.16 presenta las curvas del ensayo de pin-on-disc, correspondientes a la evolución del coeficiente de fricción (CoF) en el tiempo para las muestras ST, N1 y N2 ensayadas a 50 g, 100 g y 250 g y 7 mm de diámetro de pista.

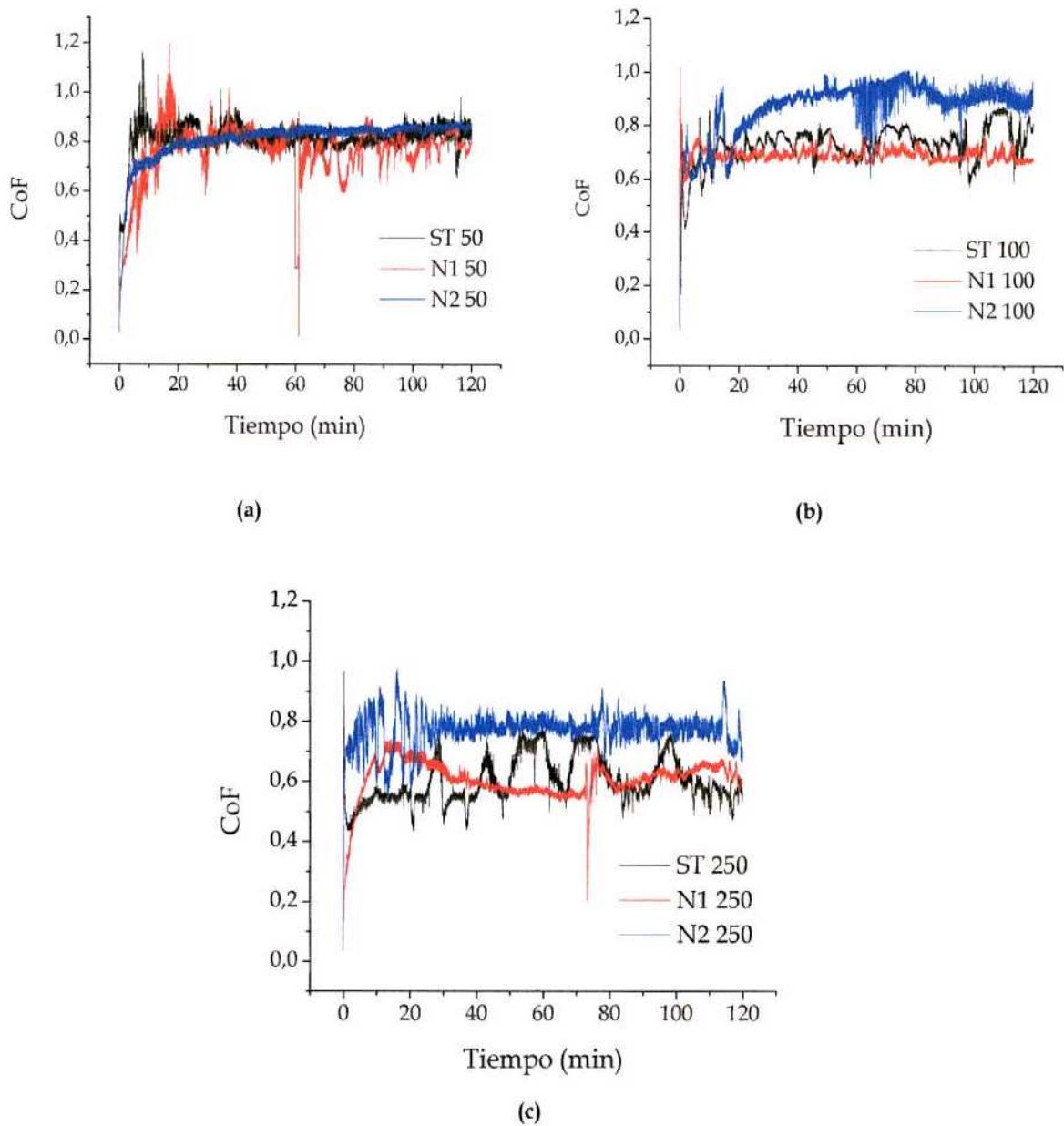


Figura 4.16: Gráficos Coeficiente de Fricción (CoF) vs tiempo, para las muestras ST, N1 y N2 con cargas de: (a) 50 g, (b) 100 g y (c) 250 g. Radio de la pista 7 mm

De la Figura 4.16, se puede observar que para la carga de 50 g, el CoF de la muestra N2 (en azul) presenta un incremento abrupto en los primeros minutos para luego estabilizarse en un valor de CoF $\sim 0,85$. La muestra N1 (en rojo) presentó un comportamiento más irregular aunque la media del valor de CoF puede ubicarse en un valor ligeramente menor al anterior. La muestra ST (en negro) presentó un valor elevado de CoF al comienzo del ensayo estableciéndose posteriormente en un valor de CoF $\sim 0,85$.

La muestra N2 ensayada bajo carga de 100 g presenta un CoF ~ 1.0 una vez estabilizado el ensayo y hasta finalizar el mismo. La muestra N1 presentó un CoF $\sim 0,7$, mientras que la muestra ST presenta un valor promedio $\sim 0,75$ aunque muestra diferencias abruptas durante el transcurso del ensayo.

La probeta N2 ensayadas bajo carga de 250 g presenta un CoF de aproximadamente 0,8 una vez estabilizado el ensayo y hasta finalizar el mismo. La muestra N1 presentó un CoF de aproximadamente 0,7, y en un tiempo intermedio del ensayo presentó un incremento del CoF y luego valles y picos. La muestra ST presenta valles y picos en la curva del CoF, presentando un mínimo de 0,5 y un máximo de 0,7.

En las muestras ensayadas bajo carga de 100 g y 250 g, la nitruración iónica produjo un comportamiento más regular respecto de las muestras ST, aunque las diferencias en los valores de CoF no son significativas.

La Figura 4.17 (a) presenta el gráfico del Volumen desgastado vs. Carga, para las muestras ST, N1 y N2. El volumen desgastado se calculó a partir de suponer la huella como media elipse, utilizando los datos de ancho y profundidad de huella que se extraen del perfil 3D que registra el perfilómetro óptico. Como se observa en la Figura 4.17 (b), la huella es muy superficial y medible con dificultad en el ensayo con baja carga. La profundidad supera a la rugosidad a partir de la carga de 100 g (Figura 4.17 (c)).

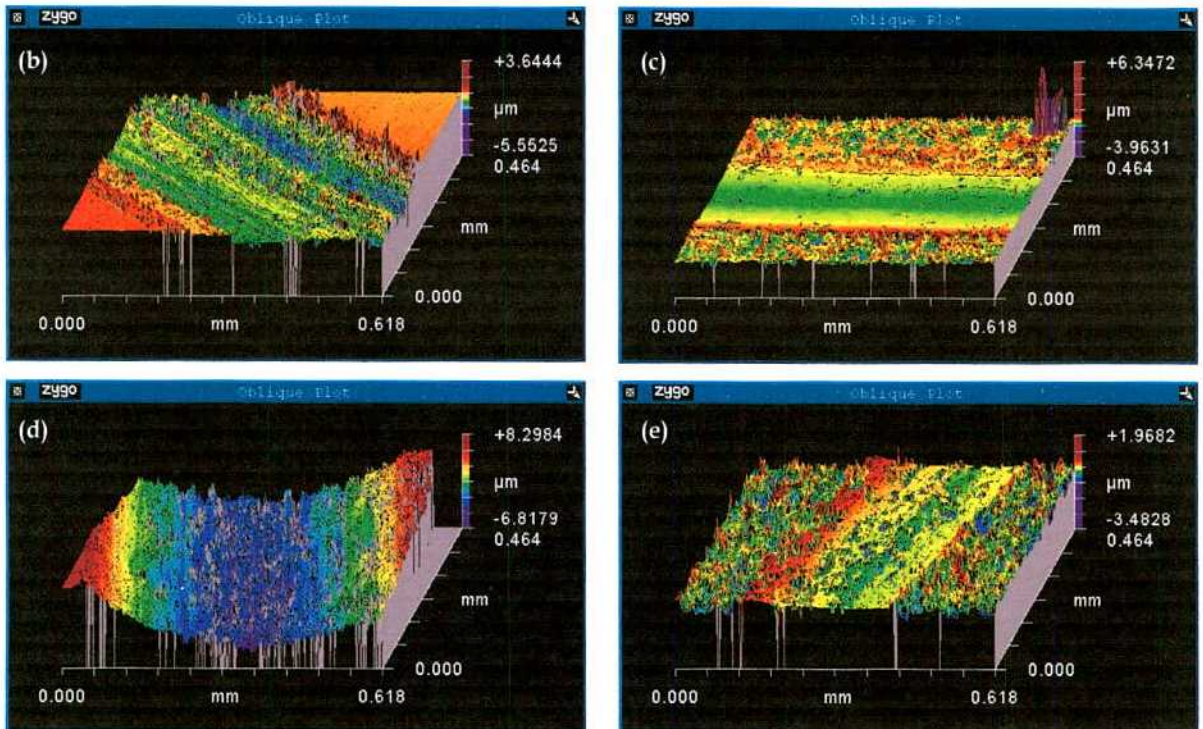
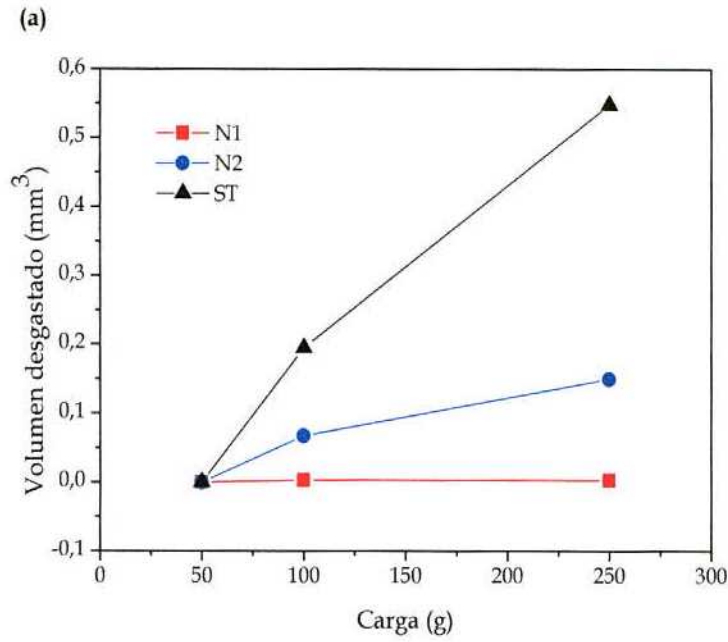


Figura 4.17: (a) Gráfico de Volumen desgastado vs. Carga para las muestras ST, N1 y N2, (b) y (c) Perfiles 3D luego del ensayo con carga de 50 g, de las huellas en ST y N1, respectivamente, (d) y (e) Perfiles 3D luego del ensayo con carga de 100 g, de las huellas en ST y N1, respectivamente

En la Figura 4.18 se grafican las tasas de desgaste (calculadas como pérdida de masa sobre distancia de desgaste por carga). Se observa que para las dos probetas nitruradas, N1 y N2, se mantiene prácticamente

constante, característico de materiales resistentes al desgaste donde el tamaño de la huella es proporcional a la carga y el material desgastado es homogéneo.

Tanto en la Figura 4.17 como en la Figura 4.18 se observa que la probeta N1, levemente más dura en los primeros 2 μm que la N2, es la que sufrió un desgaste considerablemente menor.

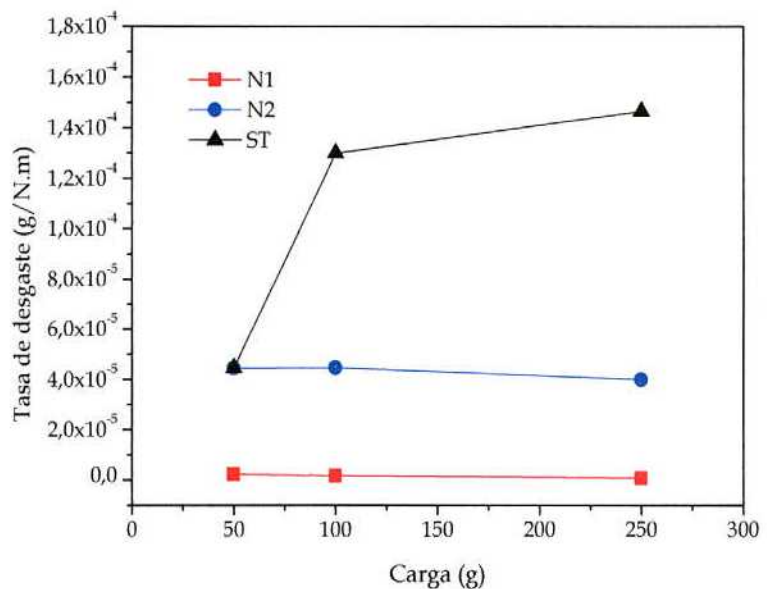


Figura 4.18: Gráfico de Tasa de Desgaste vs. Carga para las muestras ST, N1 y N2

La Figura 4.19 presenta micrografías SEM de las huellas de desgaste de las muestra ST, N1 y N2. En las mismas podemos observar que el mecanismo de desgaste preponderante en las muestras ST fue el de deformación plástica y en las de mayores cargas también se observó adhesión. Asimismo, se observa también que las superficies presentan material adherido el cual sería arrastrado por la bolilla desde un sector de la huella a otro. Este efecto es mayor en la muestra ensayada bajo carga de 250 g. Las muestras N1 y N2, presentan un daño menor, observándose inclusive en los ensayados bajo carga de 50 g, los granos originales del material nitrurado. Dichos granos se observan levemente en las muestras ensayadas a 100 g, y casi no se distinguen en las ensayadas a 250 g, aunque en estas no se observa un daño severo sobre la superficie.

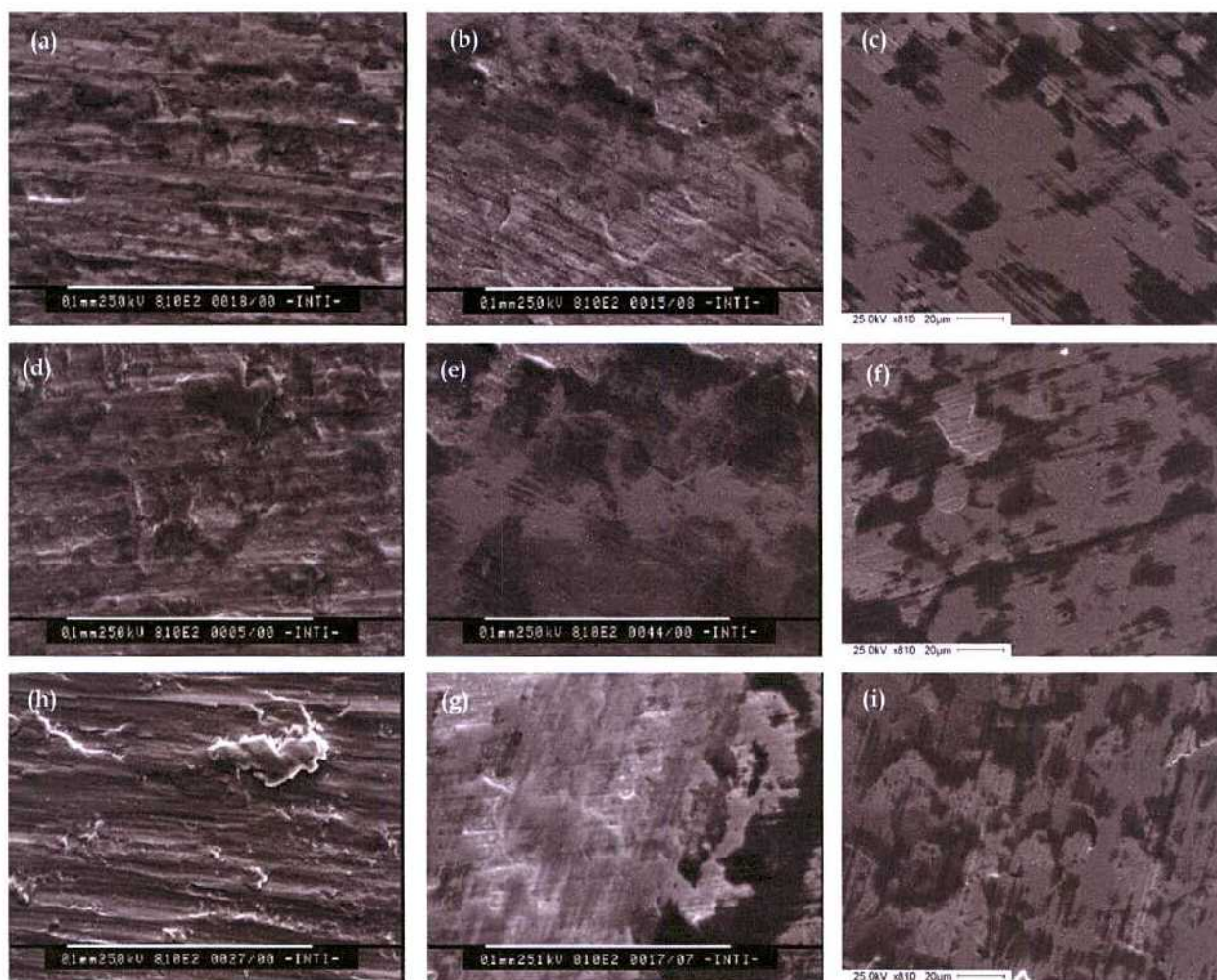


Figura 4.19: Micrografías SEM de las superficies ensayadas en pin-on-disc, a 50 g, 100 g y 250 g de las muestras ST (a), (d), (h); N1 (b), (e) y (g); y N2 (c), (f) y (i), respectivamente

4.2.1.2 Discusión -Tribología: Fricción y desgaste

En la Figura 4.16 (a), se observa que el CoF en función del tiempo, para la muestra ST ensayada a 50 g, presenta un valor elevado al inicio del ensayo, para luego ubicarse en un valor estable menor. La primera región, llamada comúnmente período de asentamiento o *running-in*, está asociada, por algunos autores [SSS93,FSD07], con el “ajuste” del sistema, es decir, con el primer contacto entre las superficies. El valor elevado del CoF se debe al contacto de la bolilla con el material metálico; posteriormente, este disminuye hasta el valor que presenta en el estado estacionario o *steady-state* [GOB05,FSD07]. La disminución del CoF en esta segunda etapa, podría deberse a la formación de un film de óxido delgado, que protege la superficie del contacto metálico directo pin/disco [DFM02]. Para el caso de las cargas de 100 g y 250 g, los valores de CoF no se presentaron elevados al comienzo del ensayo sino que mostraron variaciones periódicas (asociado con el mecanismo de adhesión) durante todo el transcurso del mismo presentando un desgaste

metálico severo. El valor del CoF en el *steady-state* es del mismo orden para ambas cargas, en coincidencia con lo reportado por otros autores [LZB05,GOB05]. En general, las muestras ST presentan variaciones del CoF que podrían asociarse a la adherencia entre el acero y la bolilla, mecanismo de adhesión.

La muestra N1 ensayada bajo carga de 50 g, presentó un valor de CoF elevado al comienzo del ensayo, aunque no tan pronunciado como en la muestra ST, con posterioridad y luego se observaron variaciones periódicas. Para la carga de 100 g, el comportamiento fue más uniforme durante todo el ensayo, mientras que para la carga de 250 g, se destaca un incremento del CoF al principio, una disminución y un nuevo valor pico. Nuevamente, el valor de CoF más elevado se presentó al comienzo del ensayo y luego se acercó a un valor estable, presentando en algunos casos fluctuaciones moderadas. Las irregularidades observadas en el gráfico de CoF, podría deberse a que el material de la superficie es arrastrado de una parte de la huella a otra provocando cambios en la profundidad y ancho de la huella, y con ello el cambio en el CoF [GOB05] (por ejemplo: cambios en la rugosidad de la superficie de la muestra, arrastre de partículas duras de capa nitrurada, etc).

Las muestras N2, mostraron valores de CoF similar a las probetas ST y N1, para el ensayo con carga de 50 g, pero fue mayor para las cargas de 100 g y 250 g. Asimismo, para la carga de 100 g, se observó un incremento del CoF posterior al período *running-in*, posiblemente debido a la falla de la capa nitrurada. Esto provocaría la aparición de partículas duras dentro de la huella [SSS93] y, posteriormente, un incremento del valor medio del CoF [DFM02].

Al igual que lo observado por otros autores [LZB05], los valores de CoF fueron dependientes del tratamiento superficial [SUB02], y aunque el valor de CoF puede ser similar, los mecanismos de desgaste actuantes en ST, N1 o N2 son diferentes [DFM02].

En las Figuras 4.17 y 4.18 se observa que el volumen desgastado más elevado es para la muestra ST, seguido de la N2 y N1. Esta mejora en la resistencia al desgaste está relacionada con las tensiones internas presentadas por las capas nitruradas y, posiblemente, a la inhibición del mecanismo de adhesión que se encuentra presente en las muestras ST [DFM02]. Para la muestras ST la tasa de desgaste se incrementa con la carga aplicada. La tasa de desgaste de la probeta N1 es la más baja, y este hecho se encontraría en concordancia con la mayor dureza [DFM02], espesor de capa nitrurada [SUB02] y porcentaje de N de la muestra N1 [FSD07], respecto de la N2.

De las micrografías SEM de la Figura 4.19, de la superficie de las muestras ST, N1 y N2, se observó al igual que otros autores [SUB02,MBO00,JUG96], que el principal mecanismo de desgaste para las muestras ST fue el de

adhesión, acompañado de abrasión leve. En el caso de las muestras N1 y N2, la superficie se encuentra libre de deformación plástica, más lisa que la muestra ST y con leves rasgos de abrasión [SUB02] (observándose la presencia de capa nitrurada). Asimismo, tampoco se observaron signos de deformación (como bandas de deslizamiento) dentro [SSS93] y fuera de la huella desgastada.

4.2.2 Resultados - Tribología: Desgaste por Rodadura - 10% Deslizamiento

4.2.2.1 Tribología: Desgaste por Rodadura - 10% Deslizamiento

Pérdida en peso de las muestras ensayadas

La Figura 4.20, muestra las curvas de Pérdida en peso vs. Distancia de deslizamiento de los sistemas ensayados, ST-ST, N1-N1 y D-D, para las tres cargas de ensayo utilizadas 490 N, 1225 N y 1960 N.

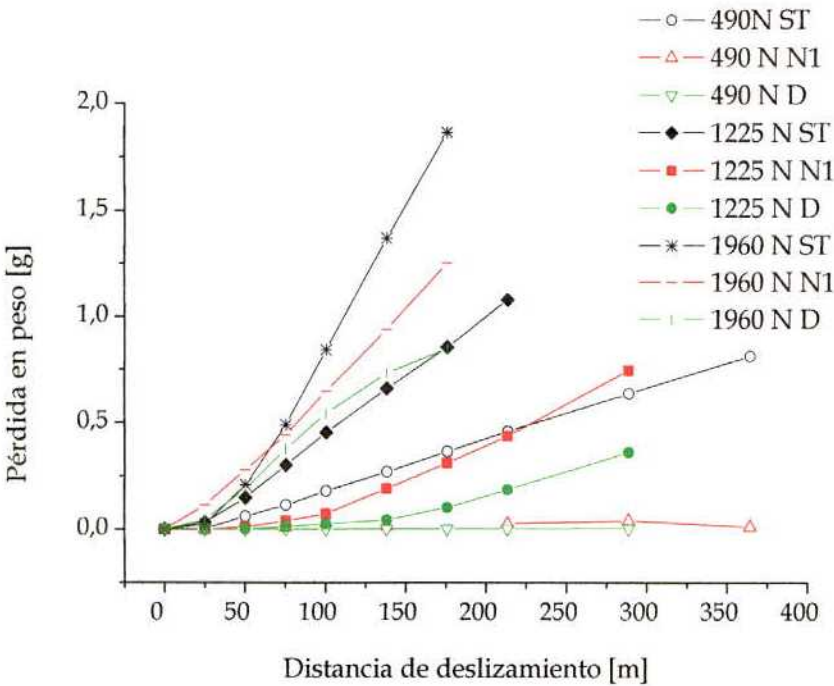


Figura 4.20: Curvas de Pérdida en peso de los sistemas ST-ST, N1-N1 y D-D

Los ensayos bajo carga normal de 490 N mostraron comportamientos diferentes, dependiendo del tratamiento de superficie. La pérdida en peso de las muestras ST se incrementa linealmente con la distancia de deslizamiento, alcanzando más de 0.7 g a 350 m. Las muestras N1 exhiben una pérdida en

peso menor, con valores muy bajos aún para una distancia de deslizamiento de 350 m. La muestra D presentó una pérdida en peso ligeramente menor que la muestra N1.

Con el incremento de la carga a 1225 N, la curva de ST muestra una resistencia al desgaste significativamente inferior a la N1 y D. La mejora introducida por el tratamiento de superficie D, con respecto al N1 (Figura 4.20) fue importante ya que las muestras D presentaron aproximadamente la mitad de la pérdida en peso de las muestras N1. Para esta carga, la pérdida en peso de las muestras ST se incrementa linealmente con la distancia de deslizamiento. Las muestras N1 y D exhiben un cambio en la pendiente de las curvas de pérdida en peso, a los 100 y 130 m, respectivamente; presentando un comportamiento lineal a partir de este punto y hasta el final del ensayo.

Finalmente, las curvas para carga normal de 1960 N presentan una distancia de deslizamiento menor que en los ensayos bajo cargas menores. Esto se debe a una elevada deformación de la superficie que provocó la interrupción del ensayo. Asimismo, en la curva de las muestras ST se observó un cambio en la pendiente a una distancia de deslizamiento aún menor a la observada para la muestra ensayada bajo carga normal de 1225 N. Como se observó para los ensayos bajo cargas menores, las muestras N1 presentaron una pérdida en peso menor a las muestras ST, mientras que la menor pérdida en peso fue observada nuevamente para las muestras D.

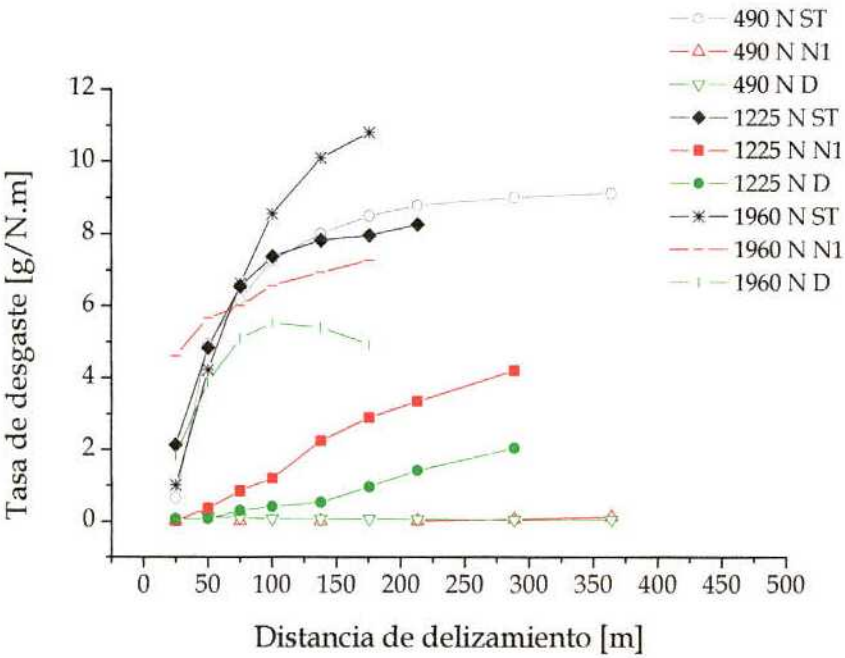


Figura 4.21: Gráfico de Tasa de desgaste vs. Distancia de deslizamiento de las muestras ST, N1 y D

La Figura 4.21 presenta las curvas de Tasa de desgaste vs. Distancia de deslizamiento de las muestras superiores para las tres cargas normales aplicadas. La tasa de desgaste fue calculada como la relación de pérdida de masa por unidad de distancia de deslizamiento y carga aplicada.

Observación de las superficies ensayadas

La Figura 4.22 (a) presenta la superficie de la muestra ST, ensayada bajo carga normal de 490 N, mostrando un daño severo. A ojo desnudo, la superficie se observó de color metálico brillante. En las micrografías SEM se puede apreciar la formación de porciones de material a punto de desprenderse, que luego generan las partículas de desgaste (*wear debris*). Las superficies de las muestras N1 y D, presentaron, a ojo desnudo, una superficie opaca y dorada, respectivamente. Las micrografías SEM de la Figura 4.22 (b) y (c), presentaron rayas paralelas a la dirección de deslizamiento de ensayo ^[ZRP07], en contraposición con las superficies antes de ser ensayadas.

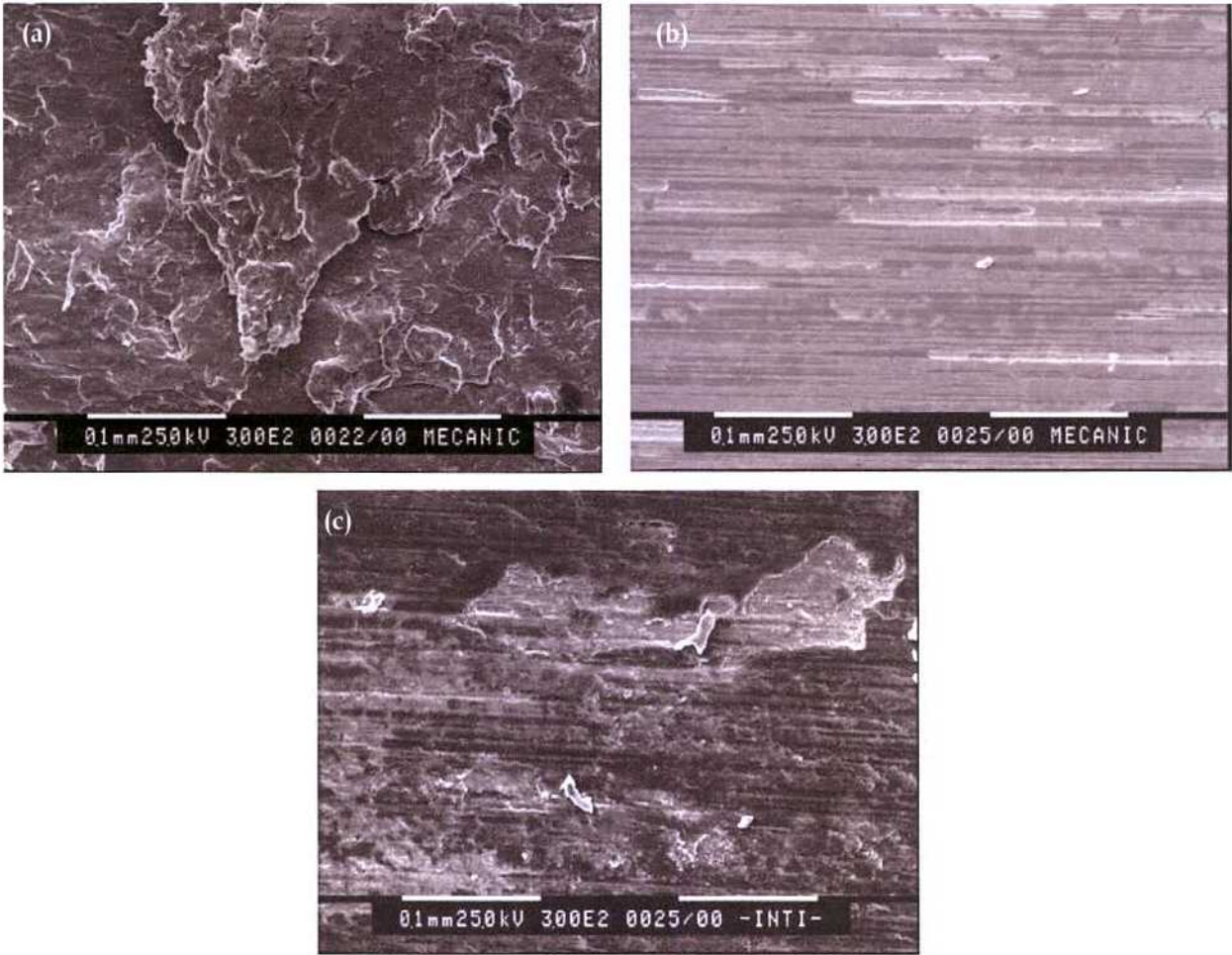


Figura 4.22: Micrografías SEM de las muestras (a) ST; (b) N1 y (c) D, posterior al ensayo rodadura - 10% deslizamiento bajo carga normal de 490 N

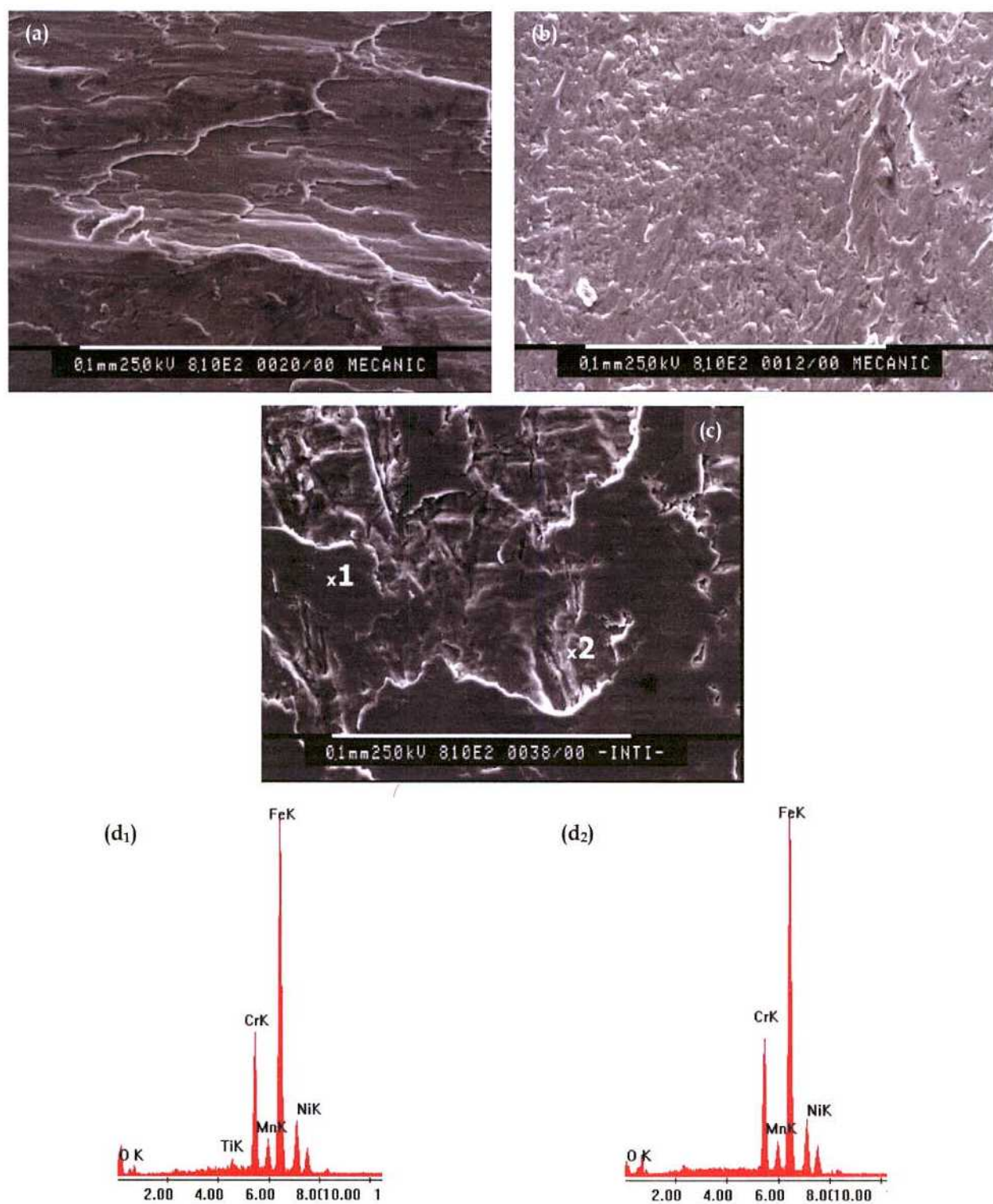


Figura 4.23: Micrografías SEM de las muestras (a) ST; (b) N1 y (c) D, ensayadas bajo carga normal de 1225 N.
(d) Espectro de EDS correspondiente al punto 1 y 2 de la micrografía (c)

Las superficies ensayadas bajo carga normal de 1225 N de las muestras ST, N1 y D, Figura 4.23 (a) - (c), respectivamente, presentaron a ojo desnudo, un aspecto metálico brillante. Sin embargo, en las muestras D se observó que coexisten dos regiones, una de ellas, punto 1 de la Figuras 4.23 (c), la superficie presenta zonas aisladas de apariencia “compacta” o de apariencia similar al recubrimiento de TiN, o un aglomerado de este. El espectro EDS realizado en el punto 1, exhibió un pico correspondiente al Ti. A partir de esta determinación es que se presume la existencia de recubrimiento de TiN o de un aglomerado de este compuesto. El espectro correspondiente al punto 2 de la Figura 4.23 (c) mostró la ausencia del pico de Ti induciendo a pensar que no existe recubrimiento en dicha región. Como veremos más adelante, los cortes transversales a las superficies ensayadas confirman la existencia de estas zonas.

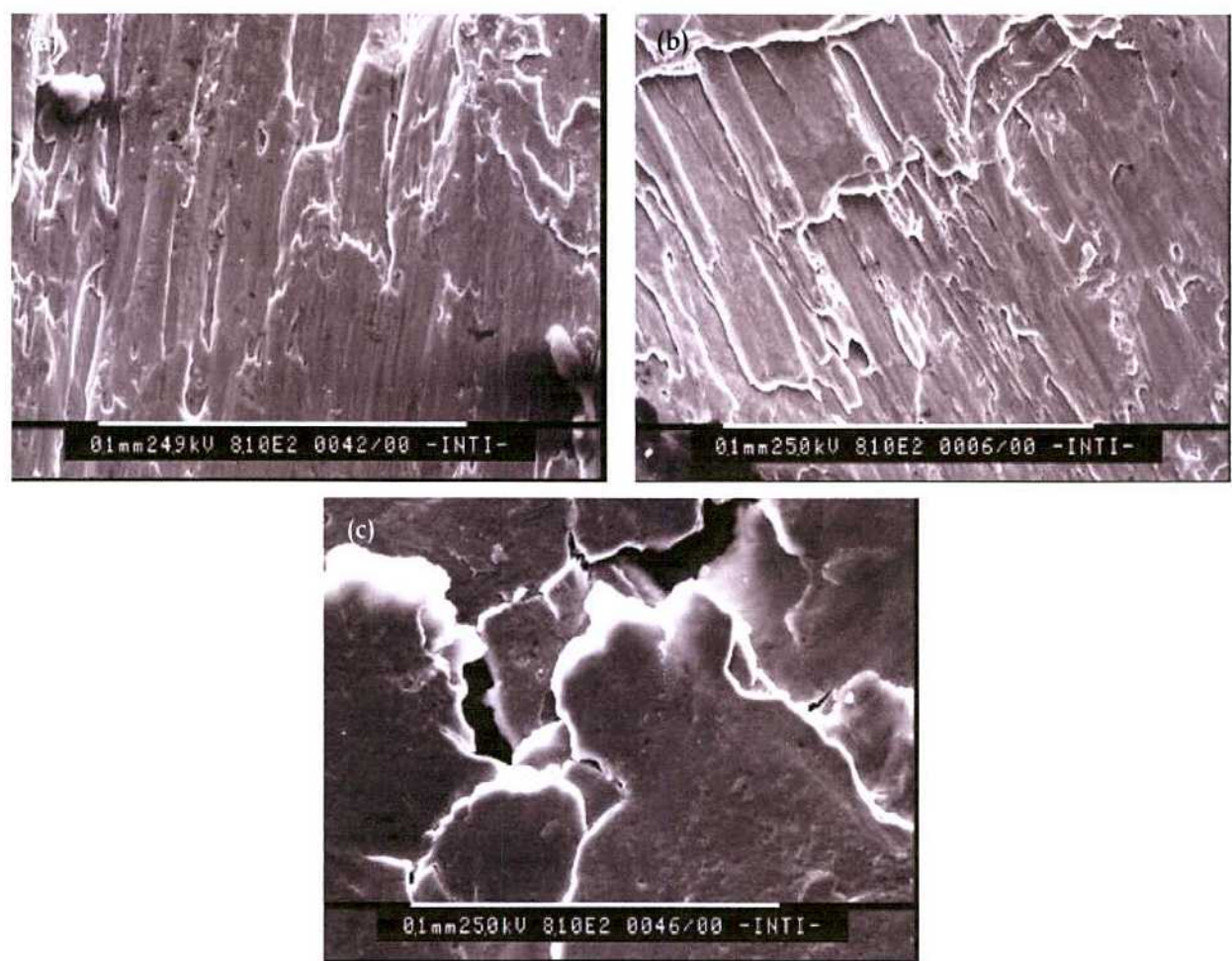


Figura 4.24: Micrografías SEM de las muestras (a) ST; (b) N1 y (c) D, ensayadas bajo carga normal de 1960 N

Todas las muestras ensayadas bajo carga normal de 1960 N, presentaron, a ojo desnudo, superficies de aspecto brillante acompañadas de la formación de partículas de desgaste y una elevada deformación

plástica, tal como se observa en la Figuras 4.24 (a) - (c). La superficie de la muestra D se presentó similar a la de las muestras N1 y ST ensayadas bajo las mismas condiciones. Se observaron lamelas o *shells*, similares a las encontradas con posterioridad entre las partículas de desgaste, pero no se observó recubrimiento de TiN o rasgos del mismo una vez terminado el ensayo.

Partículas de desgaste

La Figura 4.25 (a) y (b) corresponde a micrografías SEM de las partículas de desgaste de las muestras ST y N1, ensayadas bajo carga de 490 N. En los ensayos de las muestras D no fue posible recolectar partículas de desgaste. Las partículas de desgaste de las muestras ST se presentaron brillantes y sin rasgos de oxidación, con forma lamelar, y su tamaño se incrementó con la distancia de deslizamiento. En el caso de las muestras N1, sólo fue posible recolectar partículas de desgaste en un estado avanzado del ensayo y en escasa cantidad.

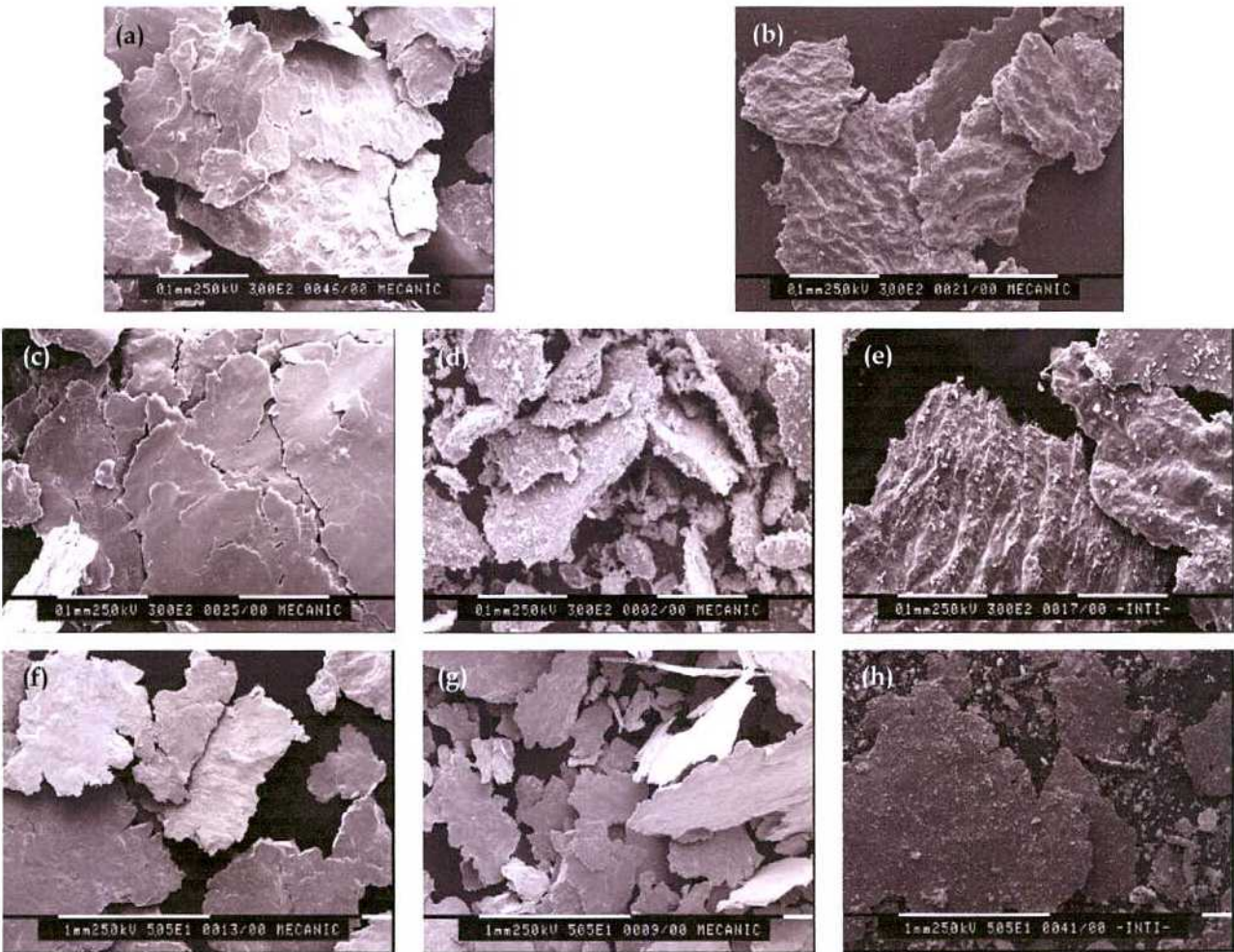


Figura 4.25: Micrografías SEM de partículas de desgaste, ensayo rodadura - 10 % de deslizamiento bajo carga de: 490 N, distancia recorrida: 290 m (a) ST y (b) N1; 1225 N distancia recorrida: 213 m (c) ST, (d) N1 y (e) D; y 1960 N distancia recorrida: 175 m (f) ST, (g) N1 y (h) D

La Figura 4.25 (c) – (e) presenta partículas de desgaste de las muestras ST, N1 y D, ensayadas bajo carga normal de 1225 N. En el caso de las partículas ST se presentaron brillantes. Para las muestras N1, las partículas de desgaste se presentaron como un polvo fino en los primeros estadios del ensayo, y con aspecto de láminas en las interrupciones posteriores. Para el caso de las partículas de la muestra D no fue posible su recolección en las primeras interrupciones del ensayo y una vez obtenidas, se presentaron como lamelas irregulares, acompañadas de partículas pequeñas que tendían a aglomerarse.

Bajo carga normal de 1960 N (ver Figura 4.25 (e) – (g)), las partículas de desgaste de las muestras ST, se presentaron de aspecto brillante y de forma lamelar, con mayor tamaño que las correspondientes a la carga de 490 N y 1225 N. Las partículas de N1 presentaron forma lamelar. Finalmente, las partículas de las muestras D, se recolectaron en un estadio avanzado del ensayo, pero a una distancia menor a la de la carga de 1225 N, presentando forma lamelar y acompañadas de partículas de polvo que tendieron a aglomerarse, al igual que las ensayadas bajo carga de 1225 N. Con anterioridad a la finalización del ensayo, y el incremento de la distancia de deslizamiento, el polvo observado disminuyó. Las partículas lamelares aumentaron su tamaño, en área pero no en espesor.

En la Figuras 4.26 (a) y (b) se presentan los cortes longitudinales de las muestras ST ensayadas bajo carga normal de 490 N sin ataque y atacadas con reactivo Marble, respectivamente. En la primera se observan fisuras subsuperficiales paralelas a la superficie; y en la segunda, se pueden apreciar líneas de deformación plástica que se “alinean” paralelas a la superficie. En el caso de las muestras ST ensayadas bajo cargas de 1225 N y 1960 N, las micrografías presentan el mismo comportamiento.

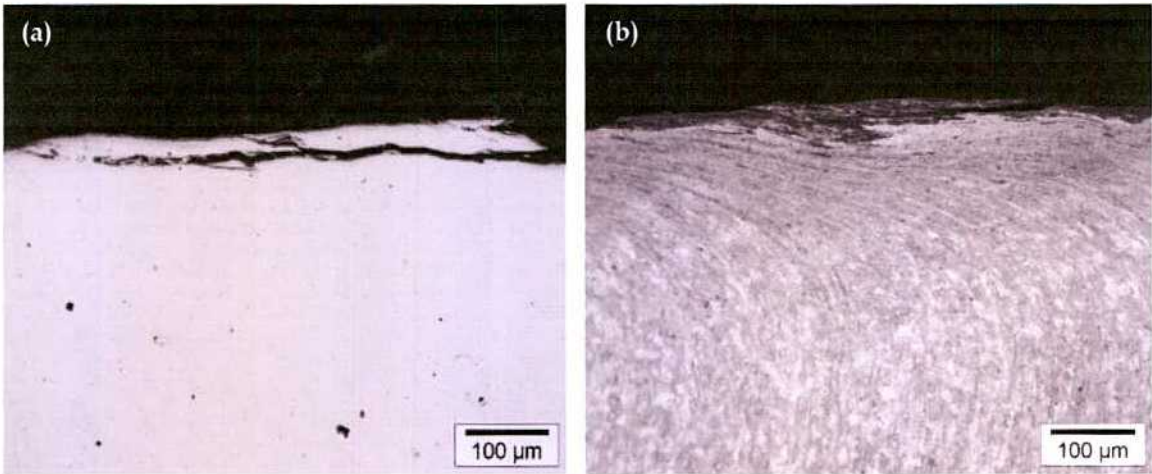


Figura 4.26: Micrografía óptica de muestras ST ensayadas bajo carga normal de 490 N
(a) sin atacar y (b) atacada con reactivo Marble.

Las subsuperficies de las muestras N1 presentaron diferente comportamiento dependiendo de la carga aplicada. Las sub-superficies de las muestras ensayadas bajo carga normal de 490 N, no presentaron un daño aparente, pero sí fisuras normales a la superficie, las cuales no atravesaron la capa nitrurada, como se observa en el detalle de la Figura 4.27 (a). Las muestras ensayadas bajo carga de 1225 N y 1960 N, Figura 4.27 (b) y (c), presentaron *pits*, *voids* y microfisuras en la subsuperficie y líneas de deformación paralelas a la superficie.

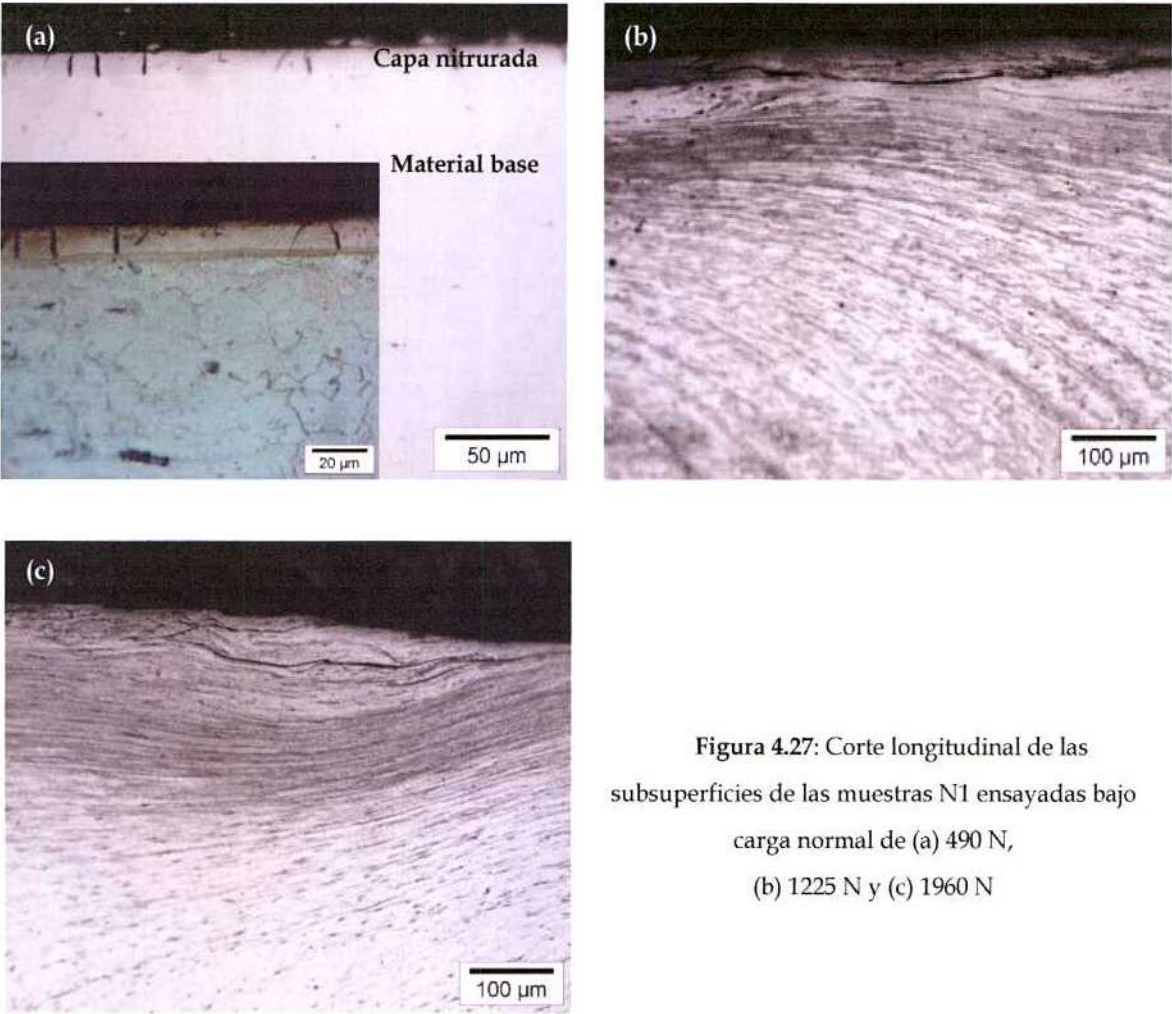


Figura 4.27: Corte longitudinal de las subsuperficies de las muestras N1 ensayadas bajo carga normal de (a) 490 N, (b) 1225 N y (c) 1960 N

En el caso de las muestras D ensayadas bajo carga normal de 490 N, se observó la presencia del recubrimiento de TiN al igual que capa nitrurada, tal como se puede confirmar en la micrografía de la Figura 4.28 (a). Bajo esta carga no se observaron fisuras, poros ni deformación plástica sub-superficial. Las muestras ensayadas bajo carga normal de 1225 N presentaron un daño mayor, Figura 4.28 (b), comparadas con las anteriores revelando deformación subsuperficial y formación de algunos *voids* y micro-fisuras en la dirección de deslizamiento. Zonas aisladas con capa nitrurada y recubrimiento de TiN

también fueron observadas, ver Figura 4.28 (c), hecho confirmado por SEM y por microanálisis por EDS, que confirma la presencia de Ti y O en las capas más externas de la probeta. Cabe destacar que la deformación plástica y la formación de microfisuras, en las muestras D, fue menor respecto a las muestras N1 y ST. Finalmente, después del ensayo de desgaste en muestras D, bajo cargas de 1960 N, el corte longitudinal presenta en la sub-superficie poros y microfisuras. Algunas de las fisuras propagan a lo largo de las líneas de flujo, resultando en la pérdida de material por delaminación, Figura 4.28 (d), y formando partículas de desgaste. La sub-superficie atacada con el reactivo Marble reveló la presencia de líneas paralelas a la superficie producidas por deformación plástica. Por otra parte, en algunas regiones, la superficie presentó una incipiente mezcla de: recubrimiento duro de TiN y/o partículas nitruradas y material del sustrato.

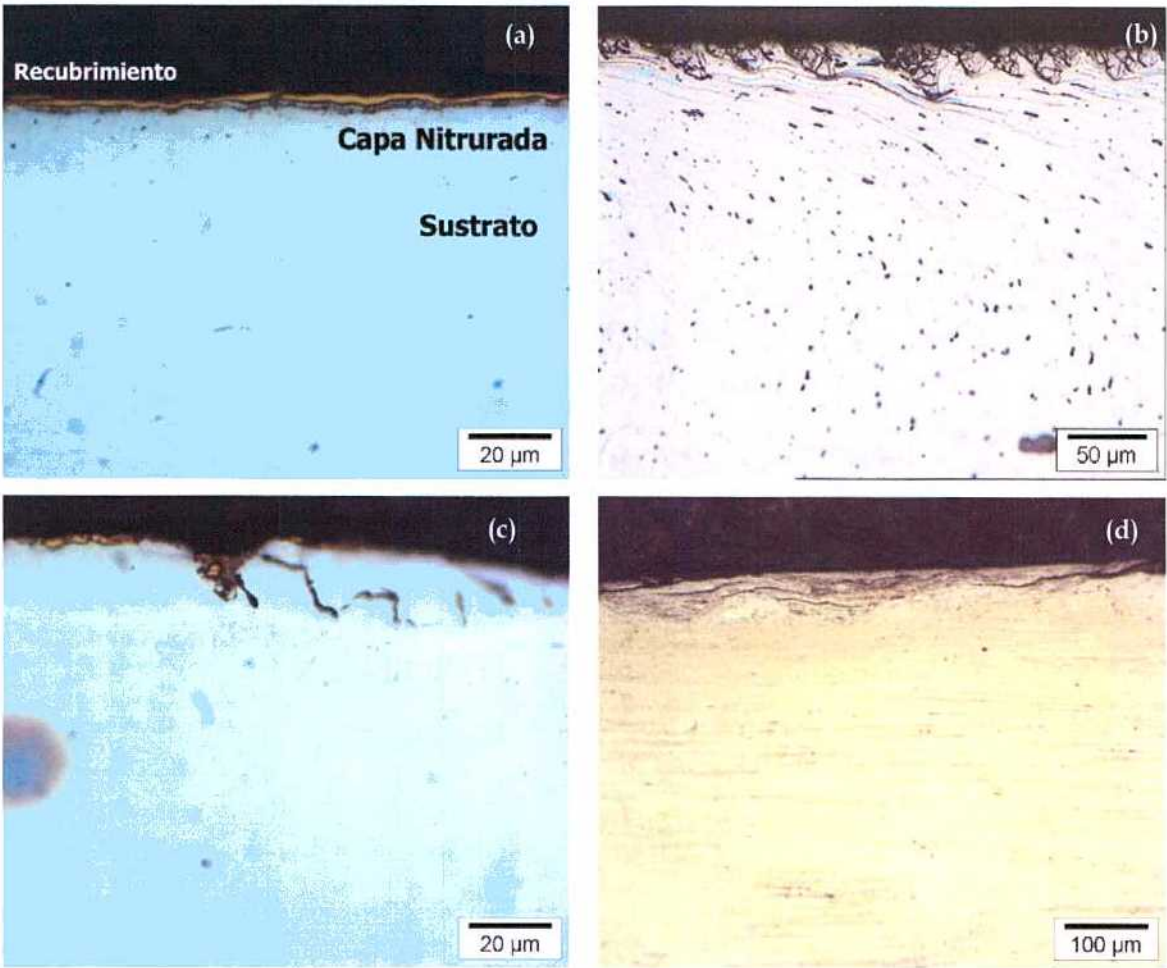


Figura 4.28: Micrografías de cortes longitudinales de muestras D ensayadas bajo carga normal de (a) 490 N, (b), (c) 1225 N y (d) 1960 N

La Figura 4.29 muestra los perfiles de dureza de las muestras ST, N y D ensayadas bajo carga normal de 490 N, 1225 N y 1960 N, junto con la dureza del material base como referencia. Los perfiles de dureza de ST presumen una significativa deformación plástica introducida durante el ensayo de desgaste. Contrariamente, las muestras N1 y D ensayadas bajo carga normal de 490 N y 1225 N presentaron una baja dureza en la región cercana a la superficie, lo que indicaría una menor deformación plástica en comparación con las muestras ST. Las muestras ensayadas bajo carga normal de 1960 N, presentaron una deformación plástica del mismo orden de magnitud para todos los casos.

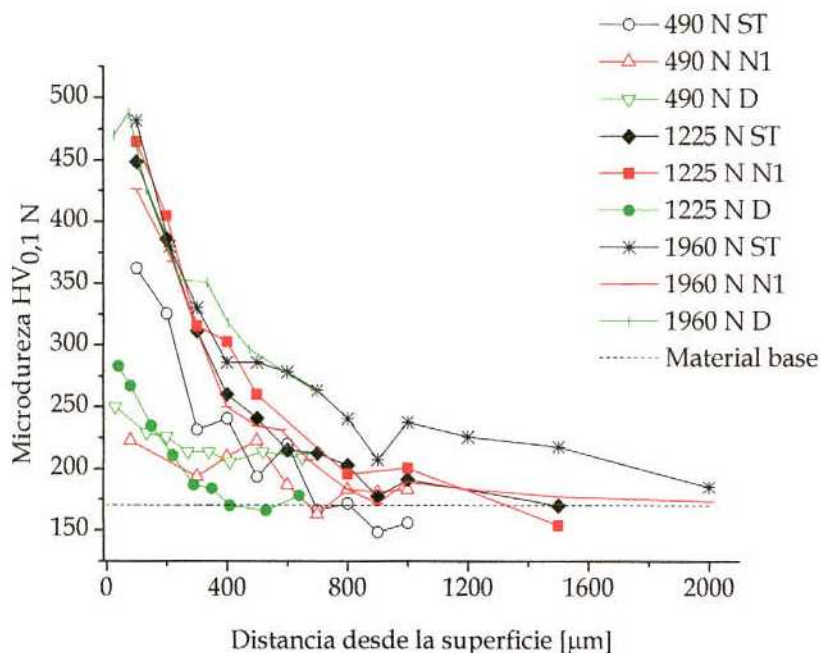


Figura 4.29: Perfiles de microdureza de los cortes transversales de las muestras ST, N1 y D posterior al ensayo rodadura - 10 % deslizamiento bajo cargas de 490 N, 1225 N y 1960 N

4.2.2.2 Discusión - Tribología: Desgaste por Rodadura - 10 % Deslizamiento

En las curvas de la Figura 4.20 se observa la pérdida en peso promedio (de las muestras superiores e inferiores), en función de la distancia de deslizamiento para las muestras ST, N1 y D, bajo cargas de 490 N, 1225 N y 1690 N. El resultado es contundente en lo que se refiere a la mejora introducida por la nitruración iónica (N1), y su combinación con el tratamiento por PVD (D), respecto de la muestra sin tratar (ST). Además, se observa en el gráfico que las muestras N1 y D prevalecen en la región donde el desgaste es menor hasta la carga de 1225 N.

En las muestras ensayadas bajo carga normal de 1960 N, la muestra ST presentó un desgaste progresivo y severo. Con posterioridad a esta primera etapa se observa un incremento lineal de la pérdida en peso. En esta misma situación, la muestra N1 exhibe una menor pérdida en peso comparada con la ST y es aún menor el caso de la muestra D. El cambio de pendiente de las curvas de Pérdida en peso vs. Distancia de deslizamiento es asociada, en general, con el cambio de mecanismo de desgaste actuante [EYR76]. En el caso de las muestras N1 y D, el cambio de pendiente puede ser relacionado con la fractura del recubrimiento protector a una distancia de deslizamiento muy corta. Finalmente, cabe destacar que las muestras D presentaron un decrecimiento en la pendiente a partir de los ~ 100 m de deslizamiento (este efecto también es observado en la curva de tasa de desgaste de la Figura 4.21). En trabajos previos este efecto fue atribuido al proceso de endurecimiento; si bien para la muestra ST el endurecimiento sufrido podría atribuirse al trabajado mecánico [SUB99-1,SBW94,HAR80], para la muestra D este endurecimiento podría deberse a la incrustación de partículas duras aglomeradas (partículas de TiN+capa nitrurada). Por otro lado, dado que se observa la presencia de oxígeno (por la técnica de EDS) en las partículas de desgaste recolectadas antes y después del cambio de pendiente en la muestra D, vale considerar la posibilidad de que el mecanismo de tribo-oxidación haya ocurrido. Esta tendencia ocurriría para cargas elevadas, pero a cortas distancias recorridas de ensayo.

La influencia del endurecimiento de la superficie en el desgaste es muy difícil de ponderar debido a que otros fenómenos toman lugar simultáneamente como: delaminación, fractura de la capa nitrurada o recubrimiento, etc;. La Figura 4.29 presenta el perfil de dureza de las muestras, pudiendo observarse el efecto del endurecimiento. Este efecto es más pronunciado para las muestras ensayadas a mayores cargas (1960 N), pudiendo ser el responsable de la reducción de la pendiente de la tasa de desgaste luego de la etapa *running-in* [SUB99-1, SBW94].

Análisis de las superficies desgastadas y de las partículas de desgaste

La observación de las superficies desgastadas del ensayo de 490 N, permitió evidenciar una superficie dorada para la muestra D, similar al recubrimiento de TiN original, por medio de SEM, las muestras D y N1 presentaron rayas paralelas en la dirección del deslizamiento que se deberían al mecanismo de desgaste por abrasión [ZRP07], Figura 4.22. Durante el ensayo no fue posible recolectar partículas de desgaste de las muestras D, sin embargo sí se recolectaron partículas de las muestras N1 (a partir de los 214 m). Estas partículas resultaron pequeñas, tipo polvo, que según la bibliografía indicarían la presencia del mecanismo de tribo-oxidación [MSS07], mecanismo que desaparece a medida que avanza el ensayo (Figura 4.25 (b)). Las muestras ST se presentaron brillantes y de color metálico, aunque el desgaste fue severo debido a la presencia de delaminación, observada tanto en la superficie como en las partículas

recogidas durante el ensayo (Figura 4.25 a). Determinaciones por medio de EDS permitieron determinar la ausencia de O en dichas partículas.

En el caso de las muestras D ensayadas bajo carga normal de 1225 N, a ojo desnudo las superficies presentaron un aspecto brillante. En este caso, la superficie presentó regiones aisladas sin recubrimiento de TiN, (punto 2 en la Figura 4.23 (c)), mientras que otras regiones conservan el recubrimiento de TiN o un aglomerado de este (punto 1 de la misma Figura). Esto fue confirmado mediante EDS, Figuras 4.23 (d), en las que se puede observar el pico de Ti correspondiente al punto 1 y la ausencia del mismo, en el microanálisis correspondiente al punto 2. Durante los primeros metros recorridos del ensayo de desgaste, no fue posible recolectar partículas de desgaste. Sin embargo, después de un corto tiempo como así también antes de finalizar el mismo, se observó un polvo, posiblemente formado cuando el recubrimiento de TiN fue removido. Si esto es así, tal como lo reportan otros autores [HSL96], el recubrimiento de TiN, depositado sobre la capa nitrurada, resulta efectivo para proteger a la capa nitrurada del mecanismo de desgaste oxidativo. Las partículas de desgaste recolectadas fueron partículas lamelares irregulares que tendieron a aglomerarse. Con el incremento de la distancia recorrida, las partículas pequeñas tendieron desaparecer e incrementarse en cantidad las de mayor tamaño (Figura 4.25 e).

La muestra N1 ensayada bajo la misma carga, presentó en los primeros metros recorridos (~ 100 m) partículas muy pequeñas que fueron asociadas al mecanismo de tribo-oxidación [SUB99-1,MSS07]. Los análisis de EDS, del citado polvo oscuro, revelaron cantidades significativas de oxígeno. Este fenómeno fue también observado por otros autores en muestras nitruradas sometidas a ensayos de desgaste [SBW94]. Y. Sun y col. [SBW94], entre otros [KUH62], propusieron que los átomos de nitrógeno de la capa nitrurada serían reemplazados por oxígeno durante el proceso de desgaste, que involucraría elevadas temperaturas de contacto debido al calentamiento por fricción. Este mecanismo fue propuesto en base a los cálculos termodinámicos de datos de energía libre.

Las muestras ST presentaron una superficie de aspecto metálico brillante durante todo el ensayo de desgaste, al igual que las partículas de desgaste, las cuales no mostraron rasgos de oxidación, hecho que fue confirmado por el análisis de EDS.

En el caso de las muestras D ensayadas bajo carga normal de 1960 N se observa una superficie brillante y muy deformada. Asimismo, fueron observadas en la superficie, por medio de SEM, formaciones lamelares o *shells* (Figura 4.24 c), similares a las que más tarde se observaron en las partículas de desgaste recogidas. El aspecto de las superficies desgastadas de las muestras D y N1 se presentan similares a la de la muestra ST debido que la capa nitrurada y el recubrimiento de TiN + capa nitrurada han sido removidos durante

el ensayo, la remoción de las mismas, podría coincidir con el cambio de pendiente observado en las curvas de Pérdida en peso vs. Distancia. Sin embargo, es importante mencionar que las superficies con escamas lamelares observadas en la superficie de la muestra D, que formaron más tarde el *wear debris*, fueron de menor espesor que el correspondiente a las muestras N1 y ST.

En lo que concierne al análisis de las partículas de desgaste de las muestras D, estas fueron acompañadas por algunas pequeñas de coloración oscura, que tendieron a aglomerarse o aglutinarse, a una distancia de deslizamiento recorrida menor en comparación con lo observado para la muestra de 1225 N. Antes de finalizar el ensayo, las partículas pequeñas y oscuras disminuyeron. Las partículas lamelares se incrementaron en área, pero no en espesor, con el incremento de la distancia de deslizamiento recorrida. Es evidente que en el caso de la muestra D la formación de óxido ocurre tan pronto como el recubrimiento de TiN se fractura, hecho que posibilita que la capa nitrurada se ponga en contacto con el oxígeno, permitiendo que actúe el mecanismo de sustitución de N por O. El hecho que las partículas pequeñas desaparezcan antes de finalizar el ensayo, se debería a que bajo carga normal de 1960 N, provoca un daño en la superficie tal que la capa modificada de la superficie (capa nitrurada + recubrimiento de TiN) también es removida, y con ella parte de la capa nitrurada queda nuevamente expuesta al medio. Para bajas cargas este mecanismo no es observado debido a la permanencia del recubrimiento de TiN durante la totalidad del ensayo, lo cual impide que la capa nitrurada sea puesta en contacto con el O.

Estudio de la sub-superficie

Las imágenes 4.28 (b) y (d) muestran la evolución del mecanismo de delaminación, al igual que lo observado por numerosos autores [SUB91,BES90,CWY06,SUB99]. En la primera imagen observamos la aparición de los *voids*, los cuales están deformados por la elevada tensión en la superficie, mientras que en la segunda se puede observar la aparición de fisuras, paralelas a la superficie, y su crecimiento hasta la misma. La Figura 4.26 (b), también muestra claramente esta etapa del mecanismo de delaminación. Asimismo, las Figuras 4.26 (b), 4.27 (b) y (c) y 4.28 (b) y (d), presentan micrografías ópticas de cortes longitudinales atacados con el reactivo Marble, mostrando la elevada deformación plástica sufrida por las distintas combinaciones de probetas y cargas de ensayo.

Las muestras ST ensayadas bajo carga normal de 490 N, presentaron *pits*, micro-fisuras y una elevada deformación plástica, Figura 4.26; mientras que para N1 y D no se observó este tipo de daño, Figuras 4.27 (a) y 4.28 (a). Cabe destacar, que si bien la muestra N1 presentó fisuras transversales a la capa nitrurada, esta permanece hasta el final del ensayo. Mejores condiciones se presentan en la muestra D, en la cual no se observan fisuras en la capa nitrurada como así tampoco en el recubrimiento. En las muestras N1 y D no se observa deformación plástica sub-superficial para 490 N.

Por otro lado, como era de esperarse, en ensayos bajo carga de 1225 N, se presenta un daño mayor que con carga de 490 N, produciéndose deformación plástica y *voids*, Figuras 4.27 (b) y 4.28 (b). En el caso de la muestra D se observa, Figura 4.28 (b) y (c), la rotura del recubrimiento y daño en la capa nitrurada en algunas zonas de la superficie, formando islas o regiones con la presencia de recubrimiento y capa nitrurada o un aglomerado de estos. La Figura 4.30 muestra un corte longitudinal de D ensayada bajo carga normal de 1225 N, y muestra la presencia del recubrimiento de TiN (verificado por EDS) y de capa nitrurada como así también, se observan *voids* en menor cantidad que en N1.

La Figura 4.31 presenta el microanálisis por medio de EDS de las partículas de desgaste de las muestras ST, N1 y D ensayadas bajo carga de 1225 N. Se observa la presencia del pico de O en las muestra N1 y D, y Ti en la D. El microanálisis se realizó sobre varias partículas a la vez a 200x, el área de estudio fue de aprox. 0.6 x 0.5 mm².



Figura .4.30: Micrografía SEM de muestra D, ensayada bajo carga normal de 1225 N

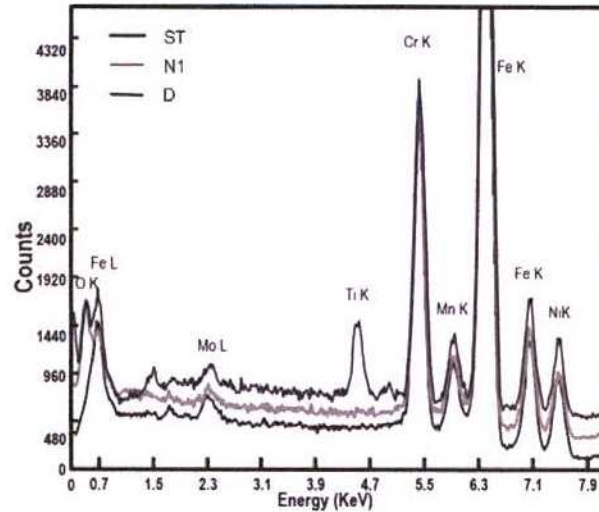


Figura 4.31: Microanálisis dispersivo en energía de las partículas de desgaste de las muestras ST, N1 y D, ensayadas en rodadura - 10 % deslizamiento bajo carga normal de 1225 N durante 70 min

Las muestras ST ensayadas bajo carga normal de 1960 N, presentaron un daño severo, similar a lo observado bajo carga de 1225 N. En la muestra N1 la capa nitrurada fue totalmente removida por delaminación. Asimismo, se observa en la micrografía OM (Figura 4.27 (c)) una elevada deformación plástica y la presencia de fisuras sub-superficiales paralelas a la superficie.

La muestra D, presentó deformación plástica en menor proporción y una sub-superficie (Figura 4.28 (d)) con fisuras paralelas a la superficie, pero con presencia de una mezcla de material (dando el aspecto de ser una mezcla de material del recubrimiento de TiN y capa nitrurada). La Figura 4.32 (a) presenta una micrografía OM de la zona observada y los puntos en los cuales se realizó un análisis semicuantitativo por EDS (Figura 4.32 (b)). Se observa la presencia de partículas incrustadas en el sustrato, conformando una capa cuyos componentes son mezcla de los distintos materiales de la superficie (recubrimiento de TiN, capa nitrurada, óxido de las dos fases anteriores y material base). Los puntos 1 y 2 en el espectro de la Figura 4.32 (b), mostraron la presencia de Ti y una elevada proporción de O. Los espectros 3 y 4 sólo presentan los elementos correspondientes al sustrato. Estas mediciones confirman lo anteriormente expuesto.

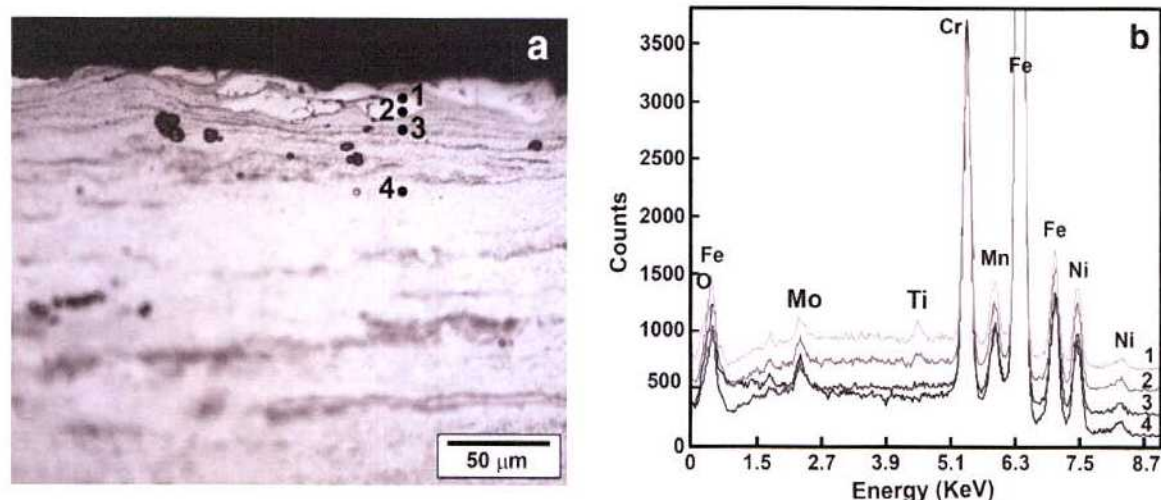


Figura 4.32: a) Micrografía OM de muestra D, ensayada bajo carga normal de 1960 N,
b) Microanálisis dispersive en energía de los puntos 1-4 de a)

La formación de una nueva capa en la superficie del material [TIF11] es, posiblemente, el resultado de la rotura del recubrimiento duro y la formación de la misma a través de una aglomeración de las partículas de desgaste sobre la superficie. Este efecto podría explicar la mejora en la resistencia al desgaste que presentó la muestra D en las condiciones ensayadas, y el cambio de pendiente observado en la pérdida en peso de la Figura 4.20, $\sim 100 \text{ m}$ [PWY06], y Figura 4.21 donde se observa que la pendiente de la curva decrece para la muestra D ensayadas a 1960 N. Finalmente, con posterioridad al ensayo, la muestra D presenta poros y microfisuras en la sub-superficie, al igual que deformación plástica sub-superficial (Figura 4.28 (d)).

Las tres muestras ST, N1 y D ensayadas bajo la carga de 1960 N poseen un aspecto similar (color metálico y brillante y una superficie con lamelas que una vez desprendidas formarán el *wear debris*) una vez finalizado el ensayo, debido a que la capa nitrurada (para la muestra N1) y el recubrimiento + capa nitrurada (para la muestra D) han sido removidos. Sin embargo, el proceso por el cual llegan a la condición final no es el mismo para ST que para N1 y D. La explicación dada para la aglomeración de las partículas de desgaste es válida sólo para la muestra D. Por otro lado, el menor espesor de las partículas de desgaste presentado por la muestra D es otra diferencia respecto de lo observado para las muestras ST y N1. Estas láminas parecerían (por la observación de imágenes) presentar una composición diferente a la de las muestras ST y N1, hecho que pudo ser corroborado por el análisis mediante EDS de la superficie, Figura 4.32.

Las rayas observadas en la muestra D bajo carga normal de 490 N (Figura 4.22 (c)), son asociadas a partículas duras que quedan atrapadas entre las dos superficies de deslizamiento durante el ensayo, que conllevan al mecanismo de desgaste por abrasión [TOH98,CZI78,ZRP07]. Observaciones de los cortes transversales y perpendiculares a la dirección de deslizamiento, confirman la presencia de la capa nitrurada y del recubrimiento de TiN (ver Figura 4.28 (a)). En algunas regiones se observa un leve daño. Sin embargo, este comportamiento representa una significativa mejora tribológica en comparación con lo observado en la muestra N1 [BDS98,SUB99-1]. Además, la pendiente constante observada en la curva de pérdida en peso, Figura 4.20, para carga normal de 490 N, implicaría que el mecanismo de desgaste es el mismo durante todo el ensayo de desgaste [TOH98].

Las superficies y sub-superficies de las muestras D ensayadas bajo carga normal de 1225 N exhibieron regiones donde el recubrimiento de TiN fue localmente removido, ver Figura 4.28 (b) y (c), la deformación plástica subsuperficial se estima fue menor a la sufrida por las muestras N1 y ST ensayadas bajo las mismas condiciones, hecho que puede corroborarse en los perfiles de microdureza de la Figura 4.29.

El análisis de las partículas de desgaste a diferentes interrupciones del ensayo bajo carga de 1225 N, permitieron estudiar los mecanismos actuantes durante su transcurso y evolución. En el primer estadio del ensayo se estima que el principal mecanismo de desgaste actuante fue el de abrasión seguido de desgaste por fatiga y una incipiente delaminación. Por ello, pequeñas partículas de desgaste atrapadas entre las superficies de desgaste actúan durante el primer estado de abrasión. Cuando las partículas que provocaban abrasión dejan de actuar, el desgaste por fatiga y delaminación toman lugar provocando la formación de láminas o lamelas que se observan entre las partículas de desgaste recogidas [ZRP07], Figura 4.23 d.

La deformación plástica y la delaminación también puede observarse en la subsuperficie de D ensayada bajo carga de 1960 N (Figura 4.26 d), pero en menor medida que las N1 y ST. En todos los casos (probetas D, N1 y ST), el mecanismo de delaminación fue observado en la subsuperficie y en la morfología de las partículas de desgaste [SBW94,HAR80]. La probeta D presenta una incipiente zona superficial de mezcla de las partículas de desgaste, del recubrimiento duro de TiN y de la capa nitrurada y el material base. La formación de esta capa de material aglomerado duro junto con el endurecimiento por deformación explicaría porque la pendiente decrece en los gráficos de pérdida en peso y tasa de desgaste de las Figuras 4.20 y 4.21.

Cabe destacar que, la totalidad de las partículas de desgaste recolectadas (probetas D, N1 y ST) fueron magnéticas, hecho que fue corroborado por medio de una imán permanente. Esto también fue observado por M. Zandrahimi y col. [ZRP07], quienes relacionaron la elevada dureza de las partículas de desgaste (a través de la observación de rayas o *ploughing* en la superficie) a la transformación de la fase austenita a martensita, debido a la elevada deformación plástica sufrida durante el ensayo [ZRP07,MSS07]. Asimismo, la fase austenita expandida también podría sufrir dicha transformación [MSS07].

Por lo tanto, de acuerdo a todo lo presentado anteriormente, las probetas D han mostrado un comportamiento frente al desgaste (en la condición rodadura-deslizamiento) mejor que para N1 y ST. Las probetas D presentaron diferentes mecanismos de desgaste dependiendo de la carga normal y de la distancia de deslizamiento. Asimismo, los mecanismos de desgaste fueron diferentes para las muestras D, N1 y ST.

Perfiles de Microdureza

Tal como se ha explicado anteriormente, el material base (en nuestro caso acero inoxidable de dureza aproximadamente 200 HV) es un sustrato blando en comparación con la dureza del recubrimiento de TiN (de dureza aproximadamente 1800 HV). Es por ello que el tratamiento de nitruración iónica otorga a la superficie de dicho material un gradiente, aunque pequeño, de dureza de forma tal que la superficie adquiere la capacidad de resistir mayores cargas. El gradiente de dureza en la interfase sustrato/recubrimiento provee una distribución mas uniforme de las tensiones, de esta forma se reducen las deformaciones y se incrementa la durabilidad del sistema recubierto [SLB95,DSB97]. La Figura 4.29 presenta los perfiles de microdureza, posterior al ensayo de desgaste, obtenidos de los cortes transversales de las muestras ST, N1 y D ensayadas bajo carga normal de 490 N, 1225 N y 1960 N. Los perfiles de microdureza de las ST muestran una elevada deformación plástica introducida durante el ensayo [HAR80,MSS07] a diferencia de lo obtenido para las N1 y D bajo carga de 490 N y D bajo carga de 1125 N. En estos últimos casos la dureza en la región cercana a la superficie es menor, hecho que indicaría que la deformación plástica es menor [BES90,MSS07].

T. Bell y col. [BES90], propusieron utilizar, para muestras nitruradas y ensayadas a desgaste, la ecuación que relaciona la dureza con la tensión de fluencia $Y = HV/B$, donde Y es la tensión de fluencia, HV la dureza y B es una constante característica del tipo de material; de igual forma la tensión de fluencia de corte puede asumirse como $K=Y/2$. Por ello, los perfiles de microdureza de la Figura 4.29 representarían el efecto del ensayo de desgaste sobre las propiedades de las superficies ST, N1 y D. Asimismo, se desprende de la misma figura que las muestras ST, N1 y D han sufrido una elevada deformación plástica, especialmente las ensayadas bajo carga normal de 1690 N, y ST y N1 ensayadas bajo carga de 1225 N. Por medio de las

ecuaciones anteriores podría asumirse que si la tensión de corte alcanzada durante el ensayo, iguala o supera el valor de tensión de corte propio del material, explicaría la deformación plástica sufrida por el mismo y la eventual pérdida de material. De acuerdo con lo propuesto por T. Bell y col. [BES90], la tensión de fluencia de la capa nitrurada podría ser establecida por la dureza y la ecuación antes citada y, por otro lado, podría evaluarse la tensión a la que la capa se encuentra sometida; y establecer la capacidad de carga de la capa nitrurada y el sistema capa nitrurada+recubrimiento de TiN. En este caso, se observa que la capa nitrurada colapsa entre las cargas de 490 N y 1225 N elevándose dicho valor a partir de la incorporación del recubrimiento de TiN.

Mediante la observación de las superficies, sub-superficies, y perfiles de microdureza, Rice y col. [RNW89], consideraron tres zonas diferentes en el análisis de muestras desgastadas, las que pueden ser tenidas en cuenta aquí. La Zona I corresponde al material base o material original. En otras palabras, si bien este material sufrió el ensayo de desgaste y se encontró expuesto a tensiones cíclicas al igual que el resto del material su estructura y propiedades no cambiaron después del ensayo como puede observarse en la micrografía OM de la Figura 4.33. El principal motivo por el cual esta zona permanece intacta, es que se encuentra alejada de la superficie a una distancia suficiente como para no ser afectada por el ensayo de desgaste. La Zona II también corresponde al material base, pero en este caso sí es afectado por la tensión de contacto, produciendo deformación plástica y aumento de dureza. Los granos distorsionados y el endurecimiento, lo cual es visible, es de utilidad para distinguir el límite entre la Zona I de la Zona II. En la Figura 4.28 (b) donde se puede apreciar que los *voids* y las fisuras se inician en la Zona II. Los perfiles de microdureza de las muestras ST, N1 y D, muestran que las probetas sometidas al ensayo de desgaste sufren una significativa deformación plástica, debido a que las tensiones de corte aumentan con la carga aplicada. Por ello, el ancho de la Zona II podría depender del tratamiento de superficie que posee la probeta.

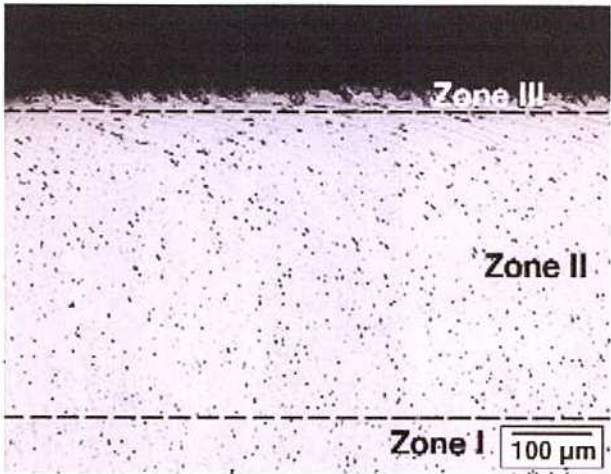


Figura 4.33: Zona I, II y III de la muestra D ensayada bajo carga normal de 1225 N.

Finalmente, la Zona III, también llamada “tribocapa o región compuesta por mezcla de material (*compositional mix region or tribolayer*), consiste en el material original de la muestra acompañado por otras especies químicas como TiN y otros materiales nitrurados (capa nitrurada) [MSS07]. La interfase entre la Zona II y la Zona III representa una interfase composicional [MSS07], y entre la Zona II y la Zona I una interfase mecánica dada por el límite plástico/elástico.

Las fisuras y *voids* se inician y desarrollan en la Zona II, esto ha sido propuesto y demostrado experimentalmente en diferentes trabajos [SUB91,BES90,CWY06,SUB99].

La micrografía OM de la Figura 4.33 muestra las Zonas I, II, y III, demarcadas para la muestra D ensayada bajo carga normal de 1225 N. El gráfico de la Figura 4.34, reúne la información relacionada a las tres Zonas obtenida a partir de las micrografías OM y de los perfiles de microdureza de las diferentes muestras ensayadas bajo diferentes cargas. La muestra D ensayada bajo carga normal de 490 N presentan las Zonas II y Zonas III de aproximadamente 250 y 21 μm , respectivamente. Un comportamiento similar fue observado para la muestra N1, aunque en este caso la Zona III fue más delgada y la Zona II más gruesa que en la muestra D. La muestra ST no presentó Zona III y la Zona II fue de mayor espesor.

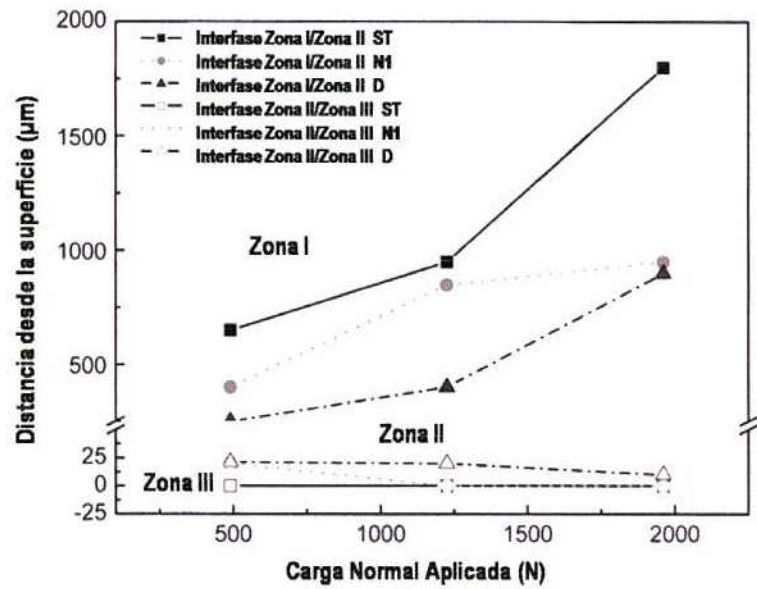


Figura 4.34: Gráfico de las Zonas I, II y III de las muestras ST, N1 y D, ensayadas bajo carga normal de 490, 1225 y 1960 N

La muestra D ensayada bajo carga normal de 1225 N, presentó Zonas II y III de ~ 400 y $20 \mu\text{m}$, respectivamente. Como se observa en la Figura 4.28 (c), la capa exterior aparece fracturada en algunas

regiones y, consistentemente, se observaron oscilaciones en el ancho de las Zonas II y III. La muestra D tratada bajo carga normal de 1960 N muestra que la Zona III es angosta. Tal como puede observarse en la Figura 4.34, el espesor de la Zona III fue determinado en $\sim 10 \mu\text{m}$. para las muestras N1 y ST ensayadas bajo carga normal de 1225 y 1960 N. Los resultados son análogos a los descriptos para la muestra ensayada bajo carga normal de 490 N.

4.2.3 Resultados - Tribología: Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE

4.2.3.1 Tribología: Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE

La Figura 4.35 presenta las curvas de pérdida en peso de las muestras de UHMWPE ensayadas contra las muestras ST, N1 y D (PE-ST, PE-N1 y PE-D). En todos los casos, la pérdida en peso de las muestras de UHMPWE se incrementó con el número de ciclos. La mayor pérdida en peso fue registrada para el sistema ST-PE, contrariamente, la condición D-PE presentó el mejor comportamiento. En las curvas de pérdida en peso es posible observar diferentes tendencias que pueden asociarse con los períodos del proceso de desgaste del polietileno.

Con posterioridad al ensayo de desgaste, las superficies de las muestras de UMHWPE se presentaron suaves y de aspecto pulido a ojo desnudo. Una observación más detallada al SEM permite observar rasgos que evidencian diferentes tipos de daño en la superficie de las muestras ensayadas. En la Figura 4.36 (a)-(d) se observan imágenes de las superficies de las probetas de UMHWPE, correspondientes a los sistemas PE-ST, PE-N1 y PE-D.

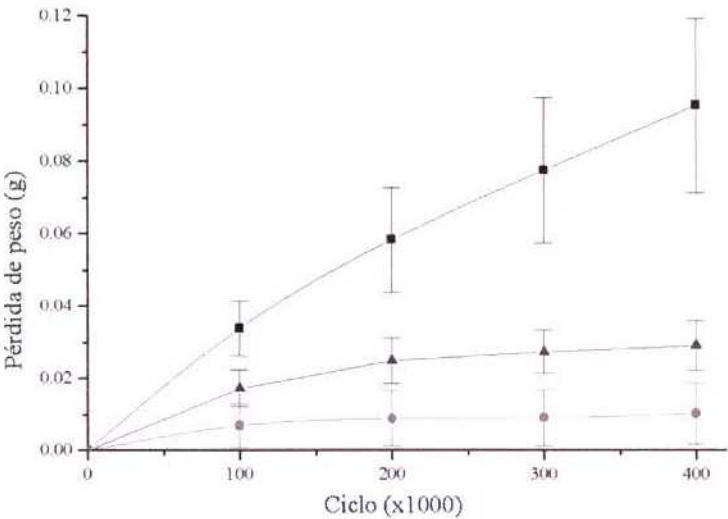


Figura 4. 35: Curvas de pérdida en peso vs. ciclos (x1000) de las muestras de UHMWPE ensayadas contra las muestras ST (■), N1 (▲) y D (●)

La Figura 4.36 (a) presenta la superficie del sistema ST-PE con numerosos *ripples* perpendiculares a la dirección principal de deslizamiento y *foldings* localizados. Asimismo, la Figura 4.36 (b) presenta partículas poliméricas adheridas a la superficie.

Las muestras de PE- N1, Figura 4.36 (c), presentan un aspecto suave con zonas aisladas con *ripples*. La Figura 4.36 (d) muestra la superficie de PE-D, en este caso se observa rugosa y no puede ser asociada a ningún tipo de daño particular.

En ningún caso se observó partículas metálicas sobre las superficies de las probetas poliméricas una vez terminado el ensayo. Por otra parte, en la observación al SEM de las muestras metálicas se constató que no había rasgos de corrosión ni partículas poliméricas adheridas.

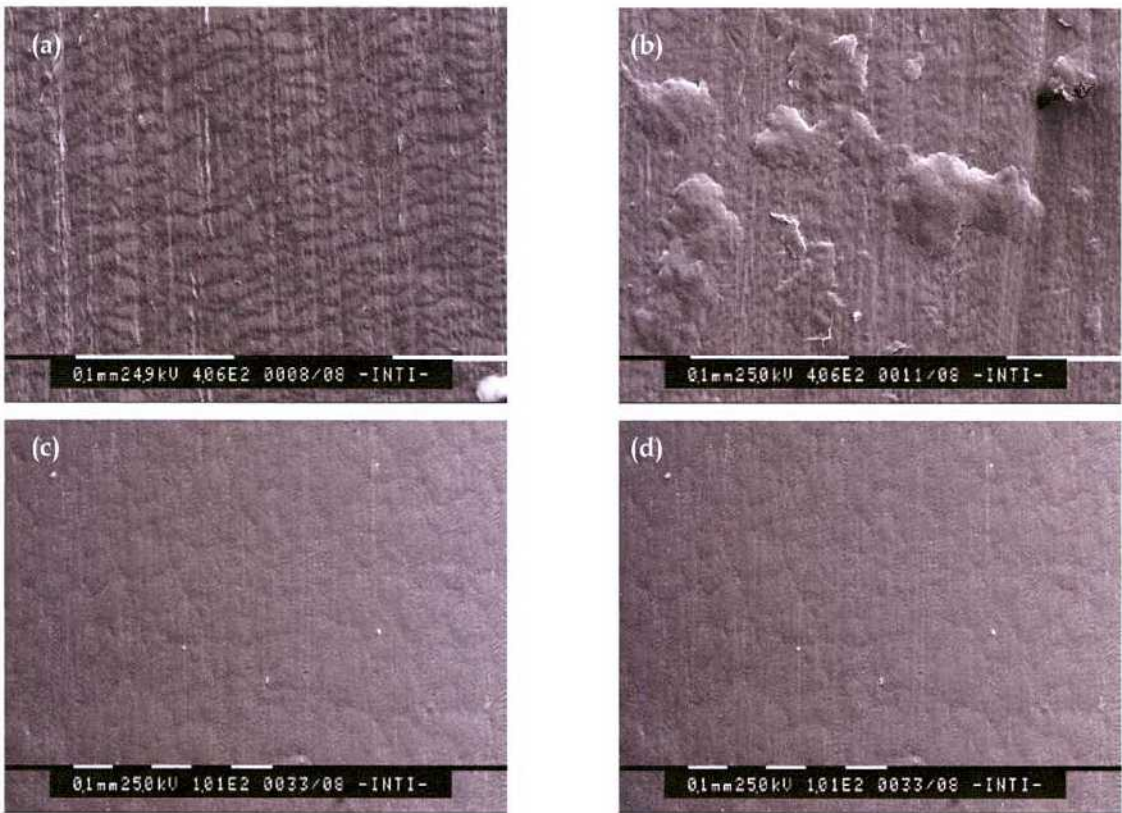


Figura 4.36: Micrografías SEM de las superficies de las probetas de de UHMWPE, (a) y (b) PE-ST, (c) PE- N1 y (d) PE-D

La Figura 4.37 presenta micrografías SEM de partículas de desgaste poliméricas. Estas aparecen como lamelares y, en varios casos, acompañadas por partículas más pequeñas de forma irregular, ver Figura 4.37 (a). Por su parte, las partículas lamelares presentan una de sus caras lisa, mientras que la otra presentó una superficie irregular, ver Figura 4.37 (b). Esto se presentó en partículas que aparecieron

enrolladas sobre si mismas, hecho que contribuyó a observar sus dos caras a la vez. El espectro de FTIR de las superficies de las muestras de PE no presenta evidencia de productos de corrosión, para ninguna de las condiciones de carga ensayadas.

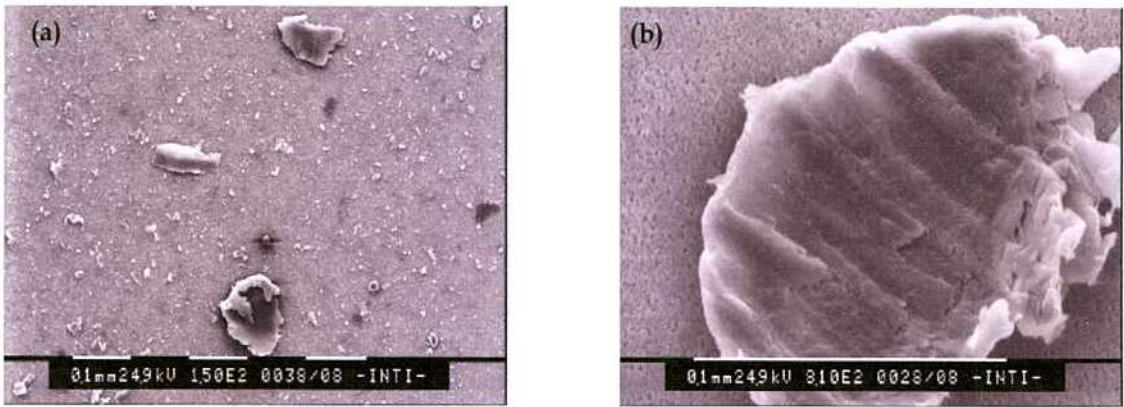


Figura 4.37: Micrografías SEM de partículas de desgaste recolectadas en la 2da parada del ensayo PE-N1 (a) lamelares acompañadas de pequeñas partículas de forma irregular y (b) lado de morfología irregular de una partícula de desgaste lamelar

Morfología de las partículas

La vida de un implante está limitada por las reacciones adversas que produce en los individuos, la presencia de partículas de desgaste produce efectos biológicos negativos (como: osteólisis e inflamación de los tejidos, entre otros) [JS106,TFB01]. La ocurrencia y severidad de la respuesta celular adversa depende de: número, tamaño, material y morfología de las partículas de desgaste, por lo que su estudio es de suma importancia para evaluar en una primera etapa el comportamiento de las modificaciones realizadas en el sistema polietileno-metal.

En la Figura 4.38 se indican las diferentes morfologías observadas en las partículas de UHMWPE recolectadas, las cuales fueron clasificadas como: Circulares (c), Elípticas (e), Fibras (f) y Amorfas (a). La figura corresponde a la imagen procesada con el software *ImageJ*, de partículas obtenidas en la cuarta parada (P:4) del ensayo del sistema PE-D.

Distribución de los diferentes tipos de partículas: En la Tabla 4.VI se presenta la cuantificación correspondiente a cada tipo de partícula analizada, en P:1 y P:4 de los ensayos. La columna (%) presenta el porcentaje de cada tipo de partícula respecto del total medido y ($\Delta\%_{(P:4-P:1)}$) la variación entre P:1 y P:4.

Analizando la distribución de cantidades de partículas, en función de las diferentes morfologías, se evidencia que, para las muestras PE-ST y PE-N1, las partículas Circulares y Elípticas representan casi el total de partículas contabilizadas, presentándose las primeras en forma más frecuente. Para estas condiciones los porcentajes correspondientes a las partículas con morfología de Fibras y Amorfas resultan prácticamente despreciables.

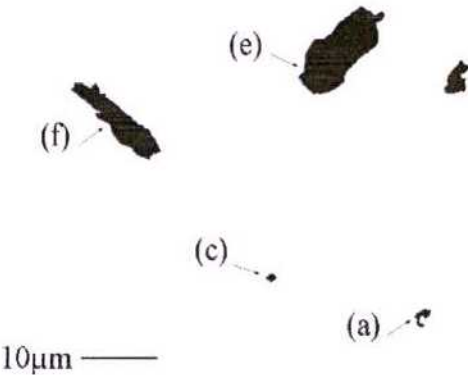


Figura 4.38: Morfología de las partículas de PE analizadas

En la Tabla 4.VI, se observa que las muestras PE-ST y PE-D tienden a aumentar el porcentaje de partículas Circulares, disminuyendo el porcentaje de las Elípticas (las variaciones resultan mayores en el caso de la muestra PE-D) y manteniéndose prácticamente constante los porcentajes de Fibras y Amorfas. En cambio, para la muestra PE-N1 no se observaron variaciones significativas, durante el ensayo, para ninguna de las diferentes morfologías.

Clasif.	PE-ST					PE-N1					PE-D				
	P:1		P:4		$\Delta\%_{(P:4-P:1)}$	P:1		P:4		$\Delta\%_{(P:4-P:1)}$	P:1		P:4		$\Delta\%_{(P:4-P:1)}$
	Cant.	%	Cant.	%		Cant.	%	Cant.	%		Cant.	%	Cant.	%	
Circulares	296	59.4	358	67.5	8.1	448	51.0	640	51.2	0.2	33	9.9	25	30.9	21.0
Elípticas	176	35.3	152	28.7	-6.6	359	40.8	509	40.7	-0.1	205	61.4	35	43.2	-18.2
Fibras	1	0.2	0	0.0	-0.2	1	0.1	2	0.2	0.1	4	1.2	3	3.7	2.5
Amorfas	14	2.8	8	1.5	-1.3	53	6.0	47	3.8	-2.3	68	20.4	15	18.5	-1.9
Total	498	100	530	100		879	100	1251	100		334	100	81	100	

Tabla 4.VI. Distribución de cantidades para cada condición de superficie

Distribuciones de parámetros de tamaño y de forma

En la Tabla 4.VII se presentan los valores promedio de los parámetros de forma y de tamaño utilizados para caracterizar los diferentes tipos de partículas generados a lo largo del ensayo de desgaste con las distintas condiciones superficiales estudiadas. Se observa que las partículas generadas por las muestras PE-D presentan tamaños promedio (ECD y L.m.) significativamente mayores (análisis de ANOVA), seguido por las partículas generadas por las muestras PE-N1. Comparando los tamaños promedio obtenidos para cada tipo de partícula, se destaca que para todas las condiciones de superficie, las partículas Elípticas presentaron un tamaño significativamente mayor al de las partículas Circulares, llegando a ser de aprox. un 200% para la muestra PE-D.

		PE-ST		PE-N1		PE-D	
		P:1	P:4	P:1	P:4	P:1	P:4
Circulares	ECD [μm]	1.03±0.59	1.02±0.49	1.43±0.79	1.10±0.062	2.06±0.83	1.97±1.07
	FF	0.86±0.07	0.87±0.07	0.85±0.07	0.87±0.07	0.82±0.06	0.84±0.06
	AR	1.40±0.23	1.38±0.23	1.41±0.25	1.40±0.25	1.28±0.18	1.37±0.21
Elípticas	L.m. [μm]	2.27±2.54	2.72±2.20	3.00±2.41	2.38±1.71	5.02±2.59	5.90±4.97
	AR	1.70±1.43	1.89±0.68	1.72±0.45	1.74±0.49	1.72±0.48	1.87±0.53
	FFp/FFe	0.87±0.05	0.88±0.05	0.86±0.05	0.86±0.05	0.83±0.05	0.85±0.05
Fibras	L. m. [μm]	2.50±0.00		6.09±0.00	28.35±0.00	9.34±5.98	23.70±16.99
	AR	4.96±0.00		4.46±0.00	4.61±0.86	4.57±0.60	4.98±1.11
Amorfas	L. m. [μm]	10.74±14.49	16.63±22.84	4.71±3.59	6.79±13.52	8.05±4.53	13.04±10.69
	AR	1.79±0.70	1.64±0.51	1.60±0.46	1.63±0.39	1.69±0.65	1.57±0.32

Tabla 4. VII: Valores promedio de los parámetros analizados para los diferentes tipos de partículas definidos

Respecto a los parámetros de forma calculados para los diferentes tipos de partículas (FF, FFp/FFe, AR - Tabla 4.VII) no se observan diferencias significativas al comparar los valores obtenidos para las distintas condiciones de superficie como así tampoco al realizar la comparación entre P:1 y P:4.

En las Figura 4.39 y Figura 4.40 se muestran las variaciones entre P:1 y P:4 de las distribuciones de frecuencia de los parámetros de tamaño ECD (partículas Circulares) y L.m. (partículas Elípticas), respectivamente. En ambos casos, se puede observar que el tamaño de partícula más frecuente tiende a

disminuir con el aumento de la cantidad de ciclos de ensayos. Este efecto es más notorio para las condiciones PE-N1 y PE-D. Asimismo, para las condiciones PE-ST y PE-N1 es posible distinguir, tanto para las partículas Circulares como para las Elípticas, que la distribución en frecuencia se encuentra en torno a un valor claramente definido, mientras que para la condición PE-D la tendencia de la distribución se encuentra menos definida.

A partir de las tasas de desgaste obtenidas para las diferentes condiciones superficiales, se observa que las muestras PE-N1 ($1.15 \times 10^{-4} \pm 0.43 \times 10^{-4}$ mg/10⁵ ciclos) y PE-D ($7.33 \times 10^{-5} \pm 2.89 \times 10^{-5}$ mg/10⁵ ciclos) presentaron valores menores que la muestra ST ($2.81 \times 10^{-4} \pm 0.44 \times 10^{-4}$ mg/10⁵ ciclos). Asimismo, cabe destacar que las muestras PE-N1 y PE-D presentaron una disminución de la tasa de desgaste con el aumento del número de ciclos, no visualizándose este comportamiento en la curva de las muestras ST, la cual presenta una mayor pendiente al momento de finalizar el ensayo. Estas observaciones podrían explicar la disminución del tamaño de partícula presentado por las muestras N y D en los gráficos de las Figura 4.39 y Figura 4.40. Por otra parte, se observó que las partículas Circulares y Elípticas que se presentan en el rango de 1 µm a 2 µm se encuentran con mayor frecuencia en las muestras ST y N, mientras que las partículas de la muestra D tenderían a disminuir su tamaño con el incremento de los ciclos de ensayo (ver D-4 en las Figuras 4.39 y 4.40).

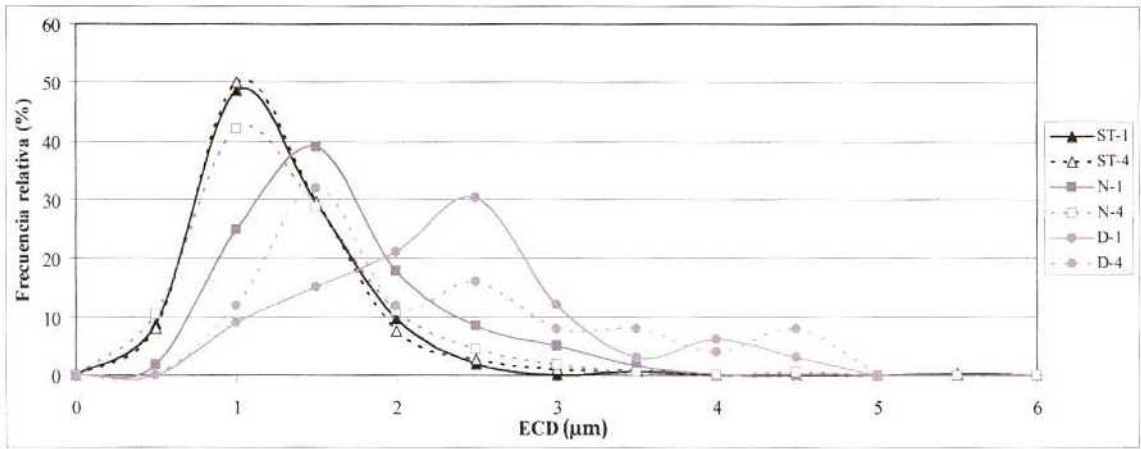


Figura 4.39: Diámetro equivalente de partículas circulares

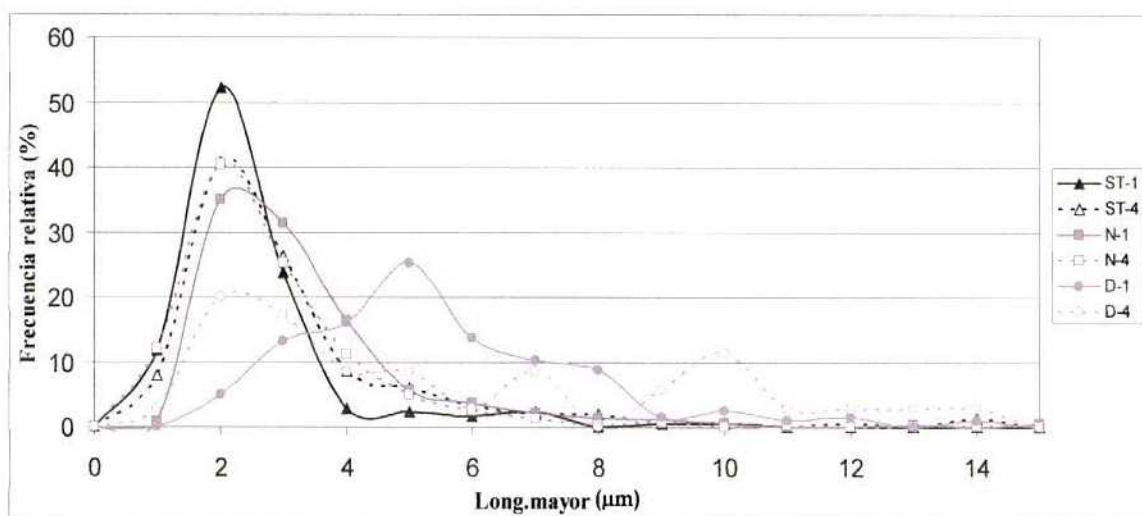


Figura 4.40: Longitud mayor de partículas elípticas

4.2.3.2 Discusión – Tribología: Desgaste del sistema ST, N1 y D-UHMWPE

Los resultados obtenidos mostraron que, para todas las condiciones ensayadas, las muestras PE fueron las únicas que evidenciaron pérdida en peso apreciable luego de los ensayos de desgaste. Las muestras metálicas ST, N1 y D, no mostraron una pérdida de peso significativa [BFA07] o medible en el alcance de este trabajo. Es por ello que la Figura 4.35 presenta los resultados de la pérdida en peso de las muestras PE. A partir de las tasas de desgaste obtenidas, se observa que las muestras PE-N1 ($1.15 \times 10^{-4} \pm 0.43 \times 10^{-4}$ mg/ 10^5 ciclos) y PE-D ($7.33 \times 10^{-5} \pm 2.89 \times 10^{-5}$ mg/ 10^5 ciclos) presentaron valores menores, en relación con la muestra PE-ST ($2.81 \times 10^{-4} \pm 0.44 \times 10^{-4}$ mg/ 10^5 ciclos). Asimismo, cabe destacar que las muestras PE-N1 y PE-D presentaron una disminución de la tasa de desgaste con el aumento del número de ciclos, no visualizándose este comportamiento en la curva de las muestras PE-ST la cual presenta una mayor pendiente al momento de finalizar el ensayo.

Por su parte, la observación de las curvas de pérdida en peso permite identificar diferentes tendencias que pueden ser asociadas a diferentes períodos del proceso de desgaste del polietileno [WAN99]. De hecho, todas las muestras presentan los períodos de *running-in* y *steady-state* aunque el período de desgaste severo no se encuentra claramente definido.

Los *ripples* observados en la Figura 4.36 (a), correspondientes a la muestra PE-ST, fueron relacionados por W. Shi y col. [SDB00] con el desgaste por fatiga, mientras que el mecanismo de desgaste que controla la formación de *foldings* no es bien entendido aún [KEL07]. La micrografía SEM de la Figura 4.36 (b), muestra partículas adheridas, lo cual indicaría que el mecanismo de adhesión ha participado. En el caso de la

muestra PE-N1 la apariencia de la superficie fue lisa con sitios con *ripples* (Figura 4.36 (c)) y finalmente la superficie de la muestra PE-D, presentó una superficie menos lisa, que la PE-N1. Al igual que en otros sistemas de desgaste, la observación de las partículas de desgaste fue uno de los puntos estudiados, por ello la micrografía SEM de la Figura 4.37 (b), permite observar una partícula laminar ^[SDB00] al igual que lo observado por otros autores.

Sin bien el sistema de esterilización y el proceso de conformado son las causas de degradación más estudiadas del UHMWPE ^[CLT98], la condición de carga, la velocidad de deslizamiento, el lubricante, la temperatura, etc., podrían afectar la integridad del polímero durante el ensayo de desgaste ^[CLT97]. Comparando los espectros obtenidos por FTIR, de las muestras PE-ST, PE-N1 y PE-D con una muestra sin ensayar, no se observó ningún indicio que pudiera asociarse a grupos funcionales característicos de productos de oxidación del UHMWPE. Este resultado podría sugerir que no se formaron productos de degradación o que la pérdida de material de la muestra debido a la formación de partículas de desgaste, es más rápida que la oxidación ^[RTV07]. Finalmente, el comportamiento al desgaste obtenido estaría controlado por las características de superficie de las muestras metálicas (como la rugosidad y la dureza), en las cuales el aumento de dureza superficial jugaría un rol preponderante. De acuerdo a la literatura, el desgaste de UHMWPE es extremadamente sensible a la rugosidad de la superficie de la contraparte y su disminución mejora la resistencia al desgaste del UHMWPE ^[RAP00, BOS01, DBL08, DFD95]. La muestra D, presentó la rugosidad inicial mas baja, mientras que la muestra N1 la mayor.

Por otro lado, a pesar de la falta de consenso respecto del rol de la dureza de la superficie contraparte, en las propiedades tribológicas de los polímeros ^[WIE02], ha sido reportado que la mayor dureza y resistencia al rayado (*scratch*) podría reducir la tasa de desgaste de los polímeros ^[DFD95, KFH05, TFB01]. Nuevamente, la muestra D es la más dura mientras que la ST es la de menor dureza. A partir de estas características analizaremos los resultados encontrados. La muestra D presentó la condición de superficie más dura y con menor rugosidad inicial, a partir de ello se explicaría el mejor comportamiento frente al desgaste. Por otro lado, aunque la muestra N1 presenta la mayor rugosidad superficial inicial, el comportamiento al desgaste es mejor al del sistema PE-ST debido al beneficio de la mayor dureza respecto a la muestra ST. Es decir, parecería ser que el efecto de la dureza de la superficie contraparte es más beneficioso que la rugosidad de la superficie.

La muestra PE-ST mostró una elevada pérdida en peso, como así también evidenció un daño mayor sobre la superficie (*foldings* y rastros de adhesión) que las muestras PE-D y PE-N1. La muestra PE-N1 presentó una pérdida en peso menor que la PE-ST, aunque la superficie mostró la presencia de *ripples*. Sin embargo, los *ripples* fueron apenas distinguibles. Finalmente, la muestra PE-D no presentó un daño definido, o que

podiera ubicarse en alguno de los mecanismos más comunes. Esta observación sugeriría que el tratamiento D de la superficie metálica podría retrasar la aparición de los rasgos característicos a algún tipo de daño. En este sentido, debido a que los *ripples* son relacionados con el mecanismo de desgaste por fatiga, sería esperable que su aparición en la superficie de la muestra PE-D ocurra con el incremento de los ciclos y que no haya podido ser observable en este ensayo.

Las curvas de pérdida en peso, permiten acompañar lo observado en las partículas de desgaste recogidas, dado que si bien las muestras PE-N1 y PE-D presentaron una disminución de la tasa de desgaste con el aumento del número de ciclos, la curva de la muestra PE-ST presenta una mayor pendiente al momento de finalizar el ensayo. Estas observaciones concuerdan con la disminución del tamaño de partícula presentado por las muestras PE-N1 y PE-D en los gráficos de las Figura 4.39 y Figura 4.40. Basado en este resultado, sería posible inferir que las muestras PE-N1 y PE-D presentan comportamientos similares. Sin embargo, el tamaño, la morfología y la distribución de partículas obtenidos para estas condiciones presentan características diferentes, siendo los resultados obtenidos para la condición PE-N1 semejantes a los obtenidos para la condición PE-ST.

Si los resultados de las curvas de pérdida en peso son relacionados también con lo observado en la superficie de las muestras desgastadas, se encuentra que la muestra PE-ST presenta adhesión de partículas poliméricas, *ripples* y *foldings*, estos últimos modos de falla relacionados con el desgaste severo. La muestra PE-N1 presentó pequeñas zonas aisladas con *ripples* mientras que la superficie de la muestra PE-D presentó un incremento en la rugosidad no evidenciándose ningún mecanismo de desgaste definido; esto último podría explicar el elevado número de partículas amorfas presentes en la muestra PE-D.

Por otra parte, se observó que las partículas Circulares y Elípticas que se presentan en el rango de 1 μm a 2 μm se encuentran con mayor frecuencia en las muestras PE-ST y PE-N1, mientras que las partículas de la muestra PE-D tenderían a disminuir su tamaño con el incremento de los ciclos de ensayo (ver D-4 en las Figura 4.39 y Figura 4.40).

S. Affatato y col. y B.T. McMullin y col. [AFT01,ABE03,MLS06], destacan que las partículas de polietileno generadas, cuyo tamaño se encuentra en el rango entre 0.2 μm y 0.8 μm , se acumulan en el tejido circundante a la prótesis causando inflamación, reabsorción ósea y pérdida del implante. Dicha observación fue afirmada por H. Koseki y col. [KM05] basándose en muestras de partículas extraídas de tejido circundante a prótesis THR. Asimismo, B.T. McMullin y col. [MLS06] señalan rangos de dimensiones de partículas (ECD y L.m.) del orden de los medidos en el presente trabajo. Sin embargo, los tamaños de

partículas medidos fueron mayores a los obtenidos en trabajos realizados en simuladores de cadera en suero bovino [WES96,ABE03,SWJ01], pero del mismo orden de magnitud a lo observado en ensayos llevados adelante en solución salina [WES96].

4.3 Referencias

- [AAE00] Clodomiro Alves Jr., José de Anchieta Rodrigues, Antonio Eduardo Martinelli. *Growth of nitrided layers on Fe-Cr alloys*. Materials Science and Engineering A279 (2000) 10-15
- [ABE03] S. Affatato, G. Bersaglia, D. Emiliani, I. Foltran, P. Taddei, M. Reggiani, P. Ferrieri, A. Toni, *The performance of gamma- and EtO-sterilised UHMWPE acetabular cups tested under severe simulator conditions. Part 2: wear particle characteristics with isolation protocols.*, Biomaterials 24 (2003) 4045-4055
- [ABS11] H.R. Abedi, M. Salehi. *Effect of post-oxidizing temperature on tribological and corrosion behavior of plasma nitrided austenitic stainless steel*. Materials and Design 32 (2011) 2100-2106
- [ALB03] C. Allen, C.X. Li, T. Bell, Y. Sun. *The effect of fretting on the fatigue behaviour of plasma nitrided stainless steels*. Wear 254 (2003) 1106-1112
- [AFT01] S. Affatato, B. Fernandes, A. Tucci, L. Esposito, A. Toni, *Isolation and morphological characterisation of UHMWPE wear debris generated in vitro*. Biomaterials 21 (2001) 2325-2331
- [ARL10] R. A. Antunes, A.C.D. Rodas, N.B. Lima, O.Z. Higa, I. Costa. *Study of the corrosion resistance and in vitro biocompatibility of PVD TiCN-coated AISI 316 L austenitic stainless steel for orthopedic applications*. Surface and Coatings Technology 205 (2010) 2074-2081
- [BDS98] T. Bell, H. Dong, Y. Sun. *Realising the potential of duplex surface engineering*. Tribology International 31 (1998) 127-137
- [BES90] T. Bell, Y. Sun. *Load bearing capacity of plasma nitrided steel under rolling-sliding contact*. Surface Engineering 6-2 (1990) 133-139
- [BFA07] Banchet, V., Fridrici, V., Abry, J.C., y Kapsa, Ph.. *Wear and friction characterization of materials for hip prosthesis*. Wear 263 (2007) 1066-1071
- [BFG05] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci. *Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature*; Surface and Coatings Technology (2005) 2474-2480
- [BKM01] C. Blawert, H. Kalvelage, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jiráskova, O. Schneeweiss. *Surface and Coating Technology*, 136 (2001) 181-187
- [BOS01] J. G. Bowsher, J. C. Shelton. *A hip simulator study of the influence of patient activity level on the wear of crosslinked polyethylene under smooth and roughened femoral conditions*. Wear 250 (2001) 167-179

- [BKP99] M.J. Baldwin, S. Kumar, J.M. Priest, M.P. Fewell, K.E. Prince, K.T. Short. *Plasma-nitrided AISI-316 stainless steel examined by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry*. Thin Solid Films 345 (1999) 108-112
- [BMJ99] C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková, O. Schneeweiss. *Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253*. Surface and Coatings Technology 116-119 (1999) 189-198
- [CGD06] Chenglong Liu, Guoqiang Lin, Dazhi Yang, Min Qi. *In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316L stainless steel*. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 4011 - 4016
- [CLD05] Zhao Cheng, C.X. Li, H. Dong, T. Bell. *Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology 191 (2005) 195-200
- [CLT97] L. Costa, M. P. Luda y L. Trossarelli. *Ultra-high molecular weight polyethylene: I. Mechano-oxidative degradation*. Polymer Degradation and Stability 55 (1997) 329-338
- [CLT98] L. Costa, M. P. Luda y L. Trossarelli, E. M. Brach del Prever, M. Crova, y P. Gallirano. *Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide*. Biomaterials 19 (1998) 659-668.
- [CMK06] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. *Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel*. Thin Solid Films 515 (2006) 1093-1096
- [CRM00] T. Czerwicz, N. Renevier, H. Michel. *Low-temperature plasma-assisted nitriding*. Surface and Coatings Technology 131 (2000) 267-277
- [CWD06] T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michel. *On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel*. Surface and Coating Technology. 200 (2006) 5289-5295
- [CWY06] P. Corengia, F. Walther, G. Ybarra, S. Sommadossi, R. Corbari, E. Broitman, Wear 260 (2006) 479
- [CYM05] P. Corengia, G. Ybarra, C. Moina, A. Cabo, E. Broitman. *Microstructural and topographical studies of DC-pulsed plasma nitrided AISI 4140 low-alloy steel*. Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2391- 2397
- [CZI78] H. Czichos, Tribology: A systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear, Elsevier, Amsterdam, Holland, (1978) 113
- [DAM76] J.R.G. da Silva, R.B. McLellan. *Diffusion of carbon and nitrogen in B.C.C. iron*. Materials Science and Engineering 26 (1976) 83-87
- [DBL08] J. D. DesJardins, B. Burnikel, M. LaBerge. *UHMWPE wear against roughened oxidized zirconium and CoCr femoral knee components during force-controlled simulation*. Wear 264 (2008) 245-256
- [DBO10] S.D. de Souza, M. Olzon-Dionysio, R.L.O. Basso, S. de Souza. *Mössbauer spectroscopy study on the corrosion resistance of plasma nitrided ASTM F138 stainless steel in chloride solution*. Materials Characterization 61 (2010) 992-999

- [DFD95] B. Derbyshire, J. Fisher, D. Dowson, C. S. Hardaker, K. Brummitt. *Wear of UHMWPE sliding against untreated, titanium nitridecoated and 'Hardcor'-treated stainless steel counterfaces*. *Wear* 181-183 (1995) 258-262
- [DFM02] Halit Dogan, Fehim Findik, Omer Morgul. *Friction and wear behaviour of implanted AISI 316L SS and comparison with a substrate*. *Materials and Design* 23 (2002) 605-610
- [DSB97] R. Damaschek, I.L. Strydom, H.W. Bergmann. *Improved adhesion of TiN deposited on prenitrided steels*. *Surface Engineering*. 13 (1997) 128-132
- [EYR76] T. S. Eyre. *Wear characteristics of metals*. *Tribology International* 9 (1976) 203
- [FMP00] M.P.Fewell, D.R.G.Mitchell, J.M.Priest, K.T.Short, G.A.Collins. . *Surface and Coatings Technology* 131 (2000) 300-306
- [FMZ99] J. Flis, J. Mankowski, T. Zakroczymski, T. Bell, S. Janosi, Z. Kolozsvary, B. Narowska. *Surface films on plasma nitrided stainless steel subjected to passivation treatments*. *Corrosion Science* 41 (1999) 1257-1272
- [FSD07] C.E. Foerster, F.C. Serbena, S.L.R. da Silva, C.M. Lepienski, C.J. de M. Siqueira, M. Ueda. *Mechanical and tribological properties of AISI 304 stainless steel nitrided by glow discharge compared to ion implantation and plasma immersion ion implantation*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 257 (2007) 732-736
- [GBJ06] Linda Gil, Sonia Brühl, Lorena Jiménez, Ovidio Leon, Rafael Guevara, Mariana H. Staia. *Corrosion performance of the plasma nitrided 316L stainless steel*. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 4424-4429
- [GMK06] L.C. Gontijo, R. Machado, S.E. Kuri, L.C. Casteletti, P.A.P. Nascente. *Corrosion resistance of the layers formed on the surface of plasma-nitrided AISI 304L steel*, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1093-1096
- [GOB05] Maryory Astrid Gómez Botero. Tesis Doctoral: *Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros*. Universitat de Barcelona. Departament de Física Aplicada I Óptica, 2005
- [HAR80] K.-L. Hsu, T.M. Ahn, D.A. Rigney. *Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels*. *Wear* 60 (1980) 13-37
- [HSL96] K. Höck, H. Spies, B. Larisch, G. Leonhardt, B. Buecken. *Wear resistance of prenitrided hardcoated steels for tools and machine components*. *Surface and Coating Technology* 88 (1996) 44-49
- [JEK01] Bong-Yong Jeong, Myung-Ho Kim. *Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel*. *Surface and Coatings Technology* 137 (2001) 249-254
- [JSI06] Z. M. Jin, M. Stone, E. Ingham, J. Fisher. (V) *Biotribology*. *Current Orthopaedics* 20 (2006) 32-40
- [JUG96] Hyung-Jun Kim, Young-Gak Kweon. *The effects of retained austenite on dry sliding wear behavior of carburized steels*. *Wear* 193 (1996) 8-15
- [KAK99] J.H. Kang, K.J. Kim. *Structural, optical, and electronic properties of cubicTiN_x compounds* . *Journal Applied Physics* 86 (1999) 346-350

- [KEL07] H. A. Mc Kellop. The lexicon of polyethylene wear in artificial joints. *Biomaterials* 28 (2007) 5049-5057
- [KFH05] A. Kamali, R. Farrar, P. Hatto, M. H. Stone, J. Fisher. Wear of ultrahigh-molecular-weight polyethylene against titanium-nitride-coated counterfaces. *Journal of Engineering Tribology* 219 (2005) 41-47
- [KMI05] H. Koseki, T. Matsumoto, S. Ito, H. Doukawa, H. Enomoto, H. Shindo. *Analysis of polyethylene particles isolated from periprosthetic tissue of loosened hip arthroplasty and comparison with radiographic appearance*, *J. Orthop. Sci*, Vol. 10 (2005) 284-290
- [KUH62] O. Kubaschewski, B.F. Hopkins, *Oxidation of metals and alloys*, 2nd, Butterworths, London, 1962
- [LEZ97] M. K. Lei and Z. L. Zhang. *Microstructure and corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel*. *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997). 421-427
- [LEZ05] M.K. Lei, X.M. Zhu, *Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance*. *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 22- 28
- [LIB04] C.X. Li, T. Bell. *Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*. *Corrosion Science* 46 (2004) 1527-1547
- [LXJ01] Wang Liang, Xu Xiaolei, Xu Jiujun, Shi Yaqin. *Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature*. *Thin Solid Films* 391 (2001) 11-16
- [LZB05] K.Y. Li, Z.F. Zhou, I. Bello, C.S. Lee, S.T. Lee. *Study of tribological performance of ECR-CVD diamond-like carbon coatings on steel substrates Part 1. The effect of processing parameters and operating conditions*. *Wear* 258 (2005) 1577-1588
- [MBO00] E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.-T. Rie. *Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 259-263
- [MCB98] K. Marchev, C.V. Cooper, J.T. Blucher, B.C. Giessen. *Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel*. *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 225-228
- [MER99] E. Menthe, K.-T. Rie. *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 199-204
- [MGR98] S. Mändl, R. Günzel, E. Richter, W. Müller. *Nitriding of austenitic stainless steels using plasma immersion ion implantation*. *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998) 371-376
- [MGR11] T. Moskalioviene, A. Galdikas, J. P. Rivière, L. Pichon. *Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding*. *Surface and Coatings Technology* 205 (2011) 3301-3306

- [MLS06] B.T. McMullin, M.Y. Leung, A.S. Shanbhag, C. Mauli Agrawal. *Correlating subjective and objective descriptors of ultra high molecular weight wear particles from total joint prostheses*, *Biomaterials* 27 (2006) 752-757
- [MPT01] W. Möller, S. Parascandola, T.Telbizova, R. Günzel, E. Richter. *Surface processes and difusión mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium*. *Surface and Coatings Technology* 136 (2001) 73-79
- [MSN10] V. Muthukumaran, V. Selladurai, S. Nandhakumar, M. Senthilkumar. *Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel*. *Materials and Design* 31 (2010) 2813-2817
- [MSS07] M.C.M. Farias, R.M. Souza, A. Sinatora, D.K. Tanaka. *The influence of applied load, sliding velocity and martensitic transformation on the unlubricated sliding wear of austenitic stainless steels*. *Wear* 263 (2007) 773-781
- [MTP06] N. Mingolo, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo. *On the formation of expanded austenite during plasma nitriding of an AISI 316L austenitic stainless steel*. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 4215-4218
- [MYT06] G. Miyamoto, A. Yonemoto, Y. Tanaka, T. Furuhashi, T. Maki. *Microstructure in a plasma-nitrided Fe-18 mass% Cr alloy*. *Acta Materialia* 54 (2006) 4771-4779
- [NFA07] L. Nosei, S.B. Farina, M. Avalos, L. Nachez, B.J. Gómez, J.N. Feugeas. *Congreso SAM/CONAMET 2007 San Nicolás, 4 al 7 Septiembre de 2007*
- [NKK75] S. Nagakura, T. Kusunoki, Kakimoto F., Y. Hirotsu, *Journal of Appl Crystallography* 8 (1975) 65
- [PMS01] S. Picard, J.B. Memet, R. Sabot, J.L. Grosseau-Poussard, J.P. Rivière, R. Meillard. *Corrosion behaviour, microhardness and surface characterisation of low energy, high current ion implanted austenitic stainless steel*. *Materials Science and Engineering A303* (2001) 163-172
- [RAP00] M. T. Raimondi, R. Pietrabissa. *The in-vivo wear performance of prosthetic femoral heads with titanium nitride coating*. *Biomaterials* 21 (2000) 907-913
- [RCM02] J.P. Riviere, M. Cahoreau, P. Meheust. *Journal of Applied Physics*, 91 No10, (2002) 6361-6366
- [RKT98] S. Rudenja, P. Kulu, E. Tallimets, V. Mikli, C.A. Straede. *Corrosion performance of duplex TiN coatings deposited by arc plating*. *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998) 247-250
- [RMV02] J.P. Riviere, P. Meheust, J.P. Villain, C. Templier, M. Cahoreau, G. Abrasonis, L. Pranevicius. *High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel*. *Surface and Coatings Technology* 158-159 (2002) 99-104
- [RNW89] S.L. Rice, H. Nowotny, S.F. Wayne, in: R. Solecki (Ed.), *The role of subsurface zones in the wear of materials*, *Key Engineering Materials*, vol. 33, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf (1989) 77
- [RTV07] M. Reggiani, A. Tinti, M. Visentin, S. Stea, P. Erani, C. Fagnano. *Vibrational spectroscopy study of the oxidation of Hylamer UHMWPE explanted acetabular cups sterilized differently*. *Journal of Molecular Structure* 834-836 (2007) 129-135

- [SBK99] Y. Sun, T. Bell, Z. Kolosvary, J. Flis. *The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma nitriding*. *Heat Treatment of Metals* 1 (1999) 9-16
- [SBW94] Y. Sun, T. Bell, G. Wood. *Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel*. *Wear* 178 (1994) 131-138
- [SDB00] W. Shi, H. Dong, T. Bell. *Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V*. *Materials and Science Engineering A* 291 (2000) 27-36
- [SIM76] J.R.G. da Silva, R.B. McLellan. *Diffusion of carbon and nitrogen in B.C.C. iron*. *Materials and Science Engineering* 26 (1976) 83-87
- [SLB95] H.-J. Spies, B. Larisch, K. Hock, E. Broszeit. *Adhesion and wear resistance of nitrided and TiN coated low alloy steels*. *Surface and Coating Technology*. 74-75 (1995) 178-182
- [SLB99] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell. *X-Ray diffraction characterization of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels*. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4793-4802
- [SMC02] V. Singh, K. Marchev, C.V. Cooper, E.I. Meletis. *Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316L stainless steel*. *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 249-258
- [SSS93] M. Samandi, B. A. Shedden, D. I. Smith, G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys. *Microstructure, corrosion and tribological behaviour of plasma immersion ion-implanted austenitic stainless steel*. *Surface and Coatings Technology*, 59 (1993) 261-266
- [SUB91] Y. Sun, T. Bell. *Plasma surface engineering of low alloy steel*. *Materials and Science Engineering A* 140 (1991) 419-434
- [SUB99] Y. Sun, T. Bell. *The role of oxidation in the wear of plasma nitrided and PVD TiN coated steel*. *Wear* 166 (1999) 119-125
- [SUB02] Y. Sun, T. Bell. *Dry sliding wear resistance of low temperature plasma carburised austenitic stainless steel*. *Wear* 253 (2002) 689-693
- [SWJ01] M. Scott, K. Widding, S. Jani, *Do current wear isolation procedures underestimate the number of particles generated by prosthetic bearing components?*, *Wear* 251 (2001) 1213-1217
- [TFB01] J. L. Tipper, P. J. Firkins, A. A. Besong, P. S. M. Barbour, J. Nevelos, M. H. Stone, E. Ingahn, J. Fisher. *Characterisation of wear debris from UHMWPE on zirconia ceramic, metal-on-metal and alumina ceramic-on-ceramic hip prostheses generated in a physiological anatomical hip joint simulator*. *Wear* 250 (2001) 120-128
- [TIF11] W. Tuckarta, L. Iurmana, E. Forlerer. *Influence of microstructure on tribologically mixed layers*. *Wear* 271 (2011) 792- 801
- [TOH98] J.H. Tylczak, A. Oregon, in: S.D. Henry (Ed.), 3rd Edition, *ASM Handbook, Friction, lubrication, and wear technology*, vol. 18, ASM International, Materials Park, OH, (1998) 184
- [TOT71] L.E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press Inc, New York, 1971
- [VSG97] K. Venkatesan, C. Subramanian, L.K. Green, K.N. Strafford. *Corrosion* 53 (1997) 507

- [WAN99] Y. Q. Wang, J. Li. *Sliding wear behavior and mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene*. Materials and Science Engineering A 266 (1999) 155-160
- [WES96] A. Wang, A. Essner, C. Stark and J.H. Dumbleton, *Comparison of the size and morphology of UHMWPE wear debris produced by a hip joint simulator under serum and water lubricated conditions*, Biomaterials 17 (1996) 865-871
- [WGW05] A. W. Warren, Y. B. Guo, M. L. Weaver; *The influence of machining induced residual stress and phase transformation on the measurement of subsurface mechanical behavior using nanoindentation*. Surface and Coating Technology, 200 (2006) 3459– 3467
- [WIE02] W. Wieleba. *The statistical correlation of the coefficient of friction and wear rate of PTFE composites with steel counterface roughness and hardness*. Wear 252 (2002) 719-729
- [WSN10] L. Wang, J.F. Su, X. Nie. *Corrosion and tribological properties and impact fatigue behaviors of TiN- and DLC-coated stainless steels in a simulated body fluid environment*. Surface & Coatings Technology 205 (2010) 1599-1605
- [WXP09] Jun Wang, Ji Xiong, Qian Peng, Hongyuan Fan, Ying Wang, Guijiang Li, Baoluo Shen . *Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel*. Materials Characterization 60 (2009) 197-203
- [WXX01] Wang Liang, Xu Xiaolei, Xu Jiujun, Shi Yaqin: *Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature*. Thin Solid Films 391 (2001) 11-16
- [wwwmed] http://www.medthin.com/startseite.cfm?ID_n=27&chaupt=1&unter=27&language=1
- [XZL03] Xiaolei Xu, Zhiwei Yu, Liang Wang, Jianbing Qiang, Zukun Hei: *Phase depth distribution characteristics of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel*. Surface and Coating Technology 162 (2003) 242-247
- [ZRP07] Morteza Zandrahimi, M. Reza bateni, A. Poladi, Jerzy A. Szpunar, *The formation of martensite during wear of AISI 304 stainless steel*. Wear 263 (2007) 674-678
- [ZZG06] Kemin Zhang, Jianxin Zou, Thierry Grosdidier, Chuang Dong, Dazhi Yang. *Improved pitting corrosion resistance of AISI 316L stainless steel treated by high current pulsed electron beam*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 1393-1400

5. Conclusiones

5. Conclusiones

El objetivo general de la Tesis ha sido el estudio del efecto de la nitruración iónica y tratamientos dúplex (nitruración + recubrimientos de TiN por PVD) en la resistencia al desgaste y a la corrosión del acero inoxidable austenítico AISI 316L, con la meta de introducir mejoras en procesos industriales.

Desde el punto de vista científico se esperaba realizar un aporte a los mecanismos y cinética de formación de fases y de compuestos en la superficie del acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado y asociarlos con las variables de proceso. También estudiar los mecanismos de desgaste en condiciones de deslizamiento y rodadura.

Desde el punto de vista tecnológico, la utilización de reactores industriales para la realización de los tratamientos de superficie, permitiría una transferencia de los resultados obtenidos a la industria, de forma de contribuir en una actividad en la cual, a nivel nacional, suele realizarse con equipos llave en mano y en los que no es posible modificar las variables de proceso. Asimismo, los procesos estudiados son modernos, no contaminantes y de gran ahorro energético.

El objetivo general fue alcanzado a partir de la realización de los siguientes puntos:

- Se nitruraron muestras con dos concentraciones de nitrógeno diferentes durante el tratamiento de nitruración (la Condición 1, muestras N1, contenían un mayor porcentaje de N en la atmósfera de tratamiento que la Condición 2, muestras N2. La nitruración iónica realizada en un reactor industrial permitió obtener capas nitruradas continuas, uniformes y libre de zonas asociadas a nitruros de cromo (Cr_xN). A partir del análisis de los difractogramas por XRD en volumen, se observa que los picos experimentales de la austenita expandida, γ_{N} , se encuentran desplazados a menor ángulo 2θ respecto de la austenita del sustrato sin nitrurar, indicando una expansión de la red por efecto de la nitruración. La expansión no corresponde a una fcc perfecta y no hay una diferencia apreciable entre las muestras N1 y N2. La saturación de nitrógeno en la red cristalina de la austenita causa tensiones residuales, que pueden inducir defectos cristalinos como las fallas de apilamiento; por ello, los diferentes factores que influyen en la capa nitrurada juegan un rol importante sobre las propiedades de la misma. Sin embargo, los difractogramas de XRD rasantes (que penetran sólo unas décimas de micrón) mostraron picos de nitruros de Fe y Cr en el caso de las muestras N1 y no aparecen los picos de austenita expandida, que sí se encuentran presentes en el difractograma correspondiente a la muestra N2. Por otra parte, en el caso de N1 hay evidencia de $\text{Fe}\alpha$ que aparece cuando la fase austenita expandida migra de una fase metaestable a dos estables como lo son $\text{Fe}\alpha$ y nitruros, cuando la temperatura y el porcentaje de nitrógeno son elevados. Por todo lo antedicho, se recomienda la disminución del contenido de N en la atmósfera del tratamiento.

- El corte transversal de la muestra nitrurada y recubierta (tratamiento dúplex, D), presenta un recubrimiento de TiN de aproximadamente 4 μm . El difractograma de la superficie de las muestras dúplex presentan una marcada orientación cristalina preferencial del recubrimiento TiN en la dirección (111).

- Los ensayos de corrosión en solución de NaCl, revelan que la muestra sin nitrurar presenta el típico comportamiento de un AISI 316. En el caso de las muestras nitruradas, N1 y N2, y dúplex, D, la rama anódica muestra que el material no se pasiva, alcanzando corrientes de corrosión elevadas (aunque la corriente de corrosión de N2 es menor a la de N1).

Los ensayos de corrosión en solución de Ringer, para las muestras N2 y D, presentan un desplazamiento de los potenciales de corrosión a valores más positivos, respecto de ST. Las curvas de las muestras N1, N2 y D indican una disolución activa del metal a potenciales positivos respecto al potencial de corrosión. Las muestras D exhiben el potencial de corrosión más noble, seguido por las muestras N2, las cuales además, presentan la menor densidad de corriente de corrosión, entre las tres muestras tratadas.

- El ensayo de *pin-on-disc* demostró que la técnica de nitruración iónica a bajas temperaturas es efectivo para proveer resistencia al desgaste por deslizamiento en el acero inoxidable austenítico AISI 316L. Esto suele ser asociado a la habilidad de la capa nitrurada para resistir la deformación superficial por abrasión y eliminar la adhesión entre las superficies en contacto. En líneas generales, las superficies nitruradas, N1 y N2, presentan desgaste por micro-abrasión, en contraste con el desgaste adhesivo severo, con abrasión y deformación plástica experimentado por el material sin tratar, ST.

Del análisis de DRX en volumen y rasante se observó que hay una diferencia en la estructura superficial entre N1 y N2, especialmente en las capas más cercanas a la superficie, por lo que su efecto se revelaría en su resistencia a la corrosión más que al desgaste. En el caso de N1 hay una zona de 100 nm de espesor, la más superficial, donde se dio completamente la transformación de austenita en nitruros y $\text{Fe}\alpha$, lo que produce una disminución de la resistencia a la corrosión, por el descenso en la disponibilidad de Cr libre. En el caso de N2, sólo se observa la presencia de Fe_4N y se distingue la fase γ_{N} por lo que su resistencia a la corrosión mejora.

- El ensayo de rodadura con 10% deslizamiento, mostró que las muestras con tratamiento dúplex han presentado un mejor comportamiento frente al desgaste que las nitruradas y sin nitrurar. De esta forma, los tratamientos dúplex resultan atractivos para mejorar las propiedades mecánicas y tribológicas para usos tecnológicos.

- Los resultados obtenidos del ensayo de desgaste, simulando la condición de caminata normal, mostraron que la modificación de las superficies mediante técnicas asistidas por plasma de las muestras metálicas, mejora el comportamiento al desgaste del UHMWPE. El mejor comportamiento al desgaste se alcanzó con la condición dúplex, seguida por la condición de la muestra nitrurada y finalmente la condición de la muestra sin tratar.

6. Trabajos Presentados

6.1 Publicaciones Internacionales

- *Wear behavior of UHMWPE against DC-pulsed plasma nitrided and duplex treated AISI 316L used in hip joint replacement.* Ezequiel Perez, Leonardo Pazos, Evangelina De Las Heras, Belén Parodi, Pablo Corengia, Iñigo Bracerás. *Plasma Processes and Polymers* 6 (2009) S75-S80
- *Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour.* E. De Las Heras, D. A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, A. García-Luis, M. Brizuela, G. A. López, M. Flores Martínez. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2945-2954
- *Microstructure and Wear Behavior of DC-Pulsed Plasma Nitrided AISI 316L Austenitic Stainless Steel.* Evangelina De Las Heras, Daniel González Santamaría, Alberto García-Luis, Amado Cabo, Marta Brizuela, Gabriel Ybarra, Norma Mingolo, Sonia Brühl, Pablo Corengia. *Plasma Processes and Polymers* 4 (2007) S741-S745

6.2 Presentaciones a Congresos

- *Aportes de la microscopía al estudio de superficies.* Belén Parodi, Leonardo Pazos, Ezequiel Pérez, M. Evangelina De Las Heras, Pablo A. Corengia. Segundo Congreso Argentino de Microscopía, organizado por la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC). Centro Atómico Constituyentes; 18 - 20 de abril de 2012. Bs. As. Argentina
- *Nitruración por plasma de aceros inoxidable. Limitaciones en procesos industriales y optimización microestructural.* P. Corengia Cabrera, E. De las Heras, D. Egidi, A. García-Luis, M. Brizuela Parra. TRATERMAT 2010 – XII Congreso Nacional de Tratamientos Térmicos y de Superficie. 20 y 21 de Octubre de 2010. Pamplona, España
- *Comportamiento al desgaste del sistema tribológico UHMWPE/AISI 316L modificado superficialmente mediante nitruración iónica DC-pulsada.* E. Perez, L. Pazos, E. De Las Heras, B. Parodi, L. Lebedev. 8º Congreso Internacional CONAMET/SAM 2008. 28-31 de Octubre de 2008. Santiago de Chile, Chile

- *Wear behavior of UHMWPE against DC-pulsed plasma nitrided and duplex treated AISI 316L used in hip joint replacements.* Ezequiel Perez, Leonardo Pazos, Evangelina De Las Heras, Belén Parodi, Pablo Corengia, Iñigo Braceras. Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering - PSE 2008. Septiembre 15-18 de 2008. Garmisch-Partenkirchen. Alemania

- *Microestructura y desgaste por rodadura-deslizamiento de aceros austeníticos AISI 316L con tratamiento dúplex.* E. De Las Heras, D. A. Egidi, P. Corengia, D. González Santamaría, A. García-Luis, M. Brizuela, G. A. López, M. Flores Martinez, S Brühl, A. Cabo. IV Congreso Iberico de Tribología, 21 y 22 de Junio de 2007, Bilbao, España

- *Sliding wear and mechanical properties of AISI 316L nitrided by DC-pulsed plasma nitriding.* P. Corengia, A.García-Luis, M. Brizuela, D.A. Egidi, E. Las Heras, D. González-Santamaría. Tenth Internacional Conference on Plasma Surface Engineering, 10-15 de Septiembre de 2006 Garmisch-Partenkirchen. Alemania

- *Wear and Corrosion Behavior of Duplex Coatings Deposited on AISI 316L Austenitic Stainless. Steel.* M. Flores, B. Rubio, I. Rodríguez, E. de las Heras, D. Egidi, P. Corengia, E. Andrade. International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), 1º-5 de Mayo de 2006, San Diego, Estados Unidos

- *Tratamientos superficiales dúplex resistentes al desgaste y a la corrosión.* B. Rubio, I. Rodríguez, M. Flores, E De Las Heras, P. Corengia, D. Egidi. XXV Congreso Nacional. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales (SMCTSM), 26-30 de Septiembre de 2005. Zacatecas, México

- *Comportamiento tribológico de un acero inoxidable austenítico AISI 316L nitrurado por plasma DC-Pulsado.* E. De Las Heras, F. Walther, P. A. Corengia, A. Cabo, S. Brühl. 60º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 25 a 28 de Julio de 2005. Brasil

7. Trabajos Futuros

- Finalizar la preparación del manuscrito para una publicación científica sobre microestructura y resistencia al desgaste por fricción de muestras nitruradas con diferentes concentraciones de nitrógeno en la atmósfera de tratamiento.
- Complementar el análisis microestructural de la capa nitrurada por medio de TEM.
- Modificación del reactor de investigación, que se encuentra en el Laboratorio del Grupo Biomateriales de INTI-Mecánica, y realización de tratamientos de nitruración por la técnica de *active screen*.
- Estudio del comportamiento a la fatiga de aceros inoxidable nitrurados por la técnica de *active screen* y su potencial aplicación al área de biomateriales.

