

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

Efecto de la irradiación iónica en el polietileno
de las prótesis articulares de cadera(*)

por Lic. Mariela F. del Grosso

Director del Trabajo:

Dr. Gerardo García Bermúdez

Codirector del Trabajo: Dra. Elena Forlerer

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

República Argentina

2006

Lic. Mariela F. del Grosso

Dedico esta tesis
a mis abuelos,
a mis padres, Iris y Héctor,
a Hugo,
y a mis hijos, Fiorella y Franco.

Resumen

El polietileno de ultra alto peso molecular, (ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE), es un excelente biomaterial que presenta estabilidad química, resistencia al desgaste y buenas propiedades mecánicas. Por esas propiedades es muy utilizado en reemplazos de articulación en caderas y rodillas. Sin embargo luego de largos años en servicio, las pequeñas partículas que se generan por la fricción con la contraparte metálica produce el aflojamiento aséptico y la osteólisis que constituye un factor decisivo en el fracaso a mediano plazo de la prótesis, induciendo a su reemplazo.

Al irradiar un material polimérico con iones pesados se producen modificaciones en sus propiedades físicas y químicas. La gran densidad de energía depositada por estos iones al penetrar en la materia, forma nuevos compuestos superficiales que producen cambios a nivel macroscópico. Uno de los efectos producidos por la radiación es el aumento local del peso molecular del polímero mediante la ligadura de cadenas poliméricas adyacentes, entrecruzado.

Se presentan en este trabajo los resultados obtenidos en muestras de UHMWPE irradiadas con diferentes iones pesados. Se estudiaron los cambios estructurales producidos en la región superficial de la muestra por intermedio de la medición de la resistencia al desgaste y mediante espectroscopía de absorción de infrarrojo (Fourier Transform Infrared FTIR).

Se determinó por primera vez, en ambas experiencias, que existe un número particular de iones por unidad de área, denominado fluencia óptima, que depende fuertemente del tipo de ión, masa y energía incidente, para la cual se maximiza una determinada propiedad del material.

Se desarrolló un código Monte Carlo para explicar este fenómeno, basándose en un modelo simple de deposición de la energía en las trazas iónicas. Los resultados obtenidos son compatibles con las predicciones del modelo.

De este trabajo realizado con irradiación de iones a alta energía se obtuvo una mejora sustancial en la resistencia al desgaste en UHMWPE a fluencias inferiores de las publicadas en la literatura con irradiación a menor energía.

Palabras claves: Irradiación, Iones pesados, Polímeros, Traza iónica, Desgaste.

Abstract

Ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE, is an excellent biomaterial that displays chemical stability, resistance to wear, and good mechanical properties. It is widely used for hip and knee replacement, but after years of use, small particles form due to friction against the metallic parts, thus leading to aseptic loosening and osteolysis, major factors in prosthesis failure and their eventual replacement.

Heavy ion irradiation of polymeric materials induces changes in their physical and chemical properties. Upon penetration, large energy density deposited by these ions leads to the formation of surface compounds leading to changes at a macroscopic level. One of such radiation effects is localized increase of the molecular weight of the polymer by means of linking of adjacent polymeric chains.

In this work, results of UHMWPE samples irradiated with heavy ions are shown. Structural changes in the surface region of the samples were studied by measuring their resistance to wear and by means of infrared absorption spectroscopy (Fourier Transform Infrared FTIR).

It was determined for the first time that in both cases there is a particular number of ions per unit area, called optimum fluence, which is heavily dependent on the type of ion, mass, and incident energy, at which a particular material property is maximized.

A Monte Carlo code was developed to explain this phenomenon, based on a simple model of energy deposition on the ionic tracks. The results obtained were consistent with the predictions of the model.

From this work performed with high energy heavy ions, a major improvement in the UHMWPE wear resistance was obtained at fluences below the ones reported previously in the literature at lower energies.

Keywords: Irradiation, Heavy ion, Polymer, Ion track, Wear.

Índice

Introducción	1
1. UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular	5
1.1. Historia de las prótesis de cadera	5
1.2. Características del UHMWPE	6
1.3. Biomaterial	8
1.4. Mecanismos de daño	10
1.5. Manufactura	10
1.6. Esterilización	11
Referencias	12
2. TRIBOLOGÍA: conceptos y definiciones	13
2.1. Historia	13
2.2. Conceptos de desgaste	13
2.3. Modos de desgaste	15
2.3.1. Desgaste por abrasión	16
2.3.2. Desgaste por adhesión	18
2.3.3. Desgaste oxidativo	19
2.4. Otros modos de Desgaste	20
2.4.1. Desgaste por fatiga de contacto	20
2.4.2. Desgaste promovido por corrosión	20
2.4.3. Desgaste por fretting	20
2.4.4. Desgaste por fusión	21
2.4.5. Desgaste por erosión	21
2.5. Métodos experimentales de medición de desgaste	21
2.5.1. Máquinas de ensayo	21
2.5.2. Métodos de cuantificación	22
2.6. Métodos de caracterización del desgaste	24
2.7. Variables del desgaste por fricción	24
2.8. Coeficiente de fricción	25
2.8.1. Métodos experimentales de medición de la fuerza de fricción	26
2.9. Desgaste en materiales poliméricos y poliméricos irradiados	28
Referencias	29
3. IRRADIACIÓN: Conceptos y su aplicación en polímeros	31
3.1. Introducción	31
3.2. Interacción de la radiación con la materia	31
3.2.1. Interacción de los rayos gama y X con la materia	32
3.2.2. Interacción de electrones con la materia	33
3.2.3. Interacción de los iones con la materia	33
3.3. Irradiación de polímeros	39

3.3.1. Terminología de la radiación	39
3.3.2. Irradiación iónica	40
3.3.3. Baja densidad de ionización	41
3.3.4. Alta densidad de ionización	43
3.4. Cambios en el polietileno irradiado	45
3.4.1. Efecto de la radiación de electrones y gama en el polietileno	45
3.4.2. Iones pesados de alta energía	47
Referencias	48
4. Irradiación de UHMWPE. Antecedentes	51
5. Técnicas experimentales	57
5.1. Material	57
5.1.1. Preparación de la muestra	57
5.2. Irradiación	59
5.2.1. Implantación iónica	59
5.2.2. Irradiación con el acelerador de iones	59
5.3. Ensayos de desgaste	64
5.3.1. Block on Ring	64
5.3.2. Calotest	65
5.4. Microscopía	67
5.4.1. Microscopio Óptico	67
5.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido	67
5.5. Espectroscopía de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)	67
5.5.1. Principios físicos del FTIR	68
5.5.2. Medición de los espectros	68
Referencias	69
6. Resultados	71
6.1. Introducción	71
6.2. Implantación iónica	71
6.2.1. Caracterización de la superficie implantada	71
6.2.2. Estudio del coeficiente de fricción	72
6.2.3. Caracterización de los modos de desgaste	76
6.3. Irradiación iónica	79
6.3.1. Medición del desgaste	81
6.3.2. Caracterización de los modos de desgaste	84
6.4. Estudio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)	87
7. Discusión	91
7.1. Irradiación vs Implantación	91
7.2. Implantación iónica	94
7.3. Irradiación iónica	96
7.4. FTIR	97
Referencias	101
8. Conclusiones	103
Listado de publicaciones	107
Agradecimientos	111

Introducción

La primera década del nuevo milenio, 2001-2010, ha sido designada por la organización mundial de la salud como la "Década del hueso y la articulación". La misión es avanzar en el entendimiento y el tratamiento de enfermedades del músculo y del hueso a través de la prevención, la educación y la investigación. Es conocido que las enfermedades como la osteoartritis pueden tener un alto impacto en la calidad de vida del paciente. Esta es una de las causas mas comunes de dolor y pérdida de función en las articulaciones. Con el incremento de la expectativa de vida de la población, en la cual el 50 % de las afecciones crónicas son causadas por enfermedades de las articulaciones, es necesario entender como realizar el tratamiento para estas personas en forma simple y efectiva. Un aspecto importante para el tratamiento de esta afección es analizar críticamente los tratamientos actuales y asegurar un buen desempeño. Actualmente el dolor crónico en articulaciones asociado con la artritis es tratado, en un determinado momento, realizando un reemplazo de la articulación.

El éxito de los implantes se basa no solo en la operación sino también en una correcta elección de los materiales apropiados para cada paciente. Esta selección tiene en cuenta la edad, peso y actividad que desarrollará el paciente luego de la cirugía.

Un biomaterial, por definición es un material utilizado en un sistema vivo. Esto incluye todos los materiales biológicos (piel, hueso, cartílago) como así también materiales sintéticos y naturales usados para sustituir un material biológico. Durante la ultima década el uso de biomateriales ha aumentado progresivamente, siendo utilizados en una gran variedad de aplicaciones diferentes. Los polímeros sintéticos comenzaron a utilizarse fundamentalmente después

de la segunda guerra y actualmente son usados en suturas, lentes de contacto, vasos sanguíneos y reemplazos de articulaciones.

Los polímeros pueden dividirse en dos categorías: termoplásticos y termorígidos. El polietileno, en particular, es un polímero termoplástico, semicristalino que puede presentar un amplio rango de microestructuras y propiedades, lo cual lo hace muy útil para una gran serie de aplicaciones. El mismo fue sintetizado en una bomba de alta presión en 1933 y posteriormente en 1937 se midió su peso molecular resultando de 8000 g/mol. Sus primeras aplicaciones fueron como aislante, adhesivo, lubricante y material en la industria textil [1]. El polietileno de alta densidad, HDPE, fue fabricado recién en los años cincuenta por Kart Ziegler y Giulio Natta, quienes desarrollaron un proceso de catálisis que permitía obtener altos pesos moleculares (alrededor de 100000 g/mol) [2]. Seguidamente se pudo obtener también el denominado polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), cuyo peso molecular es de alrededor de 1000000 g/mol.

Actualmente el polietileno es uno de los polímeros más utilizados, ya sea en forma de film (por ejemplo en las bolsas de supermercado) o en envases en general, el HDPE se utiliza como resina [3], y el UHMWPE se usa como uno de los componentes en los reemplazos totales de articulaciones. El polietileno y otros polímeros también se usan como materiales estructurales, muchas veces reemplazando metales. Ellos ofrecen un amplio rango de propiedades: buena rigidez, resistencia a la corrosión y otro tipo de ataque químico, ductilidad y tenacidad. Desde un punto de vista estructural, es de gran importancia analizar como responden a las cargas aplicadas, ya sea estáticas o en movimiento, como ocurre en el proceso de desgaste. El UHMWPE es usado en los reemplazos de articulaciones desde hace alrededor de cuarenta años, sin embargo la cantidad utilizada como biomaterial es menor al 1 % de la producción total de este polímero [4]. También es utilizado en esquís, recubrimientos para disminuir la fricción y protección del medio ambiente. Es decir no sólo es un biomaterial excelente, sino que también tiene gran impacto a nivel comercial y social.

Inicialmente la cirugía estaba restringida a los pacientes de más de 65 años. Hoy en día, sin embargo es una práctica común en personas de mediana edad, y en pacientes que practican algún deporte de alto impacto en las articulaciones. Por esta razón, y por el envejecimiento progresivo de la población, es muy importante tratar de alargar la vida útil de las prótesis, que actualmente es de 10 a 15 años. En los últimos años el esfuerzo estuvo enfocado en mejorar las propiedades tribológicas del UHMWPE modificando su estructura para así mejorar su desempeño como componente de la prótesis. Al final de los noventa se encontró que por medio del entrecruzamiento del polímero se lograba incrementar su resistencia al desgaste, irradiándolo con rayos gama, o mediante algún tratamiento químico (silano o peróxidos). Sin embargo estas irradiaciones provocaban un cambio en las propiedades mecánicas del polímero como un todo, dejándolo mas frágil y proclive a la iniciación y propagación de fisuras [5].

En este trabajo se estudian las modificaciones de las propiedades superficiales del UHMWPE por medio de la irradiación iónica. El propósito es aumentar la resistencia al desgaste del polímero, utilizado en prótesis de cadera y rodilla tratando de no afectar las propiedades mecánicas del resto del material.

Referencias

- [1] S.T. Mossman and P.J.T. Morris editores. The development of Plastics. Royal society of Chemistry. Cambridge;(1994).
- [2] R.B. Seymour, editor. Pioneers in Polymer Science. KulwerAcademic Publishers. Dordrecht; (1989).
- [3] Macrogalleria, <http://www.pslc.ws/spanish/index.htm>.
- [4] S. Li, A.H. Burstein, Ultra-high molecular weight polyethylene. The material and its use in total joint implants. *Journal of Bone and Joint Surgery. American* (1994);6: 1080-90.
- [5] L. Pruitt, Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene *Biomaterials* (2005);26: 905-15.

Capítulo 1

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular

1.1. Historia de las prótesis de cadera

La artroplastia o reconstrucción quirúrgica de una articulación enferma se practica desde el siglo XIX. Siendo una de las primeras artroplastias la realizada en Pensilvania en 1826, la misma consistió en una osteotomía de articulación de cadera, es decir en una sección quirúrgica del hueso de dicha articulación. La técnica utilizada en ese momento interponía un material de implante dentro de la superficie de la juntura reconstituida. Inicialmente, en estas prácticas médicas, se utilizaron biomateriales naturales y metálicos incluyendo marfil, plata, goma, madera, celulosa y vidrio [1].

A principios del siglo XX, se comenzó a utilizar la técnica de artroplastía de moldeo. En la misma el implante era moldeado sobre la superficie del fémur para articular contra un acetábulo natural utilizando vidrio (pyrex), cerámica (bakelita), metal (Vitallium) [2]. El éxito de este tipo de artroplastias era altamente variable y requería de continuas innovaciones tanto en los procedimientos quirúrgicos como en el diseño de los implantes y biomateriales utilizados.

En la actualidad el reemplazo total de articulación de cadera utiliza la tecnología desarrollada en 1958 por Charnley [3]. Esta técnica propone el reemplazo de ambas partes a diferencia de la hemiarthroplastia, donde una de las partes dañadas es reconstruida quirúrgicamente. La prótesis desarrollada por Charnley constaba de una componente metálica fija al femur (tronco, tallo o vástago) que articulaba con un acetábulo polimérico de politetrafluoruro de etileno (PTFE).

En un principio este sistema no funcionó del todo bien debido a las fallas y/o roturas que se

producían en el PTFE a los dos o tres años del implante. Charnley, como solución alternativa reemplazó el PTFE por un polietileno de alta densidad, obteniendo mejores resultados.

Es así que desde fines de los '60, el polietileno de ultra alto peso molecular UHMWPE ha sido utilizado en las prótesis de reemplazo total de articulación de cadera, en conjunto con un tallo de cromo-cobalto, acero inoxidable, titanio o cerámicos (alumina, circonia). Aunque muchas otras prótesis han sido estudiadas en los últimos 35 años (metal-metal, cerámico-cerámico), las prótesis de metal y UHMWPE son las más utilizadas para reemplazos de articulaciones. Se estima que en todo el mundo cerca de un millón de prótesis de UHMWPE se colocan anualmente.

1.2. Características del UHMWPE

El polietileno (PE) está compuesto de monómeros de etileno (C_2H_4) (figura 1.1). Estas unidades o monómeros combinados entre sí forman cadenas.

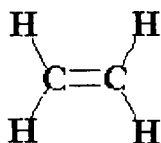


Figura 1.1: Monómero del polietileno

De acuerdo a las características de peso molecular, densidad y estructura el polietileno puede ser clasificado como:

Polietileno de Baja Densidad (LDPE), es generalmente ramificado, tiene un peso molecular entre 6000 y 40000 g/mol.

Polietileno de Alta Densidad (HDPE), es lineal con un peso molecular de 50000-200000 g/mol.

El *Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)*, tiene largas cadenas lineales, con un peso molecular en el rango de 2-6 millones g/mol. Este último se obtiene a través de la catálisis de Ziegler-Natta para prevenir ramificaciones como ocurre en el LDPE. En

promedio 175000 meros pueden polimerizarse para formar una cadena, esto hace que sean muy largas, alcanzando aproximadamente 0.1 mm de longitud, y lineales. El UHMWPE tiene una estructura semicristalina. Las partes cristalinas son regiones donde las largas cadenas se doblan formando una estructura ordenada. La parte no cristalina, llamada amorfa, es donde las cadenas permanecen desordenadas. Las posiciones de los átomos de carbono en la parte cristalina puede representarse con una celda unitaria ortorrómbica con las siguientes dimensiones: $a = 0,74$ nm, $b = 0,49$ nm y $c = 0,25$ nm como puede apreciarse en la figura 1.2.

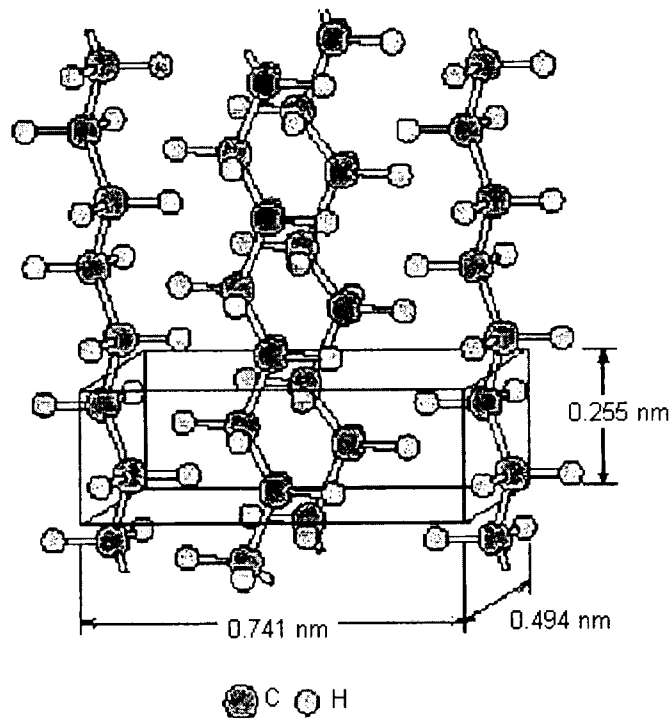


Figura 1.2: Arreglo cristalino del polietileno

Las regiones cristalinas y amorfas están conectadas por largas moléculas, ya que, debido a su longitud, una misma cadena polimérica de UHMWPE puede atravesar varios dominios cristalinos y amorfos como se ve en la figura 1.3.

Microestructuralmente a diferencia del HDPE que tiene estructura esferulítica (figura 1.4) el UHMWPE tiene estructura de lamellas. Estas lamellas tienen un tamaño de 10 a 50 nm de espesor y micrones de ancho. Estas regiones son principalmente cristalinas. Debido a sus

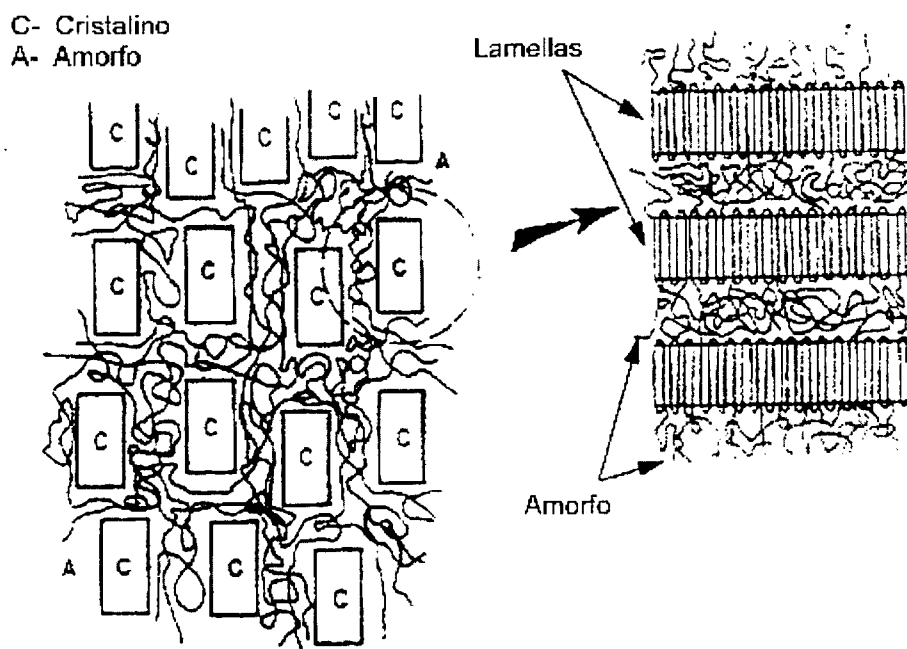


Figura 1.3: Dominios cristalinos entrelazados con parte amorfa

diferencias estructurales la densidad del UHMWPE es de $0,93 - 0,945 \text{ g/cm}^3$ y la del HDPE de $0,95 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ mientras que el porcentaje de cristalinidad es de 45-55 % para el primero y de 70-80 % para el segundo. El largo de las cadenas, el número de enlaces entre ellas y el ser semicristalino le otorga buenas propiedades mecánicas.

En la tabla 1.1 se comparan las propiedades del UHMWPE con el HDPE.

Tabla 1.1: Propiedades del polietileno según su peso molecular

Propiedades	HDPE	UHMWPE
Microestructura	Esferulítica	Lamellar
Cristalinidad %	60 - 80	45 - 55
Densidad (g/cm^3)	0,95 - 0,965	0,93 - 0,945
Peso molecular (g/mol)	$5 \times 10^4 - 2 \times 10^5$	$2 \times 10^6 - 6 \times 10^6$
Módulo tensil (GPa)	0,4 - 4,0	0,8 - 1,5
Resistencia tensil (GPa)	26 - 33	19 - 23

1.3. Biomaterial

El UHMWPE es un excelente biomaterial, ya que es biocompatible y por lo tanto no es rechazado por el cuerpo después de la implantación. Su estructura única le da excelentes

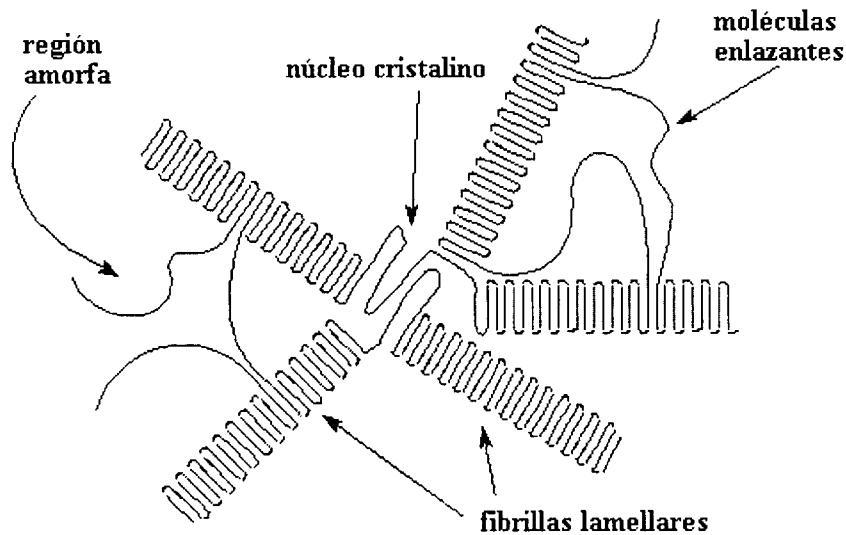


Figura 1.4: Esquema de un cristal tipo esferulita

propiedades, tales como bajo coeficiente de fricción al rozar contra una superficie metálica, excelente resistencia al desgaste y dureza. Debido a estas características el UHMWPE ha sido elegido como el material para las prótesis de cadera y rodilla utilizándolo durante más de 30 años. Sin embargo la vida de este componente se ve comprometida por la generación de pequeñas partículas originadas por el desgaste. En efecto, el daño que se hace en el polímero por el uso normal de la prótesis genera partículas submicrométricas de polietileno, el tamaño de estas partículas las hacen no biocompatibles. Las células macrófagas identifican a estas partículas como un cuerpo extraño y las absorben, pero no pueden digerirlas. Esto provoca una respuesta adversa del sistema inmunológico, que se ve reflejada en una inflamación del área denominada osteólisis o reabsorción ósea. La pérdida de la densidad del hueso provoca entonces el fracaso de la prótesis, ya que el hueso no puede sostenerla.

Otros polímeros fueron probados como por ejemplo el politetrafluoretileno (FLUON) y el poliacetato (DELFIN). En el primero de ellos las fallas ocurrían generalmente antes de los dos años de colocada la prótesis, mientras que en el DELFIN ocurrían a los cinco años. Ambos materiales tuvieron poca aceptación pues presentaron mayor cantidad de fallas debido al uso que las que se producían en el UHMWPE.

El impacto que provoca la falla del implante es muy importante: dolor, nueva cirugía del paciente para reemplazar la prótesis, y consiguiente rehabilitación, todos inconvenientes que son muy costosos y es por esto que se decidió que antes de probar un nuevo polímero se seguiría usando el UHMWPE y se trataría de modificarlo para que tuviera aún mejor performance.

1.4. Mecanismos de daño

Como ya se comentó anteriormente el uso normal de la prótesis puede provocar daños en el polímero. Hay tres mecanismos de daño que afectan al mismo:

- Desgaste: daño, abrasión-adhesión.
- Fatiga: iniciación de fisuras y propagación.
- Delaminación: combinación de desgaste y fatiga.

El mecanismo dominante depende de cada tipo de prótesis y de la conformidad entre sus partes. Las prótesis de cadera tienen un alto grado de conformidad entre el tallo metálico y el acetábulo polimérico. Esto hace que el mecanismo de daño dominante sea el de desgaste [4] mientras que en las prótesis de rodilla el grado de conformidad es muy bajo y por lo tanto los mecanismos que dominan son el de fatiga y delaminación.

1.5. Manufactura

Algunas empresas modificaron el proceso de fabricación del UHMWPE con el propósito de mejorar sus propiedades desarrollando dos materiales modificados: Poly two y Hylamer. El primero estaba reforzado con fibras de carbono para aumentar su resistencia al creep y el módulo tensil [5]. Sin embargo éste no tenía ninguna mejora en cuanto al desgaste y presentaba menor resistencia a la propagación de grietas en fatiga. Esto fue atribuido a la poca adhesión entre el UHMWPE y las fibras de carbono. Hylamer es un UHMWPE convencional procesado

a alta temperatura y presión (ocho veces mas que el proceso típico de compresión y moldeo). Esto eleva el nivel de cristalinidad y la densidad pues hay un incremento en el tamaño de las lamellas (entre 200 y 500 nm) [6] comparado con el tamaño del UHMWPE convencional de 50 nm. Este material posee módulo tensil y resistencia a la propagación de grietas más altos. Los estudios de laboratorio no mostraron diferencias entre el desgaste del Hylamer y el UHMWPE convencional, pero en la prueba en pacientes Hylamer mostró desventajas con respecto al otro.

1.6. Esterilización

Normalmente los diferentes componentes de las prótesis, luego de su fabricación, son esterilizados antes de ser colocados en el paciente. Hay tres formas de esterilización:

1. Alta temperatura: Se realiza con vapor o con una autoclave. No se puede instrumentar en el UHMWPE debido a su bajo punto de fusión (135 °C).
2. Gases: Puede ser con óxido de etileno gaseoso o gas por plasma. Los mismos casi no provocan degradación en las propiedades mecánicas del UHMWPE, pero el proceso requiere mucho tiempo por lo tanto resulta económicamente inviable.
3. Radiación ionizante: Este método consiste en irradiar las muestras con radiación gamma, (25 kGy) con una fuente de ^{60}Co . La esterilización puede realizarse en aire o en una atmósfera inerte. Se observó que la esterilización en aire provoca degradación de las propiedades mecánicas y estructurales del material, en cambio la irradiación en una atmósfera inerte puede mejorar la resistencia al desgaste [7, 8].

Esta aparente dicotomía es debida a las reacciones químicas inducidas por la irradiación. Mientras que al irradiar se producen, entre otras cosas, cortes de cadenas y entrecruzamiento de las mismas, la presencia de oxígeno puede producir corte de cadenas debido a fenómenos de oxidación. En cambio si se mantiene en una atmósfera inerte, se ve favorecido el entrecruzamiento. Así se obtiene un polímero más estable frente a la oxidación y a la degradación

dependiente del tiempo. Si bien este tipo de esterilización provoca, por el entrecruzamiento de cadenas, una mejora en la resistencia al desgaste, el incremento de entrecruzamientos genera a su vez un decrecimiento de la resistencia a la propagación de fisuras [9].

Referencias

- [1] J.S. Speed and H. Smith. Arthroplasty: a review of the past ten years. *Surg. Gynec. Obstet.* (1940); **70**: 224-30.
- [2] M.N. Smith-Petersen. Evolution of mould arthroplasty of the hip joint. *J. Bone Joint Br B* (1948); **30**: 59-75.
- [3] J. Charnley. J. Arthroplasty of the hip: a new operation. *Lancet* (1961); **I**: 129-32.
- [4] G. Lewis. Polyethylene wear in total hip and knee arthroplasties. *Journal of Biomedical Materials Research* (1997); **38**: 55-75.
- [5] S. Li and A. H. Burstein. Ultra-high molecular weight polyethylene. The material and its use in total joint implants. *Journal of Bone and Joint Surgery. American* (1994); **76**:1080-90.
- [6] S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans and A.A. Edidin. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty *Biomaterials* (1999); **20**:1659-88.
- [7] A.A. Edidin , L. Pruitt, L. Jewett, C. Crane, D. Roberts and S.M. Kurtz. Plasticity-induced damage layer is a precursor to wear in radiation-cross-linked UHMWPE acetabular components for total hip replacement. *Journal of arthroplasty* (1999);**14**: 616-27.
- [8] A. Wang, V. Polineni, A. Essner, D. Sun, D. Stark and J. Dumbleton, Paper presented al the 23 Annual meeting of the society for biomaterials, (1997) San Francisco.
- [9] D.A. Baker. Macro and Microscopic Evaluation of Fatigue in Medical Grade Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, PhD Thesis, Berkeley (2001).

Capítulo 2

TRIBOLOGÍA: conceptos y definiciones

2.1. Historia

Tribología es la ciencia y tecnología de las superficies en contacto que interactúan entre sí, al realizar un desplazamiento entre ellas. La palabra tribología tiene su origen en el término griego tribos, que significa frotamiento. Los temas que cubre este término incluyen el estudio de lubricantes, lubricación, fricción y desgaste. La interacción entre dos superficies es de gran importancia ya que juega un papel importante en los sistemas mecánicos. La tribología ha sido un tema central en los últimos cien años aunque no siempre haya sido reconocida [1].

Las primeras prácticas de fricción pueden encontrarse al frotarse las piedras para generar fuego, que tiene sus raíces en la prehistoria. Luego, una segunda práctica que muestra un entendimiento del fenómeno de la fricción, es la utilización de lubricantes, desde hace más de 4000 años, para disminuir el trabajo requerido para transportar objetos pesados. El uso de grasas, aceite y barro como lubricantes era normalmente utilizado 2400 años antes de Cristo.

2.2. Conceptos de desgaste [2]

La mayoría de las superficies reales poseen imperfecciones: ondulaciones, relieves, debido a esto se dice que la superficie presenta una rugosidad en diferentes escalas (Fig. 2.1). Por lo tanto cuando dos superficies están en contacto, el área real de contacto no es el área total o área aparente de la superficie, sino que es un área mucho mas chica que ésta. En realidad el contacto inicial se da entre pequeñas porciones del material. Cuando se aplica una carga

se produce una deformación plástica local originando una nueva superficie de contacto mayor que la inicial. Si la carga permanece aplicada durante un cierto tiempo, el área de contacto aumentará con el tiempo, y esto se refleja en un incremento de la fricción estática [3].

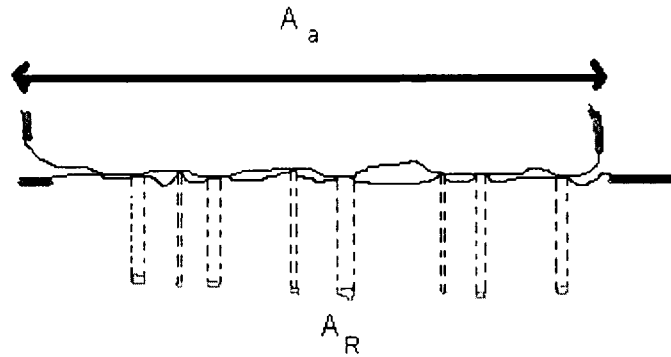


Figura 2.1: A_a : área aparente, A_R área real de contacto

Se considera que un objeto ha sufrido desgaste cuando se observa algún cambio en sus dimensiones luego de un cierto uso. Al igual que la corrosión y la fractura podemos considerar que el desgaste es una forma de deterioro de los materiales [4].

Podemos definir el desgaste como:

- La remoción del material de la superficie debido a una acción mecánica
- Daño producido en una superficie sólida, generalmente involucrando pérdida progresiva del material, debido al movimiento relativo entre dos superficies en contacto [5].

La resistencia al desgaste está directamente relacionada con el tiempo de vida útil de los elementos de las maquinarias, y es importante cuando se desea mejorar su desempeño.

Se puede definir un sistema tribológico (Fig 2.2) como el conjunto de dos materiales que interactúan entre sí por frotamiento, un tercer cuerpo que se ubica entre ellos y finalmente al medio ambiente que rodea a dichos cuerpos.

Entre las variables a tener en cuenta podemos mencionar: la velocidad de deslizamiento de un cuerpo sobre el otro, la carga normal aplicada, la dureza de los materiales, temperatura

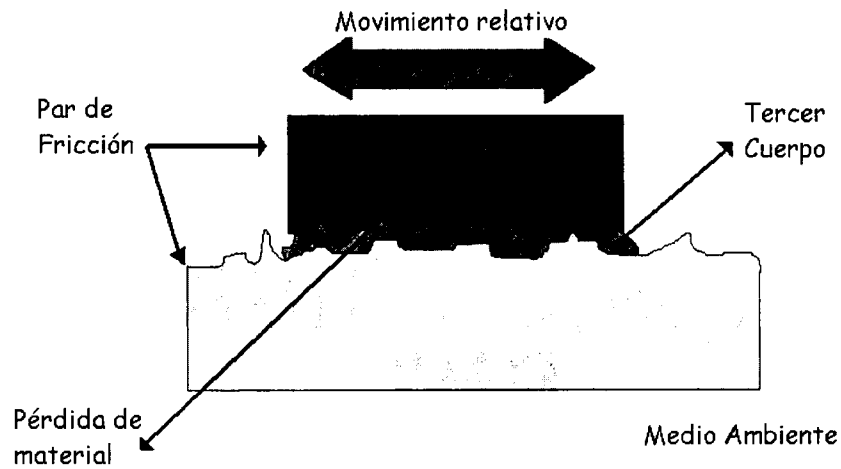


Figura 2.2: Esquema de un sistema tribológico: partes que lo componen

y humedad ambiente, condiciones de lubricación, tipos de gases presentes en el medio, etc. Los valores de estos parámetros determinan las condiciones experimentales de cada ensayo. En resumen, el desgaste:

- Implica pérdida progresiva del material.
- Involucra las superficies de los cuerpos en contacto.
- Necesita un movimiento relativo entre las superficies.
- Se ve afectado por el medio ambiente.

2.3. Modos de desgaste

El desgaste puede describirse según sus características más relevantes. Los modos de desgaste establecidos actualmente son [4]:

- Desgaste por abrasión
- Desgaste por adhesión
- Desgaste oxidativo

- Desgaste por fatiga de contacto

- Otros mecanismos de desgaste (fretting, erosión)

2.3.1. Desgaste por abrasión

Este tipo de desgaste predomina cuando se desliza una superficie dura y rugosa sobre otra superficie más blanda, o bien cuando una superficie blanda que contiene partículas duras se desliza sobre otra superficie blanda. Ambos casos se denominan abrasión de dos cuerpos, ver figura 2.3 a y b. Otro caso es, en el que existe un material duro que se mueve libremente entre superficies que al menos una de ellas es más blanda que las partículas sueltas, este caso se denomina abrasión por un tercer cuerpo (Fig 2.3 c). En este tipo de desgaste hay una diferencia de dureza entre los dos cuerpos y las protuberancias presentan un ángulo de ataque apropiado para producir el fenómeno de corte a escala microscópica [6, 7]. La superficie de desgaste presenta surcos paralelos, siguiendo la dirección del movimiento de las partículas o las protuberancias más duras según el caso.

Fenomenológicamente se ha establecido que la tasa de desgaste es directamente proporcional a la carga aplicada y a la distancia deslizada e inversamente proporcional a la dureza del material. Se han propuesto diversos modelos para explicar estas observaciones empíricas. Uno de ellos, el más simple, considera una aspereza dura con forma de cono invertido, cuya directriz forma un ángulo con la base. Esta aspereza abrasiona al material blando y el producto de la sección de la aspereza por la distancia deslizada es igual al volumen del material removido, se puede ver un esquema en la figura 2.4. Este modelo es adecuado para muchos casos reales, aunque en ciertas condiciones son necesarios modelos más complejos, como el de micromecanismos de abrasión propuesto por Kato et al. [8, 9]. En este modelo se distinguen tres mecanismos diferentes para modificar la superficie plana de un material cuando es sometido a un proceso de abrasión por una punta dura:

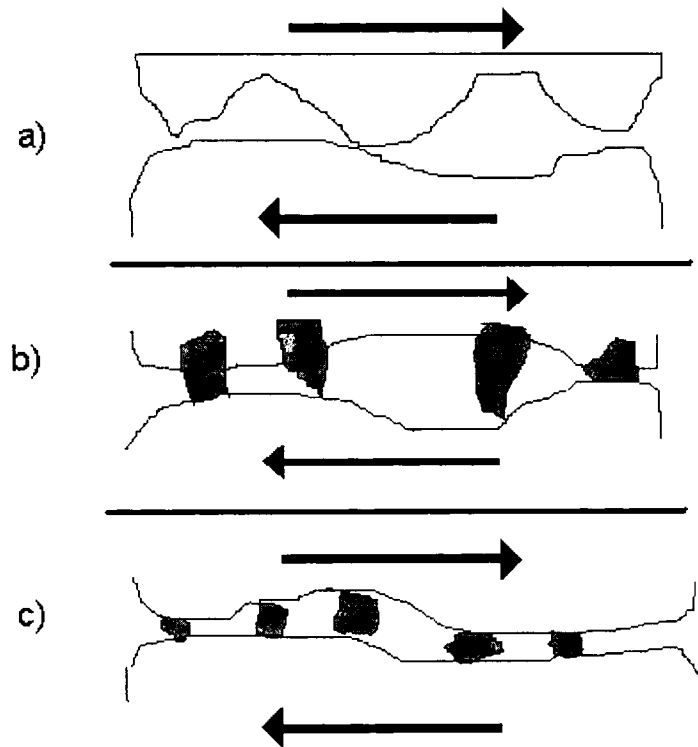


Figura 2.3: Diferentes tipos de abrasión a- y b- abrasión de dos cuerpos, c- abrasión por un tercer cuerpo.

1. Corte (cutting), que produce remoción del material en forma de viruta que se separa de la punta que abrasiona. Es el que produce la mayor remoción.
2. Cuña (wedge), que remueve material de la superficie acumulándolo en el frente de la punta que abrasiona. Remueve menos material.
3. Surcado (ploughing), que desplaza material hacia los costados y debajo del surco, sin provocar desprendimiento del mismo. Prácticamente no elimina material de la superficie.

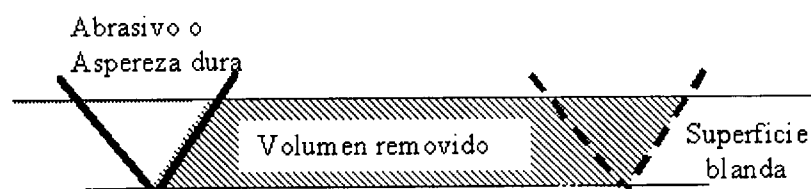


Figura 2.4: Modelo simple para explicar el desgaste por abrasión.

Los tres mecanismos producen surcos de abrasión, pero como fueron propuestos en la observación de abrasión provocada en la primer pasada, no pueden extrapolarse fácilmente a casos de múltiples pasadas.

2.3.2. Desgaste por adhesión

En este modo de desgaste el mecanismo principal es la adhesión entre los materiales puestos en contacto. La adhesión está presente en muchas situaciones, dependiendo de la solubilidad mutua de los materiales en contacto, pero es más importante en casos donde las superficies que deslizan no son muy rugosas y la diferencia entre la dureza de ambos es muy pequeña. El fenómeno de adhesión provoca una transferencia de material de una superficie a otra. En general cuando se tienen dos materiales de dureza diferente la transferencia suele ser del material más débil al más resistente, aunque también puede haber transferencia en sentido inverso [4].

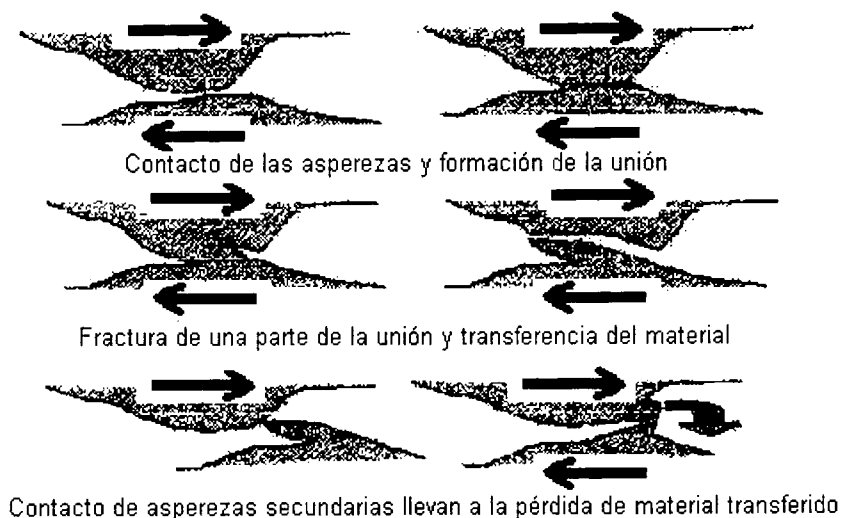


Figura 2.5: Esquema explicativo del desgaste adhesivo

En la figura 2.5 se esquematiza las etapas propuestas para el desgaste adhesivo, en primer lugar es necesario que las asperezas de ambas superficies se pongan en contacto y se suelden, luego alguna de las asperezas se fractura, por un lugar diferente a la unión formada, dejando una porción de material sobre la otra aspereza. Este mecanismo se repite entre las diferentes asperezas, dando lugar a transferencia de material en ambos sentidos. Experimentalmente se

encontró que el volumen del material desgastado está directamente relacionado a la distancia deslizada y la carga aplicada, y es inversamente proporcional a la dureza del material. Una de las teorías más aceptadas que describe el desgaste por adhesión supone que los materiales de baja solubilidad mutua no se adhieren, lo cual disminuye el desgaste. Archard [10] propuso un modelo en el cual asume que por cada dos asperezas en contacto hay una cierta probabilidad, k , de que se unan por efecto de la adhesión.

2.3.3. Desgaste oxidativo

Se habla de desgaste oxidativo cuando el desgaste es promovido por la oxidación de los materiales de las superficies deslizantes. Se han propuesto dos mecanismos para explicarlo, en el caso particular del acero:

1. En ciertas condiciones a altas velocidades de deslizamiento, los puntos de contacto entre las partes, alcanzan altas temperaturas (flash temperatura) promoviendo la oxidación del material en la superficie. Este material oxidado es desprendido en forma de laminillas delgadas. A este tipo de comportamiento se lo denomina desgaste por oxidación moderada.
2. A mayores velocidades de deslizamiento, la película de óxido es más gruesa, provocando que la temperatura de flash sea aún mayor que en el caso anterior. Se produce deformación plástica e incluso fusión local del óxido. Esta condición se denomina desgaste por oxidación severa y puede presentar tasas de desgaste menores que el desgaste por oxidación moderada.

En otros materiales, el proceso de oxidación puede tener un efecto nocivo o beneficioso dependiendo de la dureza relativa con el material sin oxidar. Los óxidos que son por lo menos tres veces más duros que su metal en estado puro, presentarán abrasión sobre el mismo, aumentando así el daño por abrasión. Si los óxidos formados son blandos entonces brindan un

efecto lubricante al sistema, por lo cual la tasa de desgaste es menor.

2.4. Otros modos de Desgaste

Los mecanismos descritos anteriormente son los más estudiados y verificados, sin embargo otros mecanismos han sido propuestos, alguno de los cuales no se pueden aislar completamente y por lo tanto son más difíciles de estudiar.

2.4.1. Desgaste por fatiga de contacto

Se da en los casos donde una de las superficies que sufren desgaste está sometida a un proceso cíclico de cargas y descargas. La propagación por fatiga de fisuras subsuperficiales hace que se desprendan fragmentos de material. Estas fisuras pueden originarse en la superficie, en discontinuidades o en el interior del material en la región subsuperficial. Por ejemplo, se produce la nucleación de fisuras a cierta distancia debajo de la superficie debido a que allí se manifiestan las mayores tensiones sometiendo a compresión al material ubicado delante de las asperezas de contacto y tracción al material ubicado detrás [4, 11].

2.4.2. Desgaste promovido por corrosión

Cuando las partes involucradas en el desgaste se encuentran en un medio corrosivo suele aumentar la tasa de desgaste, debido al cambio o transformaciones del material ubicado en la superficie. En ausencia de deslizamiento los productos de la corrosión permanecerían sobre la superficie.

2.4.3. Desgaste por fretting

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

2.4.4. Desgaste por fusión

Puede darse bajo condiciones muy severas de temperatura, velocidades o cargas, o en condiciones menos agresivas si se combinan dos o más de estos factores. Se produce por la fusión del material situado en la zona de contacto [12]. La presencia de metal líquido produce un efecto de lubricación que reduce notablemente el coeficiente de fricción, de todos modos la tasa de desgaste es extremadamente alta. Se puede producir un atascamiento cuando se produce una soldadura entre las partes en contacto, que puede ser en estado sólido o involucrando la fusión local de asperezas, de tal manera que produce la detención repentina del sistema en movimiento.

2.4.5. Desgaste por erosión

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

2.5. Métodos experimentales de medición de desgaste

2.5.1. Máquinas de ensayo

Para realizar ensayos de desgaste en laboratorio se han desarrollado diversas máquinas. En un principio las mismas se hicieron con una configuración geométrica similar a la del funcionamiento real de las piezas a estudiar. Con el tiempo solo algunas de estas configuraciones se transformaron en estándares generales para los ensayos de desgaste. Actualmente se emplean alrededor de una docena de configuraciones distintas, de las cuales se destacan tres:

- Block on Ring

- Pin on Disk

- Pin on Ring

En la figura 2.6 se esquematiza el funcionamiento de cada una de ellas.

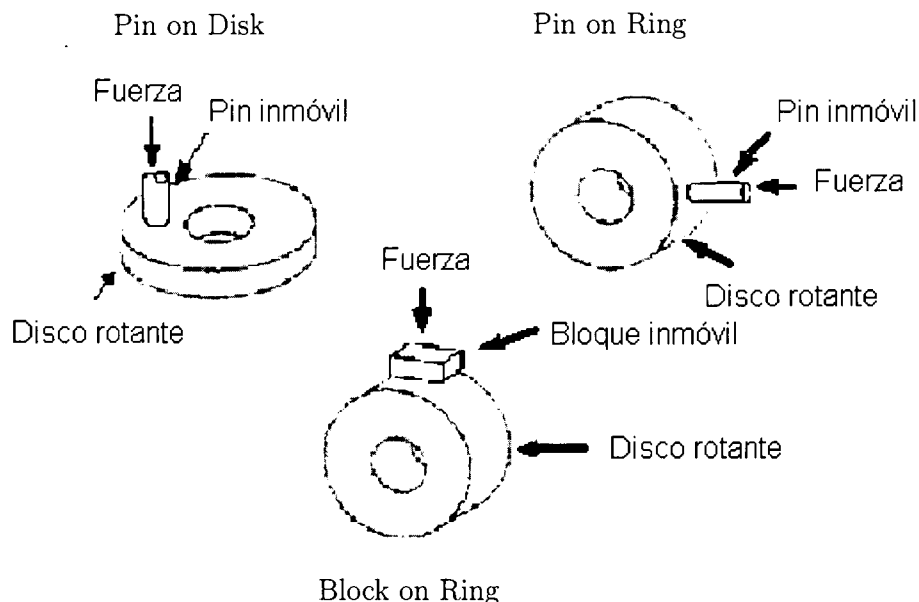


Figura 2.6: Esquema de las distintas máquinas de desgaste

Gran parte de los ensayos de desgaste por deslizamiento no lubricado, se realizan con las dos primeras configuraciones. Los valores de desgaste, o tasa de desgaste, obtenidos con este tipo de máquinas no pueden ser comparados entre sí directamente sin una verificación rigurosa y similares condiciones de ensayo. Esto hace que no se puedan comparar datos de la literatura tomados de diferentes autores, inclusive cuando se trate de configuraciones similares, debido a que cambian las dimensiones de las partes en contacto. Sin embargo, estos ensayos tienen valor como medida relativa entre diferentes muestras ya que es extremadamente complejo simular el desgaste.

2.5.2. Métodos de cuantificación

Desde un principio se midió el desgaste en función de la cantidad de material perdido luego de someterlo a ciertas condiciones de funcionamiento o ensayo. Pero también es posible utilizar cualquier método que permita cuantificar la pérdida de material en una muestra, ya sea a través de pesadas o estimando la disminución de masa realizando medidas de longitud. Cantidad, esta

última, frecuentemente expresada en unidades de volumen como se explica más adelante.

Medidas por pesadas: en este caso se utilizan balanzas analíticas con apreciación de 10^{-4} g o aún menor. Es un método relativamente simple, pero es necesario tener gran cuidado al desmontar las piezas porque se pueden contaminar al manipularlas. Suelen dar resultados erróneos cuando se presenta transferencia de material, si se tiene material adherido en forma de reborde o rebaba, y si la muestra es hidrofóbica.

Medidas de longitud: se mide el tamaño de la depresión o escara a través de micrómetros, o por medios ópticos. Puede presentar inconvenientes si los bordes son muy irregulares. De todas formas se obtiene una mejor medición de la pérdida de material, ya que es posible distinguir entre el material extraído de la superficie y el que fue desplazado sin desprenderse de la pieza. Las medidas de desgaste realizadas con cualquiera de las formas mencionadas, tienen una dispersión elevada, dependiendo fuertemente de las condiciones de funcionamiento o del ensayo, el tipo de equipo utilizado, y del control de los factores condicionantes durante el proceso de desgaste. Por lo tanto, se aceptan valores de tolerancia más altos que los habituales para este tipo de medida. Las normas ASTM consideran aceptables valores con un coeficiente de variación del orden del 15 % en mediciones de la longitud [13].

Ecuación de desgaste de Archard: a partir del modelo simple de interferencia de asperezas Archard [10] propuso la siguiente ecuación de desgaste:

$$W = k \frac{L N}{H}$$

donde W es el volumen de material desgastado, N es la carga aplicada sobre el par interactuante, L es la distancia total recorrida y H es la dureza del material.

El desgaste total se define como la cantidad de material desgastado, expresada en unidades de masa, variación de longitud o de volumen. La tasa de desgaste se establece como el cociente entre el desgaste total y la distancia recorrida por deslizamiento entre las piezas, se expresa en unidades de masa/longitud, longitud (acortamiento)/longitud, volumen/longitud.

El factor de desgaste expresa el volumen de material perdido, dividido la distancia total deslizada y dividido por la carga aplicada, generalmente se expresa en $\text{mm}^3/(\text{N m})$.

2.6. Métodos de caracterización del desgaste

Las técnicas utilizadas para caracterizar el desgaste se pueden agrupar en dos tipos de análisis [14]:

Análisis in situ, realizado durante el ensayo, da información del aspecto dinámico del proceso. Permite seguir la evolución de alguna característica, tales como: cambios morfológicos de la superficie, reacciones químicas o transformaciones de fase. En los equipos convencionales de ensayos se puede medir: temperatura, desplazamientos y fuerza ejercida (la cual permite determinar la fuerza de fricción).

Análisis post ensayo, se utiliza para medir resistencia de desgaste y para caracterización de mecanismos. Como se realiza después de terminado el ensayo no requiere que el equipamiento esté montado en la máquina de desgaste. Del análisis se obtiene información relevante para ser utilizada en la caracterización del proceso de desgaste y compararla con otras situaciones. Suelen realizarse los siguientes análisis: medidas de pérdidas de peso y/o variación de longitud para cuantificar el desgaste, estudio de la morfología de la superficie sometida a desgaste, composición química de la misma y el estudio de los fragmentos producidos ("debris"). Para ello se utilizan diversas técnicas como ser: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microsonda electrónica, Microscopía óptica, Mossbauer, XPS, Ramman, etc.

2.7. Variables del desgaste por fricción

No sólo la naturaleza del par interactuante va a determinar el comportamiento del sistema frente al desgaste, existen también otros factores a tener en cuenta. Las variables tribológicas que se consideran como parámetros del ensayo son:

1. carga aplicada
2. velocidad de deslizamiento
3. distancia total deslizada
4. temperatura
5. rugosidad de las superficies
6. condiciones de lubricación
7. humedad relativa ambiente
8. naturaleza de los gases presentes

Todos estos factores influyen en la tasa de desgaste de los materiales. Todas estas variables deben ser controladas o registradas durante el proceso de desgaste para realizar un análisis lo más preciso posible.

2.8. Coeficiente de fricción [15]

El coeficiente de fricción es un número adimensional que ha sido estudiado por muchos filósofos, científicos e ingenieros, como Da Vinci, Amontons y Coulomb [1]. En trabajos antiguos, con máquinas simples y tribómetros a escala macroscópica, se observaba que la proporcionalidad de la fuerza opuesta al movimiento relativo a la fuerza que mantenía dos cuerpos juntos parecía ser una constante bajo algunas condiciones. Se podrían enumerar las leyes que enunció en ese entonces Amontons:

Ley 1: La fuerza de fricción es directamente proporcional a la carga aplicada.

Ley 2: La fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto.

Podemos distinguir entre dos coeficiente de fricción, uno, el estático, representa la fuerza de fricción que se opone a comenzar un movimiento relativo y el otro, dinámico, el que se opone a que continúe el movimiento relativo entre dos objetos [5].

En general se tiene una impresión errónea de que la mayoría de los problemas de fricción pueden reducirse a una simple tabla. Pero esto no es cierto, ya que los problemas reales a los que nos enfrentamos en una máquina o en un proceso industrial dependen fuertemente del sistema en particular y por lo tanto es necesario medirlo y analizarlo con cuidado para llegar a conocerlo con precisión.

Las fuerzas que se oponen al deslizamiento se producen en las regiones cercanas a la superficie. Los factores que influyen en el comportamiento de la fricción son muchos, entre ellos podemos enumerar: forma y rugosidad de la superficie, propiedades del fluido utilizado como lubricante, movimiento relativo, carga aplicada, temperatura, etc. Para analizar correctamente la fricción se debe analizar cuidadosamente el sistema tribológico de interés y luego identificar correctamente cada una de las variables que intervienen. En los diferentes sistemas tribológicos, la energía asociada con el trabajo necesario para realizar un movimiento relativo entre los cuerpos, puede distribuirse en diferente forma. Parte de la energía se disipa en forma de calor, parte en la creación de una nueva superficie (desgaste) y parte en deformar los materiales. En un sistema bien lubricado, la fuerza de fricción es el resultado de la fuerza de corte con el film lubricado y el contorno entre ese film y una o ambas superficies de contacto. La primera ley de fricción es también válida para deslizamiento no lubricado para la mayoría de los metales, pero no siempre se cumple en el caso de los polímeros.

2.8.1. Métodos experimentales de medición de la fuerza de fricción

Para caracterizar el coeficiente de fricción se utilizan diversos instrumentos:

- a- basados en gravitación: estos han sido utilizados por mas de 500 años, Leonardo da Vinci los describe en sus notas.
- b- para medir la fuerza lineal directa: son utilizados en el "pin on disk", la fuerza de fricción es medida directamente con una celda de carga o sensores similares montados en línea

con el contacto.

- c- para medir el torque: en aquellas máquinas que tienen un contacto circular se puede medir el coeficiente de fricción a través del torque y las dimensiones de los componentes.
- d- Aparatos de enrollar alambre: utilizan las diferencias de tensión resultantes en los extremos de un trozo de material o un alambre enrollado en un cuerpo circular. No es muy confiable
- e- Decrecimiento de oscilaciones: involucra medidas de decrecimiento en la amplitud de un péndulo con una superficie sometida a la fricción.
- f- Indicaciones indirectas: son mediciones indirectas del sistema, como la corriente del motor o sus vibraciones.

La información de la fuerza de fricción que proveen estos instrumentos en realidad involucra a su vez la medición de varias fuerzas, como ser la fuerza requerida para cortar el medio interfacial, la necesaria para deformar asperezas y formar uniones adhesivas, la fuerza para cortar aglomerados de debris producido por el desgaste, etc. La fuerza de fricción que involucra la abrasión entre dos objetos tiene mayor coeficiente pues las pequeñas asperezas en una de las superficies se pueden incrustar en la otra incrementando la fricción, mientras que la fricción en un deslizamiento suave tiende a ser menor a pesar de que se produce adhesión. Esto sucede en superficies no lubricadas.

En relación con el desgaste podemos decir que dos materiales que exhiben el mismo coeficiente de fricción pueden tener distinta tasa de desgaste ya que la energía es disipada en distinta forma. Además la relación entre la fricción y el desgaste puede variar con el tiempo. Durante el desgaste se produce un fenómeno de acomodación de asperezas, denominado running-in, luego del cual se alcanza el coeficiente de fricción del estado estacionario. Coincidente con este estado del coeficiente de fricción suele encontrarse una tasa de desgaste estacionaria inferior a la inicial.

2.9. Desgaste en materiales poliméricos y poliméricos irradiados

En este trabajo se estudió el desgaste en un material polimérico. A continuación se describen las principales características de desgaste en polímeros. El mecanismo dominante para los polímeros en general es el de desgaste adhesivo [16]. Durante el running-in la primera capa nanométrica del polímero es transferida a la contraparte generando bajos coeficientes de fricción debido al contacto del polímero contra sí mismo. Las características de esta transferencia se deben al ablandamiento del polímero por efecto de la carga normal, y su adhesión a la contraparte por el establecimiento de fuerzas de enlace como las fuerzas de Van der Waals, electrostáticas y/o de puente de hidrógeno [17]. Este tipo de desgaste ocurre tanto en el desgaste de polímero contra polímero como en polímero contra metal.

Otro tipo de desgaste es el desgaste abrasivo. El mismo ocurre cuando una superficie rugosa y dura roza contra un material relativamente blando, raspando y cortando parte del material creando pequeños fragmentos o "debris". En una primera etapa se puede considerar que es una abrasión de dos cuerpos y luego cuando las partículas se desprenden se transforma en una abrasión de tres cuerpos.

Cuando el polímero es implantado o irradiado, el mecanismo de desgaste va cambiando dependiendo de las características de la irradiación (energía, fluencia, etc.), pasando del desgaste abrasivo y adhesivo, a una situación en la cual no se observa desgaste y luego en la que se produce fatiga en la superficie. Estos cambios están relacionados con el endurecimiento de la superficie y las características fisicoquímicas de los polímeros. No todos los polímeros responden de la misma forma ante la misma característica de la radiación ionizante.

La fatiga en la superficie (desgaste interfacial) ocurre por el daño acumulado luego de varios ciclos de deslizamiento. Esto sucede generalmente en los polímeros irradiados con altas dosis, que presentan una superficie más dura comparada al resto del material que es más blando. En

ese caso se forman fisuras perpendiculares a la dirección de deslizamiento [18].

Se observa que los coeficientes de fricción para un polímero irradiado son mayores que en el virgen en el comienzo del deslizamiento, pero luego de una cierta cantidad de ciclos ambos tienden a converger a un mismo valor [19].

Referencias

- [1] D. Dowson. History of Tribology. New York: *Longman*; (1979).
- [2] M.R. Rosenberger. Estudio del desgaste de materiales compuestos de matriz de aluminio. Tesis de maestría. San Martín: *Instituto Sabato, Universidad de San Martín*: (2003).
- [3] B.N.J. Persson. Sliding Friction. *Surface Science Report*. (1999); **33**: 83-119.
- [4] E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials. 2^{da} Edición. New York: *John Wiley & Sons*; (1995) .
- [5] Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, ASTM G40-95 (1999) Annual Book of ASTM Standards, vol 03.02.
- [6] T.Kayaba, K. Kato and K. Hokkirigawa. Theoretical analysis of the plastic yielding of a hard asperity sliding on a soft flat surface. *Wear* (1983); **87**: 151-61.
- [7] T.Kayaba, K. Kato and K. Hokkirigawa. Experimental analysis of the yield criterion for a hard asperity sliding on a soft flat surface. *Wear* (1984); **96**: 255-65.
- [8] K. Kato. Micro-mechanisms of wear- wear modes. *Wear* (1992); **153**: 277-95.
- [9] T.Kayaba, K. Kato and K. Hokkirigawa. Analysis of the abrasive wear mechanism by successive observations of wear processes in a scanning electron microscope. *Wear* (1986); **110**: 419-30.
- [10] J.F. Archard. *J. Appl. Phys.* (1953); **24**: 981.
- [11] B. Bushman. Contact mechanics of rough surfaces in tribology multiple asperity contact. *Trib. Letters* (1998); **4**: 1-35.
- [12] S. C. Lim and M.F. Ashby. Wear- mechanism maps. *Acta metallurgical* (1987); **35**: 1-24.
- [13] Standard Test Methods for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block - on-Ring Wear Test, *ASTM G 77-99* (1999) Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03.02.
- [14] D.A. Rigney. Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials. *Wear* (2000); **245**: 1-9.
- [15] P.J. Blau. The significance and use of the friction coefficient. *Tribology International* (2001); **34**: 585-91.
- [16] G.R. Rao, E.H. Lee and L.K. Mansur. Structure and dose effects on improved wear properties of ion implanted polymers. *Wear* (1993); **162-164**: 739-47.
- [17] K.H. Zum. Microstructure and Wear of Materials. Netherlands: *Elsevier*, Tribology series 10; (1987).

-
- [18] W. Shi, H. Dong and T. Bell. Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering A* (2000); **291**: 27-36.
- [19] X. Dangsheng and Z.M. Jin. Tribological properties of ion implanted UHMWPE against Si3N4 under different lubrication conditions. *Surface Coating & Technology* (2004); **182**: 149-155.

Capítulo 3

IRRADIACIÓN: Conceptos y su aplicación en polímeros

3.1. Introducción

El estudio de los efectos producidos por la radiación, ya sea iones, electrones o rayos X y su interacción con los materiales es un campo en continua evolución, de gran interés y con importantes aplicaciones tecnológicas.

Entre las primeras aplicaciones de la radiación se encuentran los rayos X de baja energía para determinar la estructura de los materiales y con propósitos médicos. Con el desarrollo de fuentes de mayor energía y/o alto voltaje fue posible encarar la modificación de las propiedades de los materiales irradiados y su comercialización [1].

Los estudios durante la última década se han concentrado en los efectos de la radiación en los materiales poliméricos por su potencial aplicación a los desarrollos en microelectrónica.

3.2. Interacción de la radiación con la materia

Las radiaciones ya sean partículas cargadas o radiaciones electromagnéticas de alta energía se diferencian por su interacción con la materia. Las partículas cargadas al penetrar en un material pierden parte de su energía cuando interactúa con los electrones libres o ligados y otra parte en colisiones con los átomos. Mientras que la radiación electromagnética (rayos gama) interactúa en procesos únicos con átomos, electrones o núcleos de acuerdo con la energía del fotón incidente.

3.2.1. Interacción de los rayos gama y X con la materia

Los rayos gama y X, ambos radiación electromagnética, muestran una absorción exponencial y no tienen un rango definido como ocurre con las partículas cargadas. Cuando un haz de rayos gama incide sobre un absorbente delgado, cada fotón es removido del haz en un evento individual. Entre los eventos que pueden ocurrir encontramos: absorción, por el cual el fotón desaparece, o dispersión, donde el fotón es dispersado un cierto ángulo del haz incidente.

Existen tres procesos responsables de la absorción de los rayos gama:

1. *absorción fotoeléctrica*, para bajas energías ($50 \text{ keV} \leq E \leq 500 \text{ keV}$).
2. *dispersión Compton* con los electrones en el átomo, para energías intermedias ($50 \text{ keV} \leq E \leq 15 \text{ MeV}$).
3. *producción de pares electrón - positrón* como resultado de la interacción entre los rayos gama y el campo eléctrico del núcleo atómico, a energías muy altas ($E > 1.02 \text{ MeV}$).

El coeficiente total de absorción es la suma de los coeficientes de absorción de los tres procesos pues son procesos independientes:

$$\mu = \tau(\text{fotoeléctrico}) + \sigma(\text{Compton}) + \kappa(\text{pares}) \quad (3.1)$$

donde μ es llamado coeficiente de atenuación lineal. Este coeficiente depende de la energía del haz incidente y de la naturaleza del material absorbente [2]. La ley de atenuación para los rayos gama tiene la siguiente forma:

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-\mu/\rho)\rho t} \quad (3.2)$$

donde I_0 es la cantidad radiación sin el absorbente, I la cantidad que pasa el absorbente y ρt es el espesor del absorbente en unidades de masa.

3.2.2. Interacción de electrones con la materia

Los electrones, como toda partícula cargada, también pierden energía al penetrar en la materia realizando un camino muy sinuoso debido a que su masa es muy pequeña relativa a la masa atómica. Las grandes desviaciones que se producen son debidas a que interactúan mayormente con otros electrones ligados en el material. Por otro lado también pueden colisionar con los núcleos lo que hace que el electrón cambie bruscamente de dirección.

La pérdida de energía de esta partícula se debe a dos fenómenos: 1- por colisiones con los electrones y núcleos del material, 2- por emisión de radiación electromagnética (*bremstrahlung*). La pérdida por radiación electromagnética es más importante para energías del electrón muy altas (varios MeV) o para material absorbente con alto número atómico.

El concepto de rango no es posible definirlo en forma precisa, ya que la longitud total del camino recorrido por el electrón es mucho mayor que la distancia de penetración en la dirección del vector velocidad inicial y como emite cascadas de electrones secundarios se desconoce la historia particular del electrón incidente. Por otro lado la energía perdida al recorrer el material es mucho menor que la perdida por iones pesados, por lo tanto la penetración del electrón es cien veces mayor que para los iones.

El coeficiente de absorción se define como:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-nt} \quad (3.3)$$

donde I_0 es la cantidad de electrones sin el absorbente, I la cantidad que pasa el absorbente, t el espesor del absorbente en g/cm^2 .

3.2.3. Interacción de los iones con la materia [3]

Una partícula cargada moviéndose a través de la materia pierde energía interactuando con electrones ligados o libres y con núcleos atómicos. En ambos casos existe una interacción elástica o inelástica, lo cual da lugar a distintos tipos de colisiones. En las colisiones electrónicas

el ión cede una parte de su energía a los electrones libres o ligados del sólido, disipando esta energía recibida en choques secundarios o ionización secundaria. En las colisiones nucleares la interacción se realiza con los núcleos de la matriz, entregándole energía de translación a los átomos del medio.

El fenómeno observado depende de la masa del ión, su número atómico y su energía cinética como así también de la masa y número atómico de las partículas del blanco. El paso del ión a través de un sólido causa tres clases de fenómenos como puede verse en la figura 3.1 [4]:

1. *Efecto en el ión.* Un efecto importante es el de pérdida de energía del ión. El mismo presenta cambios en su estado de carga (ya sea por perder o ganar electrones con el medio) y cambios en su dirección original por la colisión con un átomo del material que atraviesa.
2. *Emisión de radiaciones.* Al pasar el ión por el sólido se producen radiaciones secundarias de muy baja energía que son difíciles de detectar.
3. *Efectos internos.* Son los procesos internos que ocurren en la muestra. No son directamente medibles y están asociados a la radiación secundaria.

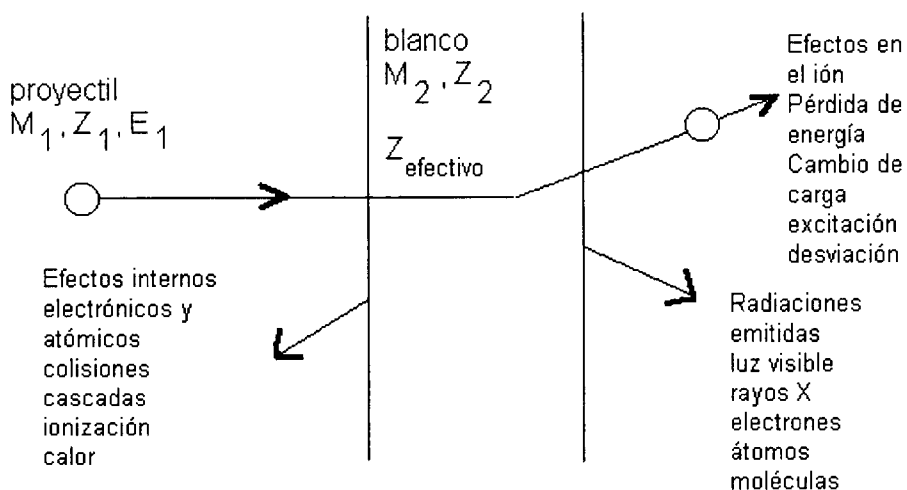


Figura 3.1: Efectos observados en la interacción de un ión con un sólido

Pérdida de energía de un ión al atravesar un material

La energía perdida por una partícula cargada por unidad de camino recorrido se define como el poder frenador (stopping power) y se representa con la función $S(E)$:

$$S(E) = -\frac{dE}{dx} \quad (3.4)$$

En su camino a través del sólido el ión pierde paulatinamente su energía y el poder frenador varía en diversos ordenes de magnitud, por eso su valor se representa generalmente en escala doble logarítmica. Como se puede observar (Fig. 3.2) presenta un máximo alrededor de 1 MeV/amu, denominado pico de Bragg. A mayores energías la función decrece como $1/E$, es el rango descrito por la teoría de Bethe Bloch (BB) [5] y para energías menores al pico de Bragg decrece aproximadamente como \sqrt{E} , en el rango descrito por la teoría de Lindhard-Scharff-Schiott (LSS) [6].

La teoría BB se aplica para altas energías y velocidades no relativistas, en forma más precisa cuando la velocidad del proyectil es $V_0 \gg \nu_0 Z_1^{2/3}$, donde $\nu_0 = 2,2 \times 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ es la velocidad de Bohr y Z_1 es el número atómico del ión incidente. Esta teoría es válida hasta que la velocidad se aproxima a $\nu_0 Z_1^{2/3}$ a menores velocidades se reduce paulatinamente la carga efectiva neutralizándose el ión y el poder frenador electrónico comienza a ser proporcional a la velocidad del ión incidente (LSS). Ambas teorías describen adecuadamente la conducta general del poder frenador teniendo en cuenta la dependencia con la energía y su magnitud.

La región de transición, alrededor del máximo del poder frenador solo se describe empíricamente. A muy bajas energías del ión, algunos keV, justo antes del final del camino del ión prevalece el poder frenador nuclear.

Como los fenómenos de colisiones nucleares y electrónicas se pueden considerar independientes entre sí, el poder frenador puede expresarse como la suma de los dos términos. Uno proveniente de las colisiones electrónicas y el otro de las nucleares:

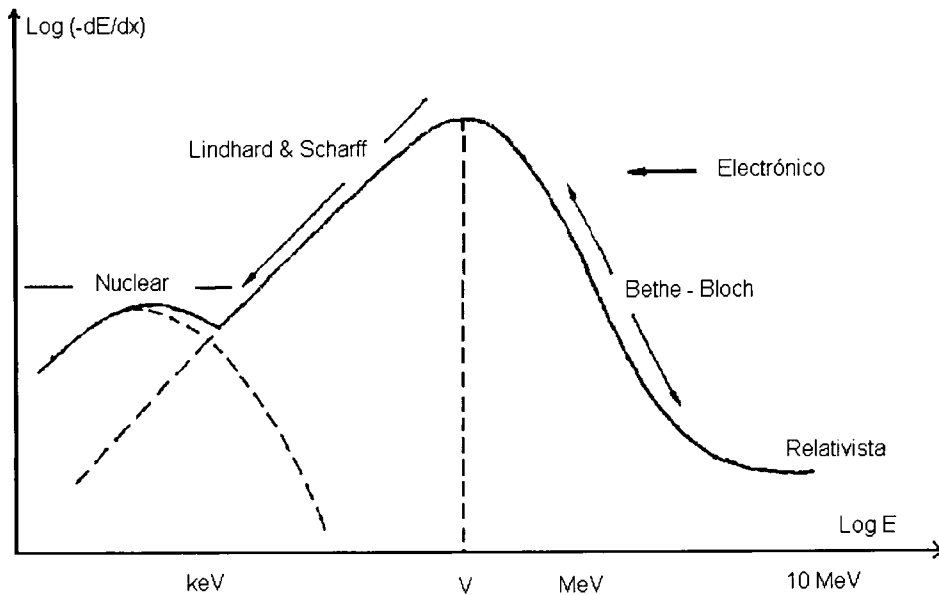


Figura 3.2: Gráfico doble logarítmico del poder frenador en función de la energía donde se muestran las distintas zonas correspondientes a distintos mecanismos.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx} \Big|_{nuclear} + \frac{dE}{dx} \Big|_{electrónico} \quad (3.5)$$

Poder frenador electrónico

Desde el punto de vista de la interacción con los electrones la pérdida de energía del ión en la materia se puede dividir en tres fases:

Energía transferida: Durante la primera fase la energía es transferida del ión a los electrones individuales del material. La energía perdida por el ión y el desvío producido pueden ser determinados a partir de las mediciones del ángulo y la energía antes y después de atravesar la muestra.

Cascadas de colisiones electrónicas: La segunda fase es la emisión de electrones (electrones delta) que transportan la energía perpendicularmente a la dirección del ión hasta una distancia de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ [7].

Cascadas de colisiones atómicas: Al final del recorrido se forman cascadas de colisiones atómicas producto de la repulsión coulombiana de los átomos entre sí que se encuentran en el

camino del proyectil. Este tipo de cascada tiene una dimensión mucho menor que la electrónica, y es de aproximadamente $0.01 \mu\text{m}$ [8].

Poder frenador nuclear

A medida que disminuye la energía del proyectil las nubes electrónicas que rodean los núcleos del blanco se hacen más difíciles de penetrar por el ión incidente. En un caso límite el proceso de impacto se puede representar por la colisión de dos esferas rígidas de masa comparable. Si se incrementa la energía, más de 0.1 MeV/amu , las nubes electrónicas de ambos átomos se interpenetran y se puede observar un fenómeno de tipo dispersión de Rutherford puro. Las colisiones nucleares permiten una transferencia directa de momento y energía del proyectil al átomo de la muestra.

Energía perdida por unidad de camino

Al penetrar el ión en la materia, interactúa con los electrones del sólido. Como la masa del ión es mucho más grande que la de los electrones, su dirección no se verá mayormente afectada pero sí sufrirá una pérdida de energía. Los electrones de la muestra emitidos (rayos delta) se desplazan perpendicularmente a la dirección del ión pudiendo recorrer varios micrones hasta perder totalmente su energía por ionización de otros átomos y calentamiento de la muestra [9].

Considerando una partícula de masa m_1 , número atómico z_1 y carga q_1 que se propaga en un medio absorbente con velocidad uniforme v_1 en forma rectilínea e interactúa en forma Coulombiana con un átomo del medio de masa m_2 , z_2 , inicialmente en reposo. Asumiendo que la muestra tiene una superficie S , un espesor Δx y que contiene N partículas por elemento de volumen, la probabilidad de que ocurra una colisión está dada por:

$$P_A = N S \Delta x \sigma_A$$

donde $\sigma_A = 2\pi p \Delta p$ es la sección diferencial de corte, y p (parámetro de impacto) la distancia normal de la trayectoria del proyectil al centro del núcleo atómico.

Por otro lado la energía cinética transferida (T) como función del parámetro de impacto se puede expresar como:

$$T = 2 \frac{q_1^2 q_2^2}{m_2 v^2} \frac{1}{p^2 + (b/2)^2} \quad (3.6)$$

donde $b = \frac{q_1 q_2}{\frac{1}{2} m_0 v^2}$ y $m_0 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

La energía trasferida entre p y $p + dp$ se puede expresar como:

$$dT = T(p) \sigma_A = T(p) 2\pi p dp \quad (3.7)$$

Integrando sobre todas las partículas de la muestra contenidas en un blanco de espesor dx y un área unidad se obtiene la energía perdida por el proyectil en una distancia dx . Considerando que la masa del ión es mucho mayor que la de las partículas del blanco, la energía perdida a causa de las colisiones electrónicas $(dE)_e$ será:

$$(dE)_e = -N_e dx \int_0^{P_{max}} dT = -N_e dx \int_0^{P_{max}} T(p) 2\pi p dp \quad (3.8)$$

donde N_e es el número de electrones del blanco por unidad de volumen.

Para calcular la energía perdida a causa de colisiones electrónicas se divide la ecuación 3.8 por dx reemplazando T luego de un cambio de variable resulta:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = N_e dx \int_0^{P_{max}} T(p^2) 2\pi p dp = \pi N_e \int_0^{P_{max}} T(p^2) d(p^2) \quad (3.9)$$

sustituyendo en la ecuación 3.6 $[p^2 + (b/2)^2]$ por x y considerando que P_{max} es muy grande entonces obtenemos:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = \pi N z_2 \frac{2(z_1 e)^2 e^2}{m_e v^2} \int_{(b/2)^2}^{P_{max}^2} \frac{dx}{x} \quad (3.10)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = 4\pi \frac{(z_1)^2 e^4}{m_e v^2} N z_2 \ln\left(\frac{2P_{max}}{b}\right) \quad (3.11)$$

donde $b \approx \frac{2z_1e^2}{m_e v^2}$. Finalmente se obtiene la expresión del poder frenador electrónico según la teoría de Bohr [10] .

3.3. Irradiación de polímeros

3.3.1. Terminología de la radiación

En esta sección se definirán los parámetros más importantes referentes a la radiación. Como ser rango, dosis, fluencia, y tasa de radiación o rendimiento.

Rango de los iones

En su trayectoria dentro de un absorbente, la partícula cargada disminuye progresivamente su energía hasta llegar al reposo luego de atravesar cierto espesor. Se define como alcance, al espesor mínimo de absorbente que resulte suficiente para que la partícula pierda totalmente su energía en él. Este alcance está sujeto a una fluctuación estadística que hace que partículas con igual energía inicial tengan distinto alcance [11].

$$R = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3.12)$$

Flujo y Fluencia

El flujo (ϕ_p) es el número de partículas que inciden por unidad de superficie y por unidad de tiempo. Se expresa en $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$.

La fluencia es la integración del flujo en el tiempo, es decir la cantidad de partículas incidentes por unidad de superficie. Sus unidades son cm^{-2} .

Dosis

Dosis es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa, que en el sistema internacional se mide en Gray ($1\text{Gy} = 1\text{J/kg}$). La dosis depende evidentemente de la fluencia como también de manera en que el proyectil deposita su energía a lo largo de la trayectoria, es decir

de su poder frenador. La dosis y la fluencia se pueden relacionar mediante la siguiente ecuación:

$$D = 1,602 \times 10^{-13} \phi_p t \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (3.13)$$

La velocidad de deposición se expresa como la dosis por unidad de tiempo (Grays/s).

Tasa de radiación química

La tasa de radiación química (G) se expresa como el número de procesos iniciados por efecto de la radiación a nivel molecular que ocurren por cada 100 eV de energía absorbidos por el medio. En el sistema internacional las unidades son en mol. J⁻¹ y no es constante con la dosis. En un material polimérico, G representa el número de un cierto tipo de efectos que se producen en el polímero al irradiarse, (trans-vinileno, dieno, alquino, corte de cadenas o entrecruzamiento) cada 100 eV de energía depositada. Por ejemplo G(R •) es el número de radicales libres que se producen por cada 100 eV. En el caso de entrecruzamiento se la llama G(X) y para corte de cadena se indica como G(S).

3.3.2. Irradiación iónica

La radiación se puede dividir en dos grandes grupos [12].

1. Radiación de baja densidad de ionización (bajo LET, energía lineal transferida) tal como rayos X, gama y electrones rápidos.
2. Radiación de alta densidad de ionización (alto LET) producida por iones pesados de alta energía.

Estos dos grupos se diferencian además, por la dosis entregada y por la producción de distintos fenómenos físico químicos.

3.3.3. Baja densidad de ionización

Este tipo de radiación es la más utilizada en el campo de irradiación de polímeros. Las muestras irradiadas son de un gran espesor ya que el rango de las radiaciones utilizadas es de algunos centímetros para los rayos X y gama y de varios milímetros para electrones rápidos. La deposición de energía se produce en forma homogénea sobre todo el volumen de la muestra, esto hace posible definir exactamente la dosis absorbida por la misma.

Las reacciones químicas que se producen con este tipo de radiación han sido muy bien estudiadas sobre todo en cuanto a cambios físicos y químicos ya que algunas de estas transformaciones se utilizan en aplicaciones industriales.

Cambios químicos producidos

Los cambios químicos por efecto de la radiación dependen fuertemente del peso molecular del polímero. Se observó que la energía depositada necesaria para producir ionización primaria y excitación (20 - 30 eV) es mucho mayor que las energías de unión de muchas de las sustancias orgánicas simples (3 - 5 eV). Existen ciertas reglas que no están del todo bien establecidas pero sirven de guía. Por ejemplo en hidrocarburos lineales las uniones C-H se rompen más frecuentemente que las uniones C-C a pesar de la baja energía de unión de ambas. Además los cambios físico químicos dependen también del lugar en la molécula donde ocurre la interacción.

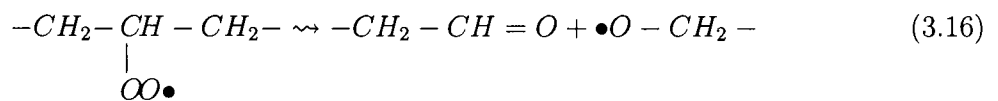
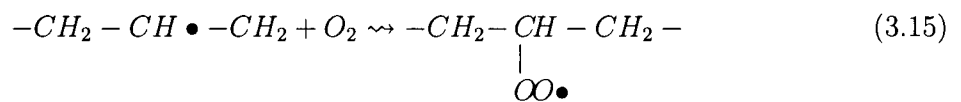
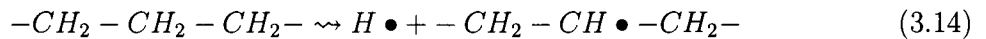
Los cambios químicos más comunes en moléculas orgánicas irradiadas son:

- evolución de gases, donde el hidrógeno es el más importante ya que es el más liviano.
- creación de doble uniones.
- corte de uniones C-C, formando compuestos de menor peso molecular.
- reacciones radical-radical formando moléculas de mayor tamaño.

Estos mismos procesos se observan en los polímeros. La evolución de gases y la presencia de

doble uniones ocurren en casi todos los polímeros. El corte de cadenas destruye el material ya que al cortar las macromoléculas reduce su peso molecular y por ende su resistencia mecánica. Por otro lado, la combinación de radicales que unen una cadena con otra, genera el fenómeno de entrecruzamiento que aumenta el peso molecular del material. Este entrecruzamiento eleva el punto de fusión del polímero y lo hace insoluble en los solventes que normalmente suelen atacarlo. Hay polímeros en los cuales la irradiación produce más cortes de cadena que entrecruzamiento y otros en los que ocurre lo contrario. Los polímeros en los cuales el mecanismo predominante es el corte de cadenas, son denominados como de revelado "positivo". Las zonas irradiadas se disuelven más rápidamente que las zonas no afectadas por la radiación. Mientras que los polímeros donde predomina el entrecruzamiento se denominan de revelado "negativo". En estos últimos las zonas irradiadas son menos solubles y son más resistentes al ataque químico del disolvente.

Al irradiar en una atmósfera inerte pueden ocurrir las siguientes reacciones:



donde el símbolo \bullet representa a un radical libre.

Los polímeros que tienden a realizar entrecruzamiento, si son irradiados en presencia de aire pueden producir cortes de cadena sin que se entrecrucen.

3.3.4. Alta densidad de ionización

Este es el campo de varios estudios específicos como ser la detección de partículas de alta energía (ya sea en el espacio o las producidas por un acelerador de partículas), la formación de agujeros micrométricos de tamaño controlado (membranas), microlitografía y otros.

El rango de esta radiación es muy pequeño. Los cambios químicos que ocurren en la trayectoria de la partícula por el material, tienen cierta dificultad para ser caracterizados a causa de la pequeña porción de material afectado. La energía depositada en cada trayectoria es característica del tipo de ión y su energía. El radio efectivo de la traza afectada no está claramente definido, por lo tanto no se puede hablar de una dosis absoluta depositada en términos de Grays sino de una dosis promedio. La dosis local real responsable de los cambios químicos es varios ordenes de magnitud más alta que la utilizada en las radiaciones convencionales.

Cambios químicos producidos

Como resultado de las colisiones atómicas y electrónicas cercanas al camino del ión se forma una nube de vacancias e intersticiales. En regiones más alejadas, la cascada formada por las colisiones electrónicas produce la excitación de átomos y moléculas produciendo reacciones químicas. La distribución local de energía se puede obtener aproximadamente realizando simulaciones computacionales [13]. Finalmente los defectos atómicos se reorganizan formando el **núcleo** de la traza, una zona altamente perturbada de un diámetro aproximado de $0.01 \mu\text{m}$ a lo largo del camino del ión. Esto involucra la difusión de muchas partículas generando una zona muy perturbada del sólido. Los defectos producidos por los electrones dan origen a sitios activos (radicales, etc.) hasta una distancia de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ denominada **penumbra o halo**, cuyo tamaño depende fuertemente del ión.

Entre los modelos semiempíricos que describen la zona del **Núcleo de la traza** podemos citar:

Explosión coulombiana Como resultado de la ionización primaria a lo largo de la trayectoria del ión se forma una nube de átomos despojados de la totalidad de sus electrones. Los electrones son emitidos a gran distancia. En los metales las nubes iónicas así formadas son neutralizadas inmediatamente después del paso del ión, sin embargo en los aisladores, los electrones no pueden neutralizar la nube debido a las trampas electrónicas. Esta nube iónica contiene una gran cantidad de energía electrostática almacenada que produce su expansión en forma explosiva y se transforma en la fuerza impulsora para generar la cascada de colisiones atómicas que disipa la energía contenida en la red.

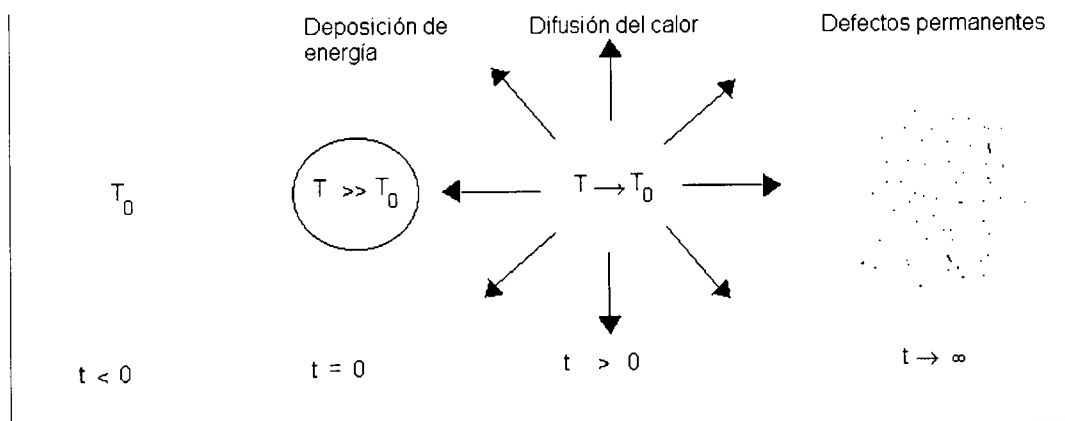


Figura 3.3: Pasos básicos del modelo de thermal spike

Modelo de pico térmico El modelo del pico térmico (thermal spike) propuesto por Vineyard en 1976 [14] reemplaza el complicado proceso de la cascada de colisión atómica suponiendo un crecimiento abrupto de la temperatura, miles de grados, en un cilindro infinitesimal alrededor de la trayectoria del ión en el tiempo $t=0$ (figura 3.3).

Después del paso del ión para un tiempo $t > 0$, la energía térmica induce la difusión fuera de la trayectoria del ión. El pico térmico crea defectos por activación térmica que permanecen como defectos congelados a lo largo de la trayectoria del ión debido a que la temperatura desciende bruscamente.

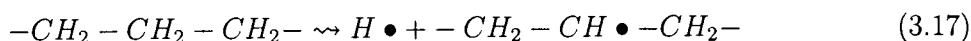
3.4. Cambios en el polietileno irradiado

El comportamiento del polietileno bajo la acción de la radiación ha sido muy estudiado durante décadas debido a sus muchas aplicaciones industriales. Su tasa de radiación química para el entrecruzamiento $G(X)$ es muy superior a la tasa de corte de cadenas $G(S)$.

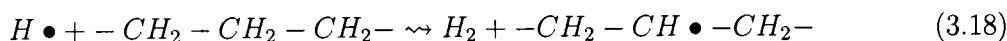
El entrecruzamiento producido por la radiación se utiliza para mejorar su resistencia al desgaste, la termofluencia, y la eficiencia como material aislante del calor. Comparado con otros plásticos es muy resistente a la radiación lo cual permite por ejemplo esterilizarlo [15].

3.4.1. Efecto de la radiación de electrones y gama en el polietileno

El estudio mediante espectroscopía infrarroja de efectos de la radiación en polímeros se encuentra muy desarrollado. Se encuentra que al irradiar el polietileno con este tipo de radiación, y en ausencia de oxígeno, se inicia la siguiente reacción [16]:



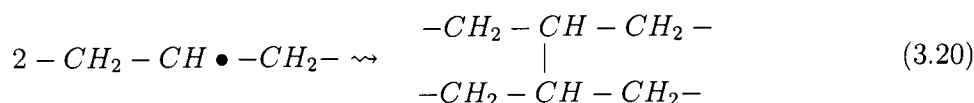
El átomo de hidrógeno generado en el proceso puede extraer un hidrógeno de una molécula vecina:



o de un grupo metileno cercano a la misma molécula:



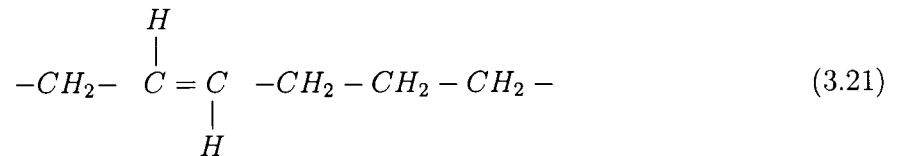
Los fragmentos poliméricos que se forman en 3.17 y 3.18 se combinan formando un entrecruzamiento:



En resumen se pueden producir algunas de las siguientes reacciones [17]:

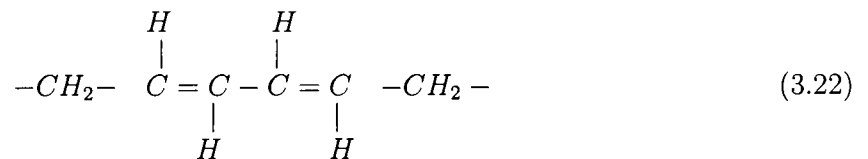
Entrecruzamiento, es el fenómeno que ocurre en el polietileno con $1 \leq G(X) \leq 1,7$. Se produce en la parte amorfa del polímero y al aumentar el entrecruzamiento se transforma progresivamente en un material insoluble. Para la radiación gama se obtiene un entrecruzamiento homogéneo.

Trans-vinileno El grupo trans-vinileno representa la formación de una unión doble en la cadena, también denominada insaturación.



El análisis de este grupo se realiza por medio de espectroscopía de infrarrojo en la cual la vibración de este característica es 966 cm^{-1} . Este grupo se crea a partir de la irradiación de las muestras llegando a un máximo con la dosis luego del cual comienza la destrucción.

Trans-trans-dieno estos son productos de la unión de dos dobles ligaduras en la cadena.



Este grupo se detecta con radiación infrarroja en el 986 cm^{-1} debido a las vibraciones de la deformación angular de las uniones. Para la formación de este grupo no es necesario que se hubiera formado antes una doble unión del grupo vinileno. Este grupo se destruye si la dosis de radiación es muy alta.

Emisión molecular además de la formación de estos grupos, la radiación también produce emisión de átomos o moléculas en la superficie ("sputtering"). El polietileno, en particular,

emite gas hidrógeno cuando se lo somete a radiación. Esta emisión de hidrógeno está directamente relacionada a la formación de entrecruzamientos y de insaturaciones.

3.4.2. Iones pesados de alta energía

Los iones interactúan principalmente con los átomos por procesos de colisiones inelásticas, que producen una ionización de los átomos y la excitación e ionización de los electrones ligados. Una de las características de la irradiación es la heterogeneidad de la distribución espacial en energía depositada. Esta energía se deposita en un pequeño volumen, con simetría de revolución a lo largo del camino del ión. Considerando, como en el caso anterior, ausencia de oxígeno se producen en el polietileno las siguientes reacciones:

Destrucción global del polímero es decir la destrucción de grupos metileno por la densidad de energía depositada y la amorfización de regiones cristalinas que se produce directamente en la traza del ión.

Creación de insaturaciones Al igual que con radiación gama se crean grupos transvinileno y trans-trans-dienos. La creación de estos está regida por un crecimiento continuo con la dosis. La concentración de saturación de estos grupos es mayor para los iones que para los electrones. La energía depositada por el ión tiene probabilidad de re-excitar una unión doble ya formada, esto podría llevar al entrecruzamiento, o a la formación de radicales libres.

Entre los efectos típicos de este tipo de radiación podemos encontrar:

Creación del grupo vinilo El análisis de este grupo con radiación infrarroja se realiza analizando dos picos intensos en 910 y 1641 cm^{-1} . Posee tasas de creación muy escasas y de destrucción muy grandes para irradiación con iones de alta energía. El vinilo se crea muy cerca del paso del ión y es una consecuencia de una doble ionización de un monómero, que conduce a la ruptura simultánea de una unión C–C y de una C–H llevando a la creación de una doble unión.

Creación de alquinos y alenos Por la irradiación con iones se pueden formar dos tipos de

alquinos, los mono sustituidos ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) y los di-sustituidos ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). Es muy difícil detectar las uniones triples en los espectros de infrarrojo, por lo tanto se analiza la unión $\text{C}-\text{H}$ que se sitúa en 3312 cm^{-1} . La velocidad de formación de este grupo es inferior a la de los vinilenos y trans-vinilenos y en consecuencia se forman en las proximidades de la traza iónica. El comportamiento de los grupos alenos ($-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$) es similar al de los alquinos. Estos grupos requieren una reorganización importante de la estructura molecular ya que necesitan que se produzca la ruptura de al menos cuatro uniones.

Referencias

- [1] A. Charlesby. Present and future developments in polymer radiation. *Nucl. Inst. and Meth. B* (1995); **105**: 217-24.
- [2] I. Kaplan, Nuclear Physics. 2da Edition. London: Addison - Wesley; (1964).
- [3] R. Spohr, Ion Tracks and Microtechnology, principles and applications. Braunschweig: Vieweg; (1990).
- [4] P. Armbruster and J.C. Jousset, *Radiation Effects and Defects in Solids*. (1989); **110**: 1.
- [5] S. P. Ahlen. Theoretical and experimental aspects of the energy loss of relativistic heavily ionizing particles. *Rev. Mod. Phys.* (1980); **52**: 121-73.
- [6] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiott. Range concepts and heavy ion ranges. *Mat. Fys. Medd. Dan.* (1963); **33**: 1.
- [7] J. Schou. Transport theory for kinetic emission of secondary electrons from solids. *Phys. Rev. B*. (1980); **22**: 2141-74.
- [8] J.P. Biersack and L.G. Haggmark. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nucl. Inst. Meth. B*. (1980); **174**: 257.
- [9] G. García Bermúdez and M. Alurralde. Análisis de superficie utilizando iones pesados. En: A. Somoza, A. López García Caracterización y estudio de materiales por técnicas nucleares. Tandil: Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Buenos Aires.; (1998) 9-48.
- [10] N. Bohr, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd.* **18** (1948).
- [11] H.E. Bosch, Elementos de física nuclear. Buenos Aires: CAESE; (1970).
- [12] A. Chapiro. General consideration of the radiation chemistry of polymers. *Nucl. Inst. and Meth. B* (1995); **105**: 5-7.
- [13] H.G. Paretzke. Radiation track structure theory. New York: John Wiley; (1986).
- [14] G.H. Vineyard. Thermal spikes and activated processes. *Radiation Effects* (1976); **29**: 245-248.
- [15] G. Ungar. Review Radiation effects in polyethylene and n-alkanes. *J. Mat. Sci.* (1981); **16**: 2635-56.

-
- [16] A. Chapiro. Chemical modifications in irradiated polymers. *Nucl. Inst. Meth. B* (1988); **32**: 111-14.
- [17] M. Melot, Matériaux organiques irradiés à très basse température et à différents pouvoirs d'arrêt: cas du polyéthylène et des molécules de cyclohexane isolées en matrice. Tesis doctoral. Caen: Universidad de Caen; 2002.

Capítulo 4

Irradiación de UHMWPE. Antecedentes

Cómo se adelantó en el Capítulo 1, el mayor problema en las prótesis de cadera es el desgaste del material polimérico y los inconvenientes que trae este desgaste en la vida útil de la prótesis, asociado con la fractura y los procesos de fatiga. Por esta razón en los últimos años se ha tratado de reducir este desgaste y los fenómenos que vienen aparejados con el mismo.

El uso del entrecruzamiento con el objeto de mejorar los componentes de las prótesis no es nuevo, ya en 1971 se utilizaron tazas de acetábulo poliméricas entrecruzadas [1]. Sin embargo un gran interés en el estudio del entrecruzamiento comenzó a fines de los noventa cuando se encontró que estas prótesis tratadas, habían durado más que cualquier otra (entre 14-18 años).

Existen en la literatura diferentes métodos para producir el entrecruzamiento del UHMWPE, entre los cuales podemos mencionar:

1. rayos gama, (radiación ionizante) [2, 3]
2. peróxidos (inducción química) [4]
3. compuestos de silano (inducción por injerto (grafting)) [5]
4. lupersol 130 (usado como agente de entrecruzamiento) [3, 6]
5. electrones, (radiación ionizante) [7, 8]
6. tratamiento con plasma [9]
7. implantación iónica [10, 11, 12, 13].

El entrecruzamiento en general hace que el polímero aumente su dureza y su resistencia al desgaste prolongando la duración del material en las prótesis.

Sin embargo se ha encontrado que la degradación en las propiedades mecánicas del UHMWPE se acelera drásticamente si el polímero es expuesto a una fuente de radiación ionizante en presencia de oxígeno. La radiación ionizante se ha utilizado para esterilizar los componentes de las prótesis durante mucho tiempo, desencadenando procesos dependientes del tiempo, como ser el envejecimiento, que es acompañado por corte de cadenas, pérdida del peso molecular, decremento de la cristalinidad, oxidación y un deterioro general de las propiedades mecánicas del material [14]. Por ejemplo los acetábulos utilizados que habían sido esterilizados con radiación gama en aire presentaban picado, delaminación, oxidación superficial y rotura por fatiga [15]. Por esa razón actualmente ya no se usa la esterilización por medio de gama en aire, pero si algunos de los otros métodos descritos en los puntos 2-5.

Comercialmente, se ofrece un tipo de UHMWPE entrecruzado, por medio de la aplicación de radiación gama con dosis entre 40 y 100 kGy. En una segunda etapa se realiza un tratamiento térmico, por debajo de la temperatura de fusión del material (135 °C), con el objeto de aniquilar los radicales libres inducidos y completar el entrecruzamiento previniendo así la oxidación [16].

El efecto del entrecruzamiento y posterior tratamiento térmico tiene diferentes efectos en la microestructura del material y sus propiedades mecánicas [17, 18]. Por un lado, estudios realizados en simuladores con este material muestra que el entrecruzamiento entre las cadenas moleculares del UHMWPE provoca una reducción drástica en el desgaste abrasivo y adhesivo [3, 4]. En estos trabajos se muestra que la tasa de desgaste decrece con la dosis de radiación y luego satura para dosis mayores a 150 kGy. Por el otro, este entrecruzamiento, también altera las propiedades estructurales del polímero, y a alta densidad induce una reducción en las propiedades mecánicas del material incluyendo la ductilidad, el módulo elástico, resistencia a la fractura, y propagación de fisuras [19].

Los investigadores trataron de encontrar un método alternativo para entrecruzar el polímero y reducir la pérdida de sus propiedades mecánicas. La irradiación con electrones [20] fue uno de ellos pues incrementa la resistencia al desgaste y reduce en menor grado las propiedades mecánicas del material. La penetración de los electrones depende fuertemente de la energía del proyectil y puede alcanzar varios centímetros.

La implantación iónica surge entonces como una alternativa. Esta produce alteraciones físico químicas, cambios en el mojado de la superficie, incremento de dureza y mayor resistencia al desgaste modificando el material hasta una profundidad de alrededor de $1 \mu\text{m}$ dependiendo de la energía. En los últimos cinco años gran parte de los trabajos en UHMWPE se han focalizado en determinar los parámetros de la implantación como ser: dosis y tipo de ión apropiado para aumentar la resistencia al desgaste y prolongar así la vida útil de la prótesis. Se utilizan diversos iones como ser H, He, C, O, N, Ar y Xe, con fluencias en el rango de 1×10^{14} hasta $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ determinando que la mejor fluencia para disminuir el desgaste es del orden de 10^{15} cm^{-2} [11, 12, 13]. Además en el rango de las fluencias analizadas se encuentra deshidrogenización y grafito [10] como sub-producto de la irradiación.

Por otro lado dejando de lado el método de entrecruzamiento existen numerosos estudios sobre los lubricantes y su efecto en el desgaste. Para ello se utilizan diversos lubricantes: agua desmineralizada, solución de albúmina, suero bovino, etc. Muchos de estos estudios comparan los distintos lubricantes con respecto al daño producido. El suero bovino es el más favorable para disminuir el desgaste en el material [21], pero el uso del mismo exige ciertas normas a cumplir: refrigeración, purificación, recambio del suero y temperatura de la solución. En caso de no tener las condiciones apropiadas el suero se degrada, al igual que sucede con la solución de albúmina, y comienzan a precipitar proteínas. Estas actúan como cuerpos extraños, que en cambio de optimizar la resistencia al desgaste, producen mayor tasa de desgaste por abrasión de un tercer cuerpo. [22].

Referencias

- [1] H.Oonishi, H. Igaki and Y. Takayama. Wear resistance of gamma-ray irradiated UHMWPE socket in total hip prostheses-wear test and long term clinical results. En: Transactions of the third World biomaterials congress;Abril 21-25, (1988); Kyoto, Japón. p.588.
- [2] T.A. du Plessis, C.J. Grobbelaar and F. Marais.The improvement of polyethylene prostheses through radiation crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.* (1977); **9**: 647-52.
- [3] H. McKellop, F.W. Shen, B. Lu, P. Campbell and R. Salovey. Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements. *J. Orthop. Res.* (1999); **17**: 157-67.
- [4] O.K. Muratoglu, C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, M. Jasty, W.H. Harris, R. Gul and F. McGarry. Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes. *Biomaterials* (1999); **20**: 1463-70.
- [5] J.R. Atkinson and R.Z. Cicek. Silane cross-linked polyethylene for prosthetic applications. *Biomaterials* (1983); **4**: 267-75.
- [6] F.W. Shen, H. McKellop and R. Salovey. Irradiation of chemically crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene. *J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys.* (1996); **34**: 1063-77.
- [7] H. McKellop and F.W. Shen. Surface gradient crosslinking to reduce wear of UHMW polyethylene acetabular cups. En: *Transactions of the 25 th annual meeting of the society for Biomaterials*, 28 abril- 2 Mayo (1999); Providence,USA. p. 326.
- [8] O.K. Muratoglu, C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, M. Jasty and W.H. Harris. A comparison of 5 different types of highly crosslinked Uhmwpes: physical properties and wear. En: *Transactions of the 25 th annual meeting of the society for Biomaterials*, 28 abril- 2 Mayo (1999); Providence,USA. p 212.
- [9] W. Shi, X.Y. Li and H. Dong. Improve wear resistance of ultra-high molecular weight polyethylene by plasma immersion ion implantation. *Wear* (2001); **250**: 544-52.
- [10] A. Valenza, A.M. Visco, L. Torrisi and N. Campo. Characterization of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation. *Polymer* (2004); **45**: 1707-15.
- [11] J. Chen, F. Zhu, H. Pan, J. Cao, D.Zhu, H. Xu, Q. Cai, J. Shen, L. Chen and Z. He. Surface modification of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene. *Nuc. Inst. and Meth. B* (2000); **169**: 26-30.
- [12] W. Shi, H. Dong and T. Bell. Wear performance of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene. *Surface Engineering* (2003); **19** N 4: 279-83.
- [13] X. Dangsheng and Z.M. Jin. Tribological properties of ion implanted UHMWPE against Si3N4 under different lubrication condition. *Surface Coating & Technology* (2004); **182**: 149-55.
- [14] V. Premnath, W.H. Harris, M. Jasty and W.W. Merrill. Gamma sterilization of UHMWPE articular implants: an analysis of the oxidation problem. *Biomaterials* (1996); **17**: 1741-53.
- [15] S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans and M. Edidin. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. *Biomaterials* (1999); **20**: 1659-88.
- [16] L.A. Pruitt. Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked ultra high molecular weight polyethylene. *Biomaterials* (2005); **26**: 905-15.

-
- [17] D.C. Sun, A. Wang, C. Stark and J.H. Dumbleton. The concept of stabilization in UHMWPE. En: *Transaction of the Fifth World Biomaterials Congress* (1996); **1**: 195.
- [18] S.M. Kurtz, M.L. Villarraga, M.P. Herr, J.S. Bergstrom, C.M. Rimnac and A.A. Edidin. Thermo-mechanical behaviour of virgin and highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. *Biomaterials* (2002); **23**: 3681-97.
- [19] S.M. Kurtz, L.A. Pruitt, C.W. Jewett, J.R. Foulds and A.A. Edidin. Radiation and chemical crosslinking promote strain hardening behavior and molecular alignment in ultra-high molecular weight polyethylenes used in total joint replacements. *Biomaterials* (1999); **20**: 1449-62.
- [20] O.K. Muratoglu, C.R. Bragdon, D.O. O'Connor, M. Jasty and W.H. Harris. A novel method of crosslinking UHMWPE to improve wear with little or no sacrifice on mechanical properties. *45th Annual Meeting, Orthopaedic Research Society*, 1-4 Febrero (1999); Anaheim, USA; p.829.
- [21] Y.S. Liao, D. McNulty and M. Hanes. Wear rate and surface morphology of UHMWPE cups are affected by the serum lubricant concentration in a hip simulation test. *Wear* (2003); **255**: 1051-56.
- [22] Y.S. Liao, H. McKellop, Z. Lu, P. Campbell and P. Benya. The effect of frictional heating and forced cooling on the serum lubricant and wear of UHMW polyethylene cups against cobalt-chromium and zirconia balls. *Biomaterials* (2003); **24**: 2047-59.

Capítulo 5

Técnicas experimentales

5.1. Material

El material utilizado para realizar este trabajo fue obtenido mediante una donación de la empresa Poly Hi Solidur de Alemania, una de las mas grandes productoras mundiales de este material. La resina utilizada es la denominada GUR 1050 de calidad médica, con un peso molecular entre 5,5 y 10 millones g/mol, que le otorga resistencia al desgaste, capacidad de absorción de energía frente a altas tasas de impacto, resistencia a la rotura por tensión y propiedades aislantes del calor. Este elevado peso molecular hace que el proceso de manufactura, extrusión y compresión por moldeo, sea específico para este material. Su densidad es de 0,93 g/cm³ y su viscosidad mayor a 3200 ml/g. El material recibido tiene forma de paralelepípedo con un tamaño de (81 x 49 x 34) mm.

5.1.1. Preparación de la muestra

Se utilizaron dos tipos de muestras:

1. Paralelepípedos (muestra 1)
2. Films delgados (muestra 2)

En las muestras 1 el UHMWPE se cortó, a baja velocidad para evitar el calentamiento de la muestra, con disco de metal recubierto de diamante, y se fresó a una velocidad ($v = 0,3$ m/s) en forma de paralelepípedo con un tamaño de (10 x 15 x 6,35) mm, según norma ASTM (G77/99), la cual indica el procedimiento para realizar los ensayos de desgaste.

Para el proceso de pulido se diseñó una prensa metálica con una cavidad, del tamaño de la muestra, que sujeta al material y evita deformación de la probeta al asegurar que las caras opuestas de la misma permanezcan paralelas. La prensa realizada en bronce se muestra en la figura 5.1

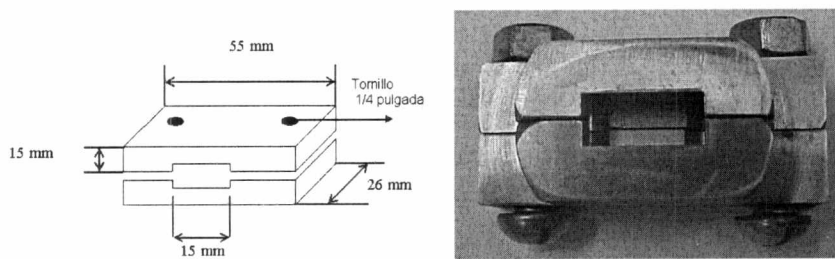


Figura 5.1: Plano y vista de la prensa diseñada para pulir el UHMWPE.

Una de las caras laterales de la probeta fue desbastada a carga constante y baja velocidad (125 r.p.m.) con una pulidora automática adaptada especialmente para evitar la deformación de las muestras. Los papeles abrasivos de CSi utilizados para el desbaste fueron de malla #600, #1000 y #1500. Posteriormente fue pulida a la misma velocidad con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm , de acuerdo al protocolo de pulido del laboratorio Nacional de Oak Ridge [1]. Una vez pulidas las muestras fueron lavadas en ultrasonido con agua desionizada durante 15 minutos.

Para las muestras tipo 2 se utilizó el material cortado con el disco de diamante en forma de paralelepípedos de (30 x 30 x 5) mm. A partir de este material los films se cortaron con un micrótopo Reichert-Jung Policut E, con espesores entre 10 y 20 μm . Estas películas no se sometieron al proceso de pulido.

Las muestras se conservaron en vacío antes y después de cada corte y entre los ensayos, para evitar la oxidación y degradación del material. Finalmente y luego de este proceso se irradiaron.

5.2. Irradiación

5.2.1. Implantación iónica

Se utilizó el implantador de 200 KV VARIAN del laboratorio TANDAR de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes para realizar la implantación con un haz de nitrógeno (N_2^+) a 360 keV de energía, distintas fluencias y alto vacío.

Básicamente, la función del implantador de iones es producir un haz de iones de una especie atómica específica, acelerarlo y dirigir el haz para implantar los iones uniformemente en la superficie de un material.

Una fuente de cátodo caliente por descarga de arco produce el haz de iones. La descarga del arco se mantiene gracias al gas portador introducido en la cámara de ionización entre un filamento situado dentro de la cámara de ionización y las paredes de dicho compartimiento. Las colisiones de los electrones con las moléculas del gas portador provocan que estas últimas se rompan e ionicen en diversas especies de iones cargados positivamente. Una diferencia de voltaje de 25 KV entre la fuente y el electrodo de extracción produce la extracción de los iones a través de la rendija de la cámara de ionización. Puesto que el haz se compone de diversas especies de iones, es necesario la separación y selección de los iones deseados para irradiar. Para este propósito se utiliza un imán analizador. Luego el haz de iones ya seleccionado sale del terminal de alta tensión y entra en el tubo de aceleración, donde se proporciona a los iones preseleccionados la energía apropiada.

Se implantó un haz de nitrógeno a dos energías distintas, 130 y 360 keV, cuyo rango en el polietileno, según el código SRIM [2], es de 0,5 y $1,07\mu\text{m}$ respectivamente.

5.2.2. Irradiación con el acelerador de iones

También se irradiaron, a distintas fluencias, distintas muestras utilizando el acelerador de iones pesados tipo Tandem de 20 MV (TANDAR, CAC-CNEA), y el 3 MV Tandetron del

Instituto de Física de Porto Alegre (Brasil). En la tabla 5.1 se enumeran los iones, energías utilizadas, fluencias y rango del ión dentro del material calculado con el código SRIM.

Tabla 5.1: Iones, energías, fluencias y rango de los iones utilizados. * Irradiación realizada en Porto Alegre.

Ion	Energía (MeV)	Fluencia ($\times 10^{11} \text{cm}^{-2}$)	Rango (μm)
He*	6,77	1 - 100	55
Li	32	0,5 - 200	232
C*	12,5	0,2 - 10	15
C	47,5	0,08 - 10	87
N	33	0,1 - 10	38
F	38	0,1 - 10	31
S	72	0,08 - 2	29
I	100	0,05 - 1	23

Descripción del acelerador de iones pesados

El acelerador TANDAR instalado en el departamento de Física de la Comisión Nacional de Energía Atómica, es del tipo Pelletron de 20 MV de voltaje máximo, la figura 5.2 muestra un croquis esquemático del mismo. Las principales partes que lo componen son:

Sistema de generación de iones El sistema de generación de iones o inyector es un conjunto de fuentes de iones, imanes selectores, lentes magnéticas, etc., instalados dentro de una estructura cilíndrica, destinada a producir y conformar un haz de iones negativos, para ser luego inyectados en el acelerador de 20 MV.

Para obtener una gran variedad de iones, el sistema cuenta con tres fuentes de iones negativas modulares e intercambiables. Una de ellas es del tipo duo-plasmatrón convencional para protones y deuterones, otra del tipo alphasross para acelerar helio y la tercera de tipo "sputtering" para el resto de los elementos. Con esta configuración se pueden generar e inyectar todos los elementos de la tabla periódica excluyendo los gases nobles, a excepción del helio que, como se ha mencionado, cuenta con una fuente de iones especial.

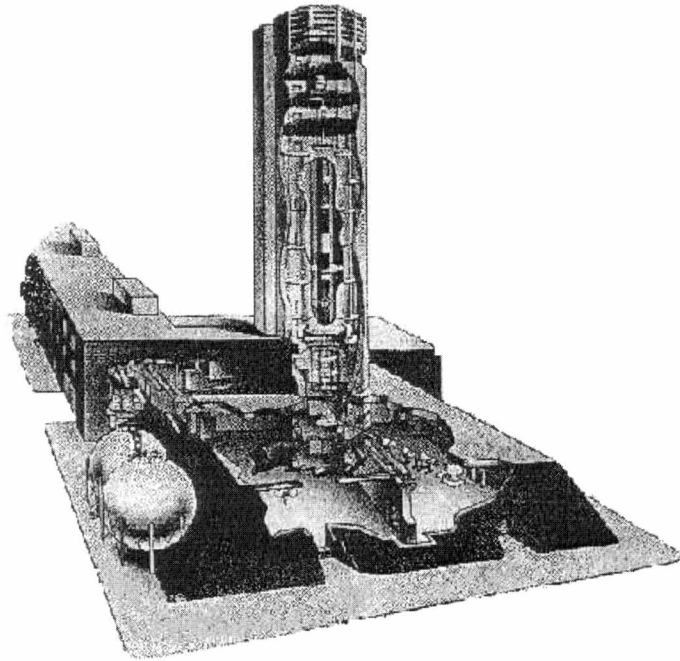


Figura 5.2: Vista del acelerador TANDAR, en donde se observa el tubo acelerador, el terminal de alta tensión y dos salas experimentales.

Acelerador El principio de funcionamiento, que permite la aceleración de iones a grandes energías, se basa en el uso de un intenso campo eléctrico. La columna del acelerador está constituida por 40 módulos de aluminio, en los que se encuentran los denominados tubos de aceleración (pequeñas secciones de aislador con electrodos de titanio dispuestos periódicamente con el objeto de producir un gradiente de voltaje al haz de iones que viaja en su interior con vacíos del orden de 10^{-8} Torr), separados entre sí por postes aislantes de 60 cm de alto y ubicados a ambos lados de la terminal de alto voltaje que se encuentra en el centro de la columna. El diámetro de la columna es de 2,15 m y su altura de 34,84 m, incluyendo la terminal de alto voltaje. Cada módulo de aceleración recibe una tensión máxima de 1 MV, resultando un voltaje total de 20 MV. Hay cuatro secciones muertas (de no aceleración) en las cuales se ubican equipos de control, focalización y vacío. La estabilización de alto voltaje se realiza utilizando un triodo corona controlado por un par de ranuras ubicadas a la salida del imán analizador. A los efectos de lograr un

alto voltaje en la terminal del acelerador, es necesario emplazar a este en una atmósfera dieléctrica, ya que en caso contrario, se producirán descargas eléctricas que impedirían alcanzar voltajes superiores al millón de voltios. Por ello el acelerador está contenido en un tanque de presión de forma cilíndrica, de 7,6 m de diámetro y 36,3 m de altura, el cual es llenado con una mezcla de hexafluoruro de azufre (SF₆) con nitrógeno, a una presión de hasta aproximadamente 10 atm. Cuatro cadenas del tipo pelletron de aluminio y nylon son utilizadas para transportar 400 A de carga a la terminal de alta tensión, cuya dimensión es de 2,44 m de diámetro y 4,88 m de alto. Estas cadenas accionadas de pares por dos motores de 15 HP, se encuentran en la zona de baja energía (primera mitad de la columna). El sistema que permite transmitir potencia a los elementos que se encuentran en la columna de aceleración (incluyendo las secciones muertas y la terminal de alta tensión) está compuesto de dos ejes rotativos de lucite accionados por sendos motores de 25 HP situados en los extremos (potencial cero) de la columna. Estos ejes mueven seis generadores de 400 ciclos y 5 kVA ubicados en las secciones muertas y el terminal. Además, cada módulo de aceleración posee un pequeño generador propio para el calentamiento de los tubos. Los tubos de aceleración operan a una presión interna medida en el rango de 10^{-8} Torr, debiendo soportar una presión externa de hasta 10 atm debido al gas aislador. El terminal de alto voltaje alberga, además de los elementos de vacío, monitoraje y focalización, tres intercambiadores de carga en la terminal (dos sólidos con capacidad para 200 folias cada uno y otro gaseoso con Nitrógeno como gas de intercambio) que actúan sobre los iones negativos incidentes removiendo los electrones periféricos, transformándolos así, a los iones, de simplemente negativos en varias veces positivos, con la consecuente ganancia de energía en la segunda etapa. Inmediatamente después de este proceso, una lente focalizadora, tipo triplete excéntrica, selecciona los estados de carga emergentes focalizando solamente el deseado. Un nuevo intercambiador

de cargas (sólido con capacidad para 200 folias) se encuentra en la tercer sección muerta con el propósito de aumentar aún más la energía de los iones emergentes.

Imán analizador El imán analizador es un imán doblemente focalizante con una relación masa-energía $ME/Z^2=500$. Posee un radio de curvatura de 2 m, una distancia focal objeto-imagen de 6,1 m y la intensidad máxima del campo magnético es de 16 kGauss entre polos. El imán está montado sobre una base giratoria de tal manera de poder dirigirlo y alinearlo con cada una de las diferentes líneas experimentales. Además de la salida a 90° existen salidas a 0° y a 15° , esta última diseñada para poder analizar y desviar haces moleculares pesados que no puedan ser desviados a 90° .

Línea de medición Cada línea de medición consta de un cuadrupolo para focalizar el haz. Dos pares de imanes desviadores (steerer) permiten desplazar el haz sobre el blanco. El sistema de vacío, que permite obtener un vacío del orden de 10^{-7} Torr, está compuesto de un sistema de bombeo junto con dos válvulas: una enfrentada al imán analizador y otra a la cámara del usuario. Es sistema de bombeo varía en las diferentes líneas instaladas, constando generalmente de una bomba iónica y una sublimadora de titanio en el tubo de transporte del haz hasta la cámara, y bombas varias (criogénica, turbo, etc.) en la zona accesible al experimentador.

Sistema de control La consola de control está compuesta por siete bastidores de tamaño standard. La distribución de equipos en ella es tal que recorriéndola de izquierda a derecha equivale a recorrer el acelerador desde el inyector (Nivel 56 m) hasta las líneas experimentales (Nivel 0 m). El sistema de control está comandado por una computadora con sus periféricos habituales.

5.3. Ensayos de desgaste

Los ensayos de desgaste se llevaron a cabo con dos equipos diferentes denominados Block on Ring y Calotest.

5.3.1. Block on Ring

La máquina de desgaste por fricción, block-on-ring (ASTMG77/99) del Laboratorio de Tribología de la FRBA-UTN (figura 5.3) consta de un bloque (B) que desliza sobre un anillo (A). La probeta es sostenida por una celda de carga (C), que mide la fuerza de fricción y cuya señal es adquirida con un sistema especialmente diseñado adaptado a una PC.

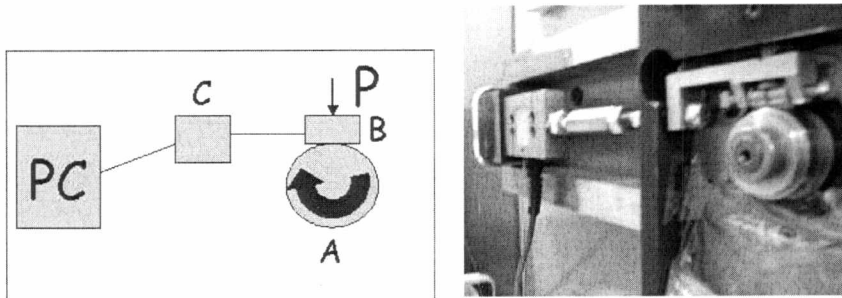


Figura 5.3: Esquema y foto de la máquina "block-on-ring" utilizada.

Como el portamuestra estaba diseñado para probetas metálicas se rediseño para evitar la deformación y el movimiento de la probeta polimérica durante el ensayo. En la figura 5.4 se puede ver el dispositivo metálico diseñado.

El anillo utilizado fue un acero inoxidable AISI 316 L de 3,5 cm de diámetro, pulido con papel abrasivo de CSi de malla # 200, #300, #400, # 600, #1000 y #1500 .

Se utilizaron 2 tipos de lubricación circulante: una solución 2,91 % m/m de albúmina en agua desionizada (marca Roth, de sangre bovina), y agua desionizada. Las muestras se mantuvieron durante 24 hs antes del ensayo en la solución. La probeta se sometió a distintas cargas de 816 y 130 N, con una rotación constante equivalente a una velocidad lineal de 0,11 m/s durante 60 minutos y un recorrido total de 396 m.

La temperatura del lubricante se mantuvo en $(37 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

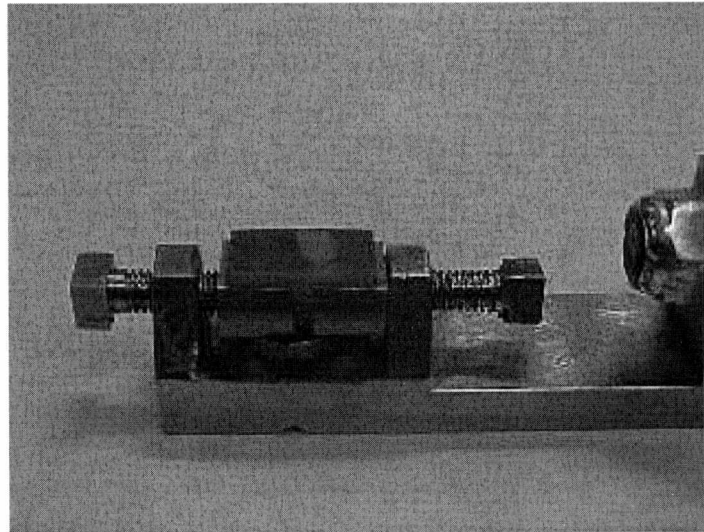


Figura 5.4: Foto del porta muestra donde se ve el dispositivo metálico diseñado para sostener la probeta.

5.3.2. Calotest

El dispositivo denominado calotest se utiliza comúnmente con un abrasivo de diamante con el objeto de medir espesores de recubrimientos. Rutherford et al. [3], en 1996, propuso utilizar este equipo para realizar mediciones de desgaste en diversos materiales. Algunos investigadores adaptaron esa idea y desde esa época se lo puede considerar como máquina de desgaste.

Se utilizó un calotest CSEM S/N: 03-134, cuyo esquema de funcionamiento y foto del equipo se puede ver en la figura 5.5, que consta de:

1. Un sistema de mordazas para sostener a la muestra durante el ensayo. Las mismas pueden desplazarse por unas guías que permiten variar su posición.
2. Un eje acoplado directamente a un motor eléctrico cuyo objeto es hacer rotar esferas de diferentes tamaños.
3. Un brazo articulado que sujeta al motor y al eje, que permite posicionar las muestras con gran libertad.
4. Esferas metálicas de diferentes radios.

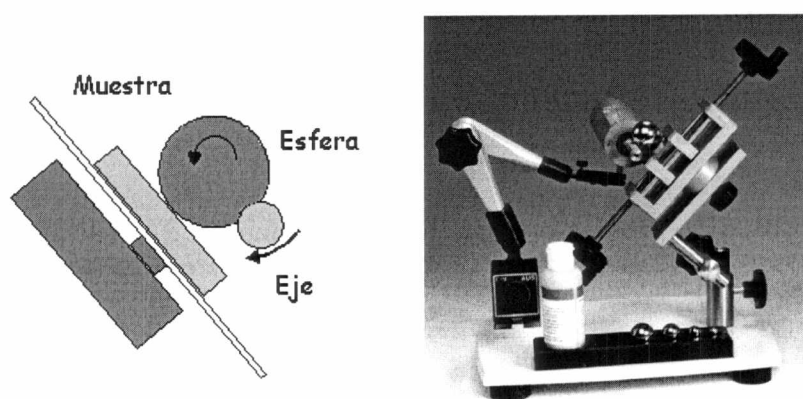


Figura 5.5: Esquema y foto del calotest utilizado.

El ensayo consiste en una esfera metálica de radio conocido que apoyada sobre el eje gira sobre la muestra. La presión ejercida depende del ángulo entre el eje y la muestra. La posición de la esfera relativa a la probeta y la presión ejercida son constantes durante la medición. El desgaste producido por la rotación de la esfera produce un cráter en la muestra.

En este trabajo se utilizó una esfera de acero inoxidable (AISI 316) de 19 mm de diámetro que se apoya en dos puntos sobre el eje rotante y mantiene el contacto con la muestra en un punto.

Antes de cada ensayo se limpió la esfera con acetona en ultrasonido durante 15 minutos. Los ensayos se realizaron a temperatura y humedad ambiente sin lubricación durante 15 minutos y con la misma disposición geométrica del equipo. La esfera rotó a una velocidad de 200 r.p.m. ejerciendo sobre la muestra una carga de 0,25 N lo cual produce una depresión de forma esférica. Para cada ión y las distintas fluencias se realizaron varios ensayos sobre la misma muestra. El diámetro de estas depresiones se midió a partir de fotos de la muestra tomadas con un microscopio electrónico de barrido, utilizando la aplicación Inspector matrox 2.1, que permite medir longitudes en una foto digitalizada. Se realizaron varias medidas de distintas diagonales de la muestra para cuantificar su dispersión. A partir de estas, se calculó el volumen de UHMWPE perdido (mm^3) utilizando las siguientes ecuaciones:

$$h = R - \sqrt{R^2 - r^2} \quad (5.1)$$

$$V = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \quad (5.2)$$

donde R es el radio de la esfera, r y h son el radio y la altura de la depresión generada.

5.4. Microscopía

5.4.1. Microscopio Óptico

Se utilizó un microscopio óptico, modelo Olympus MBX60 con aumentos de 50x, 100x, 200x y 500x, para observar la superficie de las probetas antes y después del desgaste. También se adquirieron imágenes digitales mediante el sistema de captura incorporado al equipo.

5.4.2. Microscopio Electrónico de Barrido

Las imágenes para determinar el diámetro de la escara de desgaste y el estudio de la superficie del material fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips modelo PSEM-500, que permite la captura de imágenes digitales y fotografías con aumentos de 12x a 80000x. El mismo posee un analizador dispersivo de energías de rayos X(EDX) marca EDAX DX-4 para la determinación semicuantitativa de los elementos de número atómico mayores a 10.

5.5. Espectroscopía de Infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)

La espectroscopía de infrarrojo (IR) se basa en la excitación de los modos de vibración molecular por absorción de la radiación infrarroja. Aunque esta radiación comprende longitudes de onda entre el visible y las microondas, la región de infrarrojo medio, entre 400 - 4000 cm^{-1} es la más analizada desde el punto de vista práctico. Durante la excitación es necesaria una variación del momento dipolar de la molécula para que se produzca una absorción en el IR

que puede asociarse a vibraciones de tensión (simétrica o asimétrica) o de deformación. Su principal aplicación técnica es la detección de grupos funcionales, y el análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos.

Las uniones químicas absorben la energía infrarroja en frecuencias específicas, así se puede determinar la estructura básica de los compuestos por la ubicación espectral de las absorciones infrarrojas que presenta. El espectro de absorción de la radiación infrarroja versus la frecuencia es una huella digital del compuesto que al compararse con un espectro de referencia permite su identificación.

5.5.1. Principios físicos del FTIR

En una molécula los átomos no están dispuestos rígidamente, por lo que pueden vibrar como si estuvieran enlazados por resortes alrededor de su posición de equilibrio. Estas uniones pueden realizar dos tipos de movimiento: tensión y flexión. Si las uniones son irradiadas con una radiación infrarroja de una frecuencia específica, por ejemplo entre $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, la unión absorberá esa energía y se moverá desde su estado de vibración más bajo al más alto. Las uniones más débiles requieren menor cantidad de energía y su número está relacionado con la cantidad de modos de vibración que tiene la molécula.

Para calcular la frecuencia de la luz absorbida se usa la ley de Hooke:

$$\nu_{osc} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}} \quad (5.3)$$

donde k es la constante de fuerza que indica la tensión de la unión, m_1 y m_2 la masa de los dos átomos.

5.5.2. Medición de los espectros

Se analizaron las muestras mediante espectroscopía de infrarrojo utilizando un espectrómetro Nicolet Impact 410 equipado con un detector DTGS, en el modo de transmisión

con una resolución de 4 cm^{-1} . En el croquis de la figura 5.6 se puede observar un esquema del dispositivo experimental.

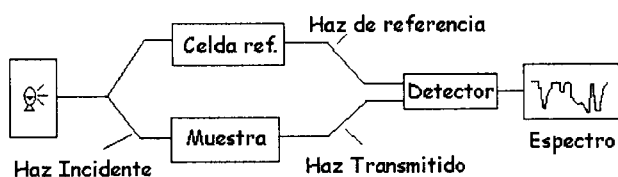


Figura 5.6: Esquema del dispositivo experimental para obtener los espectros de FTIR.

Los espectros obtenidos se analizaron con un programa de análisis para espectros de infrarrojo denominado OMNIC. El mismo permite sustraer el fondo de radiación y analizar en detalle cada parte del espectro mediante la selección de la zona a estudiar.

La variación en el espesor de las distintas muestras puede incidir en la intensidad medida, por esa razón se seleccionó un pico normalizador, como referencia, que varía poco por efecto de la radiación. En el polietileno la absorbancia del metileno ubicado en 1367 cm^{-1} cumple con este requerimiento [4].

Referencias

- [1] L. Riestler, H. Woodard, T. Eberhardt. Nanoindentation of polyethylene tibial components. Internal Report, Oak Ridge National Laboratory, 2001, USA.
- [2] J.E. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, The Stopping and range of ions in Solids, Pergamon, New York, (1985)
- [3] K.L. Rutherford and I.M. Hutchings. A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems. *Surface & Coatings Technology* (1996); **79**: 231-39.
- [4] O. N. Tretinnikov, S. Fujita, S. Ogata and Y. Ikada, Surface Studies of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Irradiated with High-Energy Pulsed Electron Beams in Air. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* (1999); **37**: 1503-12.

Capítulo 6

Resultados

6.1. Introducción

En el capítulo se resumen, en tres secciones, los principales resultados obtenidos.

En la primera de ellas se describen los estudios realizados en el UHMWPE implantado con N_2^+ . En la segunda parte se presentan los resultados obtenidos para el polímero irradiado con distintos tipos de iones y varias energías. Por último, en la sección 4 los resultados correspondientes al estudio de espectroscopía de infrarrojo de muestras irradiadas y sin irradiar.

6.2. Implantación iónica

6.2.1. Caracterización de la superficie implantada

Las muestras fueron implantadas con iones utilizando el implantador de 200 KV VARIAN perteneciente al laboratorio TANDAR. El UHMWPE se implantó con un haz de N_2^+ en vacío, a 360 keV de energía y fluencias dentro del rango de 5×10^{13} y $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Una inspección visual de las probetas implantadas muestra que las mismas presentan un cambio gradual de color. En efecto se puede apreciar de la figura 6.1 que el color torna de blanco, en la muestra sin implantar, a un tono beige para una fluencia de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ y finalmente a marrón oscuro para fluencias mayores a $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. El cambio de color observado se puede explicar por la progresiva deshidrogenización que sufre la superficie por acción del haz de iones.

Por otro lado la implantación iónica produce un cambio en la rugosidad de la superficie del polímero. En la figura 6.2 a se muestra la superficie de una probeta sin implantar observada

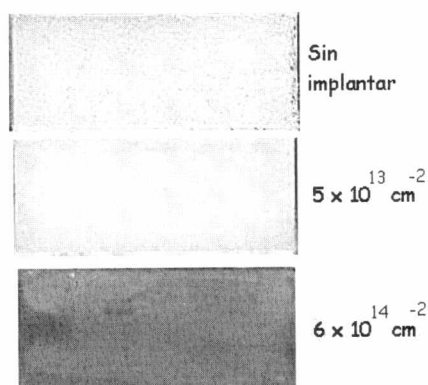


Figura 6.1: Fotos de las superficies de las muestras sin implantar e implantadas con dos fluencias distintas.

por medio de un microscopio electrónico de barrido. En la misma se observan láminas del material separadas por espacios entre 2 y 5 micrones. Esta textura es propia del proceso de pulido al que se sometió la muestra. En la figura 6.2 b y c se observa como cambia la rugosidad superficial con la dosis de implantación. A medida que crece la fluencia aumenta la rugosidad de la superficie, siendo los espacios entre láminas menores.

6.2.2. Estudio del coeficiente de fricción

El desgaste es un fenómeno que ocurre tanto en la superficie como en la subsuperficie del material. La fuerza de fricción mide lo que ocurre en las superficies que contactan y en el espacio entre ellas, que puede estar ocupado por un tercer cuerpo. Por eso, se midió el coeficiente de fricción de los ensayos de desgaste pues revela las alteraciones del tercer cuerpo.

Con el objeto de determinar este coeficiente de fricción se utilizó una máquina Block on Ring (ver Capítulo 5). Se realizaron ensayos tanto con lubricación de solución de albúmina como con agua desmineralizada, y en ambos casos la contraparte utilizada fue de acero inoxidable 316 L. El coeficiente de fricción se obtiene a través de los datos de la fuerza de fricción medidos con una celda de carga. Los datos se filtraron realizando un promedio entre los puntos. El cálculo se realizó con la siguiente fórmula: $\mu = \frac{F}{N}$ donde F es la fuerza de fricción y N la carga normal.

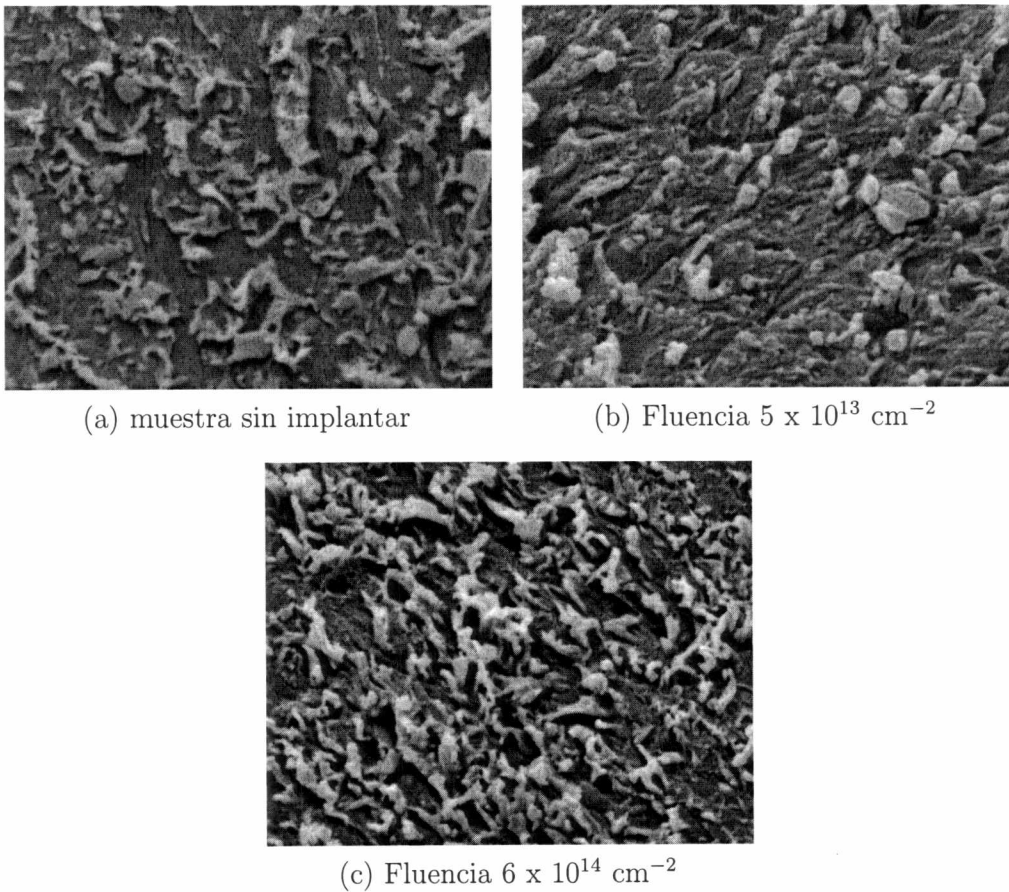


Figura 6.2: Fotos SEM a 3200X de la superficie sin implantar e implantada con N_2^+ a dos fluencias distintas.

Ensayos con agua desmineralizada como lubricante:

Los principales resultados obtenidos en este ensayo se observan en la figura 6.3 y se resumen de la siguiente manera.

1. **Muestra sin implantar:** el coeficiente de fricción es prácticamente constante durante el ensayo y sus valores varían entre 0,07 y 0,08.
2. **Muestra implantada con N_2^+ ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$):** el coeficiente de fricción comienza con un valor muy elevado 0,2 (debido a la rugosidad de la superficie) y disminuye con el tiempo hasta alcanzar el valor del material sin implantar.
3. **Muestra implantada con N_2^+ ($6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$):** el coeficiente de rozamiento inicial

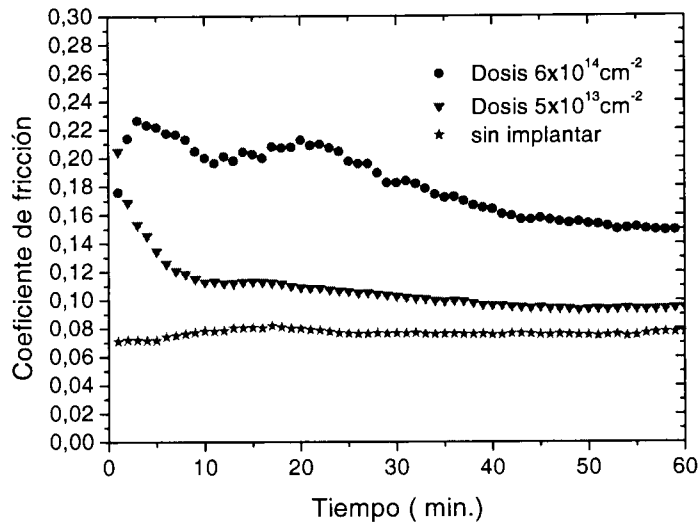


Figura 6.3: Variación del coeficiente de fricción con la implantación de N_2^+ en las muestras lubricadas con agua.

es mayor que en el ensayo anterior ya que la muestra es más rugosa y luego de varias horas de ensayo recobra los valores originales del polímero sin implantar.

Ensayos con solución de albúmina como lubricante:

El objetivo al utilizar una solución de albúmina fue intentar simular el líquido que se encuentra en las articulaciones de cadera, denominado sinovial. Los coeficientes de fricción obtenidos en estos ensayos lubricados con albúmina muestran comportamientos diferentes según la fluencia de la radiación. En efecto para muestras sin implantar (Fig. 6.4) el coeficiente de rozamiento disminuye hasta llegar al valor de 0,08 y luego permanece constante. Para muestras implantadas, en cambio, el coeficiente de fricción presenta un valor mayor con respecto al obtenido con agua desmineralizada (0,3) y luego disminuye gradualmente en función del tiempo.

En general los ensayos realizados con agua muestran que a medida que se va desgastando el material como la capa implantada disminuye de espesor entonces es esperable que el coeficiente de fricción evolucione hacia los valores del material no implantado. Los resultados de los coeficientes de fricción varían con la rugosidad de la superficie y con el lubricante utilizado. En particular, la lubricación con albúmina disminuye el coeficiente de fricción en el material sin

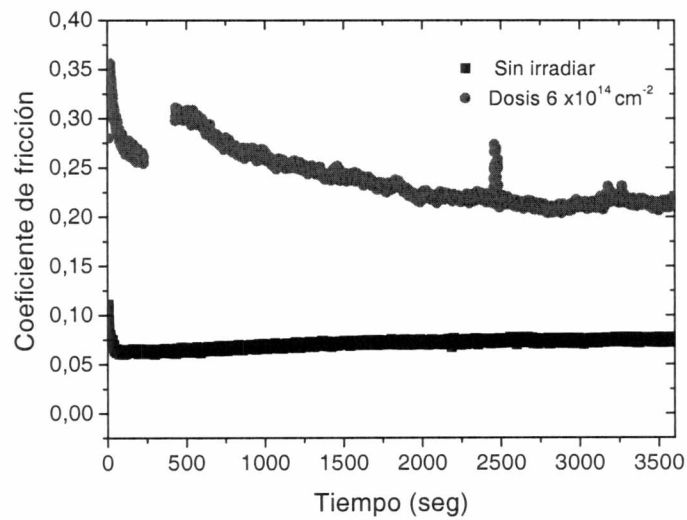


Figura 6.4: Variación del coeficiente de fricción en muestras implantadas con N_2^+ y lubricadas con solución de albúmina.

implantar pero lo aumenta en el material implantado, esta diferencia puede deberse a un mayor deterioro de la superficie debida a la corrosión que la albúmina produce sobre la muestra y sobre el metal utilizado como contraparte. A modo de ejemplo en la figura 6.5 se muestra el picado producido en el material implantado luego de ser desgastado con lubricación de albúmina.

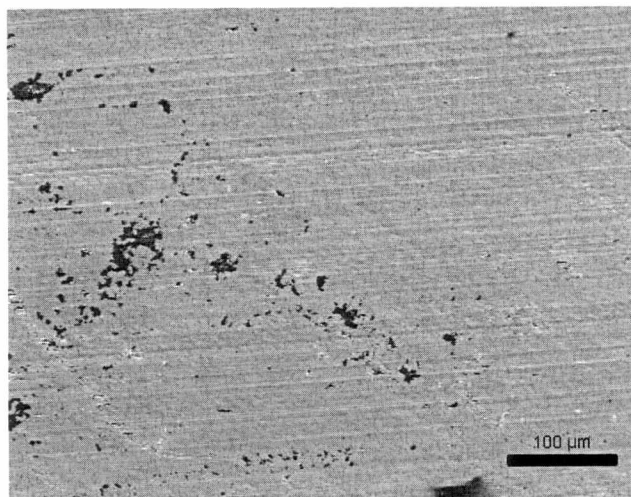


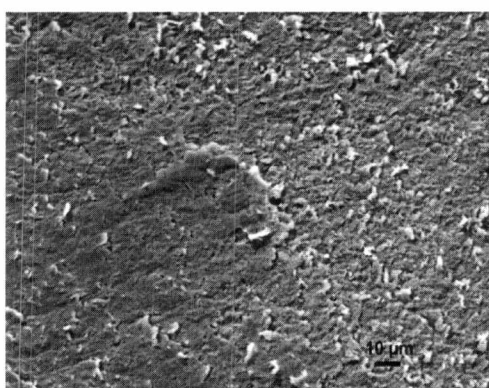
Figura 6.5: Picado producido en una muestra implantada luego del ensayo de desgaste lubricado con solución de albúmina.

También se implantó con el mismo ión y fluencias con una energía de 130 keV. La penetración del ión a esta energía es muy pequeña y los fenómenos observados similares a los que se encuentran a mayor energía. Al ser la capa modificada tan delgada se llega al polímero virgen

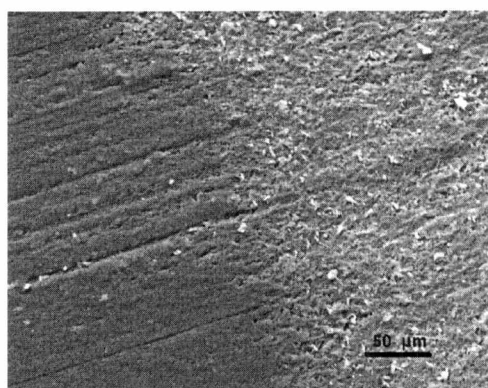
en menor tiempo que con energías de 360 keV.

6.2.3. Caracterización de los modos de desgaste

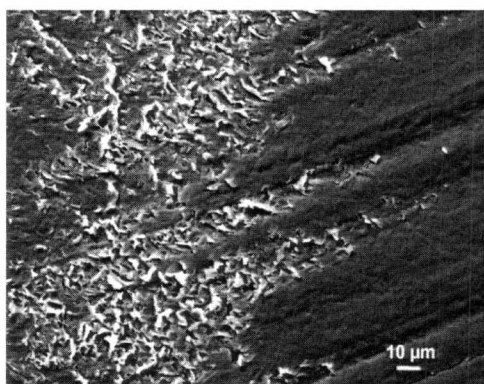
Mediante microscopía electrónica de barrido se caracterizaron las escaras producidas por el desgaste en las diferentes muestras. En general se puede observar que en aquellas sin implantar el desgaste es de tipo adhesivo debido a que se observa material plegado y partículas de desgaste adheridas a la superficie de la escara (ver Fig. 6.6 a). En cambio en el material implantado, el cual es más frágil, el tipo de desgaste observado es abrasivo. Esto es debido a que no se encuentra material plegado, ni en la escara ni fuera de ella (Fig. 6.6 b).



(a) Sin implantar



(b) Muestra implantada con $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$



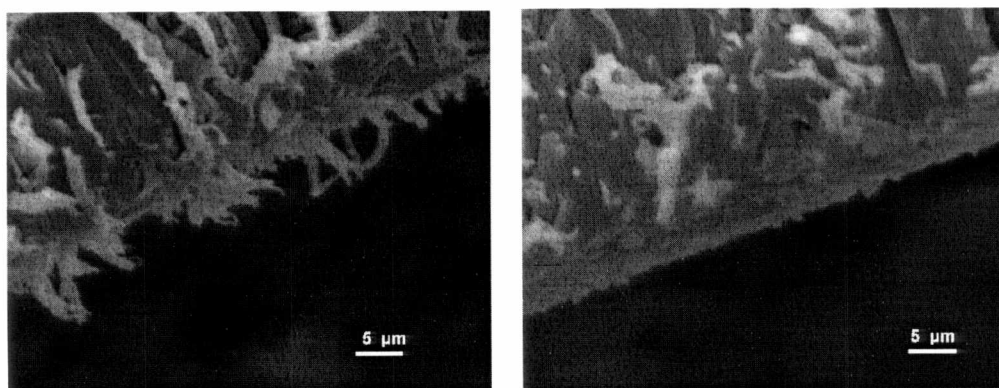
(c) Muestra implantada con $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Figura 6.6: Fotos SEM de las distintas escaras de desgaste. Se pueden observar distintos mecanismos involucrados según la fluencia.

A mayor fluencia se observan surcos más profundos (Fig. 6.6 c), las partículas de desgaste al ser más duras y adherirse a la contraparte provocan abrasión de dos cuerpos. La comparación

de las figuras 6.6 a y c a igual magnificación lo muestran claramente.

El mismo fenómeno se puede observar en la figura 6.7 en la cual se ve el borde de desgaste de una muestra sin implantar a y el de otra implantada b. En la primera se observa que el material no es tan rígido, puede fluir y se ve parte del mismo sobresaliendo del borde. En cambio en la implantada el material es más frágil y se quiebra, no observándose ninguna adherencia.



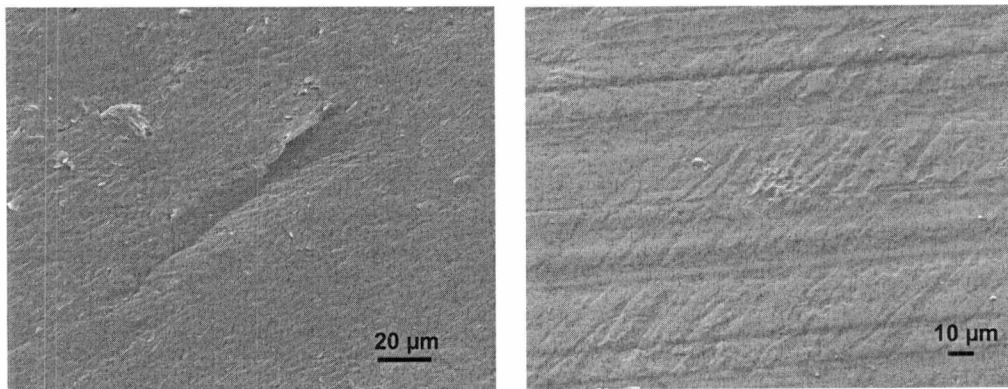
(a) Muestra sin implantar. (b) Muestra implantada con $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Figura 6.7: Borde lateral de las escaras en una muestra sin implantar y en otra implantada.

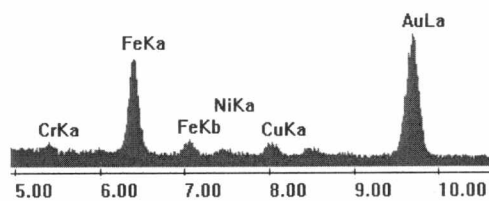
En la figura 6.8 a se observa una escara de una muestra sin implantar donde se aprecia una fisura de aproximadamente $100 \mu\text{m}$. En la figura b se muestra la zona de la escara de una muestra implantada con $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Se ven surcos de abrasión y ruptura del material en la dirección del desgaste. Por otro lado se puede observar, distintas formas de partículas de desgaste en ambos tipos de muestra que en general están entremezcladas con material del anillo utilizado como contraparte, como lo revelan los espectros obtenidos por medio de espectroscopía dispersiva en energías (EDS) figura 6.8 c.

La figura 6.9 muestra las partículas, adheridas a la superficie desgastada, que tienen una estructura de laminillas delgadas plegadas sobre si mismas. En la foto 6.9 c puede apreciarse también una fisura cerca de la partícula. En el espectro EDAX d se ve la composición de las mismas, en él se detecta Fe y Ni elementos de la contraparte.

Finalmente estos ensayos muestran, además, que la capa afectada por la implantación



(a) Muestra sin implantar. (b) Muestra implantada con $6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.



(c) Edax de las partículas que se ven en (b).

Figura 6.8: Diferencias en el centro de la escara de una muestra implantada y una sin implantar. El EDAX muestra que las partículas que se ven en la foto b provienen de la contraparte metálica.

desaparece en poco tiempo, dejando rápidamente a la contraparte en contacto con el polímero sin entrecruzarse. Para aumentar el espesor tratado por la irradiación se necesita aumentar considerablemente la energía de los iones.

El desgaste se evalúa midiendo el volumen o la masa perdida por unidad de recorrido, en el caso de los ensayos con la block on ring el cálculo se realiza según la norma ASTM G 77/98. En la misma se detalla que para cuantificar el desgaste producido se debe medir el ancho de la escara, sin embargo en nuestro caso se obtuvo el mismo ancho de escara para ensayos de 15 minutos, 1 hora o 3 horas.

Estos ensayos, por lo tanto, no permiten una cuantificación del desgaste de la capa entrecruzada por la implantación. Esto es debido a que aún la carga mínima que puede utilizarse

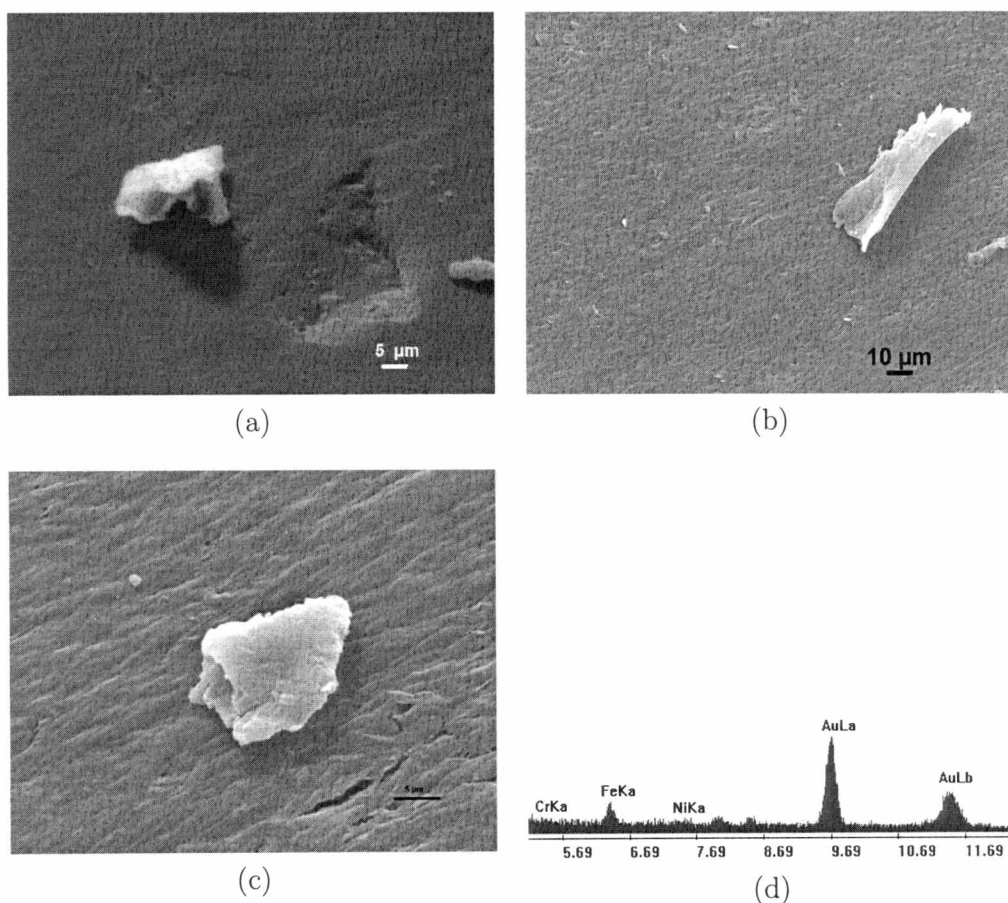


Figura 6.9: Partículas típicas encontradas en las muestras sin implantar y espectro EDAX de las mismas.

en la máquina block on ring produce deformación viscoplástica en la muestra. Debido a esta deformación los ensayos subsiguientes se realizaron con una máquina Calotest que aplica una carga muy pequeña. En estos ensayos se pueden separar los fenómenos de deterioro del material en volumen de los que tienen lugar en las superficies de contacto.

6.3. Irradiación iónica

Para obtener una capa de mayor espesor se irradiaron las muestras a mayores energías utilizando haces provistos por el acelerador de iones pesados tipo Tandem de 20 MV (CNEA), y el 3 MV Tandetron de Porto Alegre (Brasil). Para medir las curvas de desgaste se usaron tres tipos de iones con distintas energías: He (6,77 MeV), C (12,5 MeV) y N (33 MeV). Los rangos y las fluencias para cada ión están detallados en la tabla 5.1.

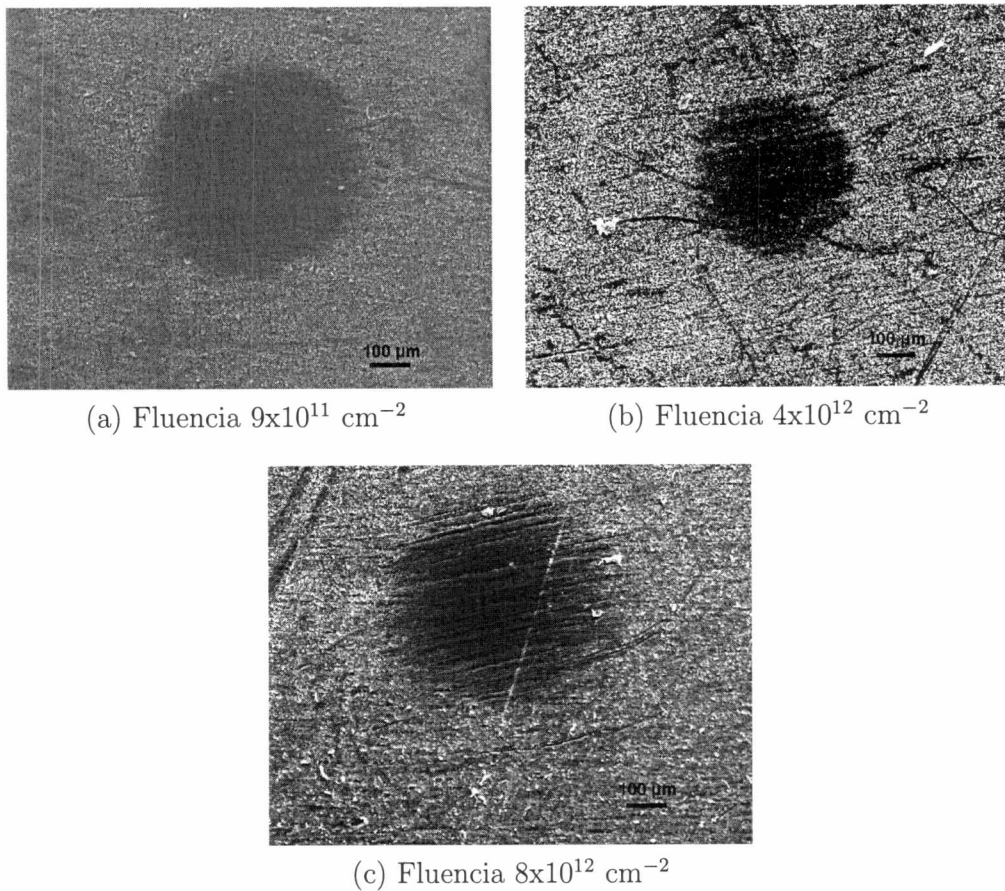


Figura 6.10: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras irradiadas con He y distintas fluencias.

Posteriormente a la irradiación se cuantificó y caracterizó el volumen de desgaste de cada muestra utilizando un Calotest. Una vez realizados los ensayos, las muestras presentan una depresión de forma semiesférica mostrada en figura 6.10 producida por el rozamiento de la esfera metálica al girar sobre el polímero. Los diámetros de la escara fueron medidos como se describe en la sección 5.3.2.

El tamaño y la morfología de la escara varían según el valor de la fluencia, tipo y energía del ión. En efecto, el diámetro de la escara es menor a medida que la fluencia se acerca a un determinado valor a partir de la cual el tamaño del diámetro de la escara comienza a crecer nuevamente lo cual indica un incremento en el desgaste. A este valor de la fluencia que corresponde al desgaste mínimo, lo denominamos *fluencia óptima*

6.3.1. Medición del desgaste

Irradiación con Helio

Tabla 6.1: Diámetro y profundidad de las escaras para UHMWPE irradiado con distintas fluencias de He.

Fluencia ($\times 10^{11} \text{cm}^{-2}$)	Diámetro (μm)	Profundidad (μm)
1	650 ± 40	$5,6 \pm 0,8$
3	660 ± 40	$5,7 \pm 0,8$
6	600 ± 10	$4,7 \pm 0,2$
9	530 ± 30	$3,7 \pm 0,4$
20	420 ± 10	$2,3 \pm 0,2$
40	440 ± 20	$2,6 \pm 0,4$
60	490 ± 20	$3,1 \pm 0,1$
80	500 ± 20	$3,3 \pm 0,1$
100	600 ± 30	$4,8 \pm 0,6$

Para muestras irradiadas con 6,77 MeV He a fluencias desde 1×10^{11} hasta $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ el tamaño de la escara (diámetro y profundidad) están recopiladas en la tabla 6.1 con sus respectivas incertezas, a partir de estos datos y la ecuación 5.2 se determina el volumen perdido en función de la fluencia (Fig. 6.11). De esta última figura se observa que el menor desgaste se encuentra para una fluencia de $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ aproximadamente.

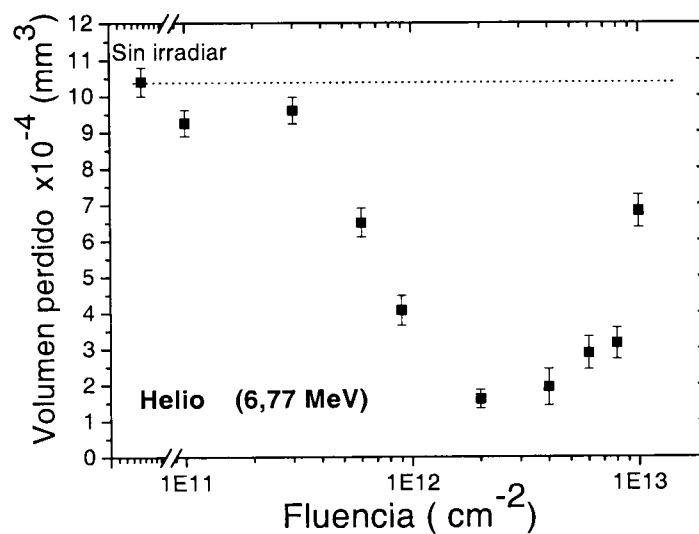


Figura 6.11: Volumen desgastado para UHMWPE irradiado con He a distintas fluencias comparado con el desgaste del polímero sin irradiar.

Irradiación con Carbono

Tabla 6.2: Diámetro y profundidad de las escaras para las distintas fluencias del UHMWPE irradiado con C.

Fluencia ($\times 10^{10} \text{cm}^{-2}$)	Diámetro (μm)	Profundidad (μm)
2	580 ± 40	$4,5 \pm 0,8$
5	560 ± 20	$4,2 \pm 0,7$
8	560 ± 20	$4,1 \pm 0,2$
10	550 ± 30	$3,9 \pm 0,4$
20	520 ± 40	$3,6 \pm 0,7$
40	410 ± 50	$2,2 \pm 0,8$
60	490 ± 40	$3,2 \pm 0,7$
80	540 ± 40	$3,9 \pm 0,7$
100	560 ± 20	$4,1 \pm 0,1$
200	590 ± 30	$4,6 \pm 0,4$

En la tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos para las muestras irradiadas con 12,5 MeV C a fluencias desde 2×10^{10} hasta $2 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$. De la figura 6.12 se puede determinar que la fluencia en la cual se encuentra un menor desgaste es de $4 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$.

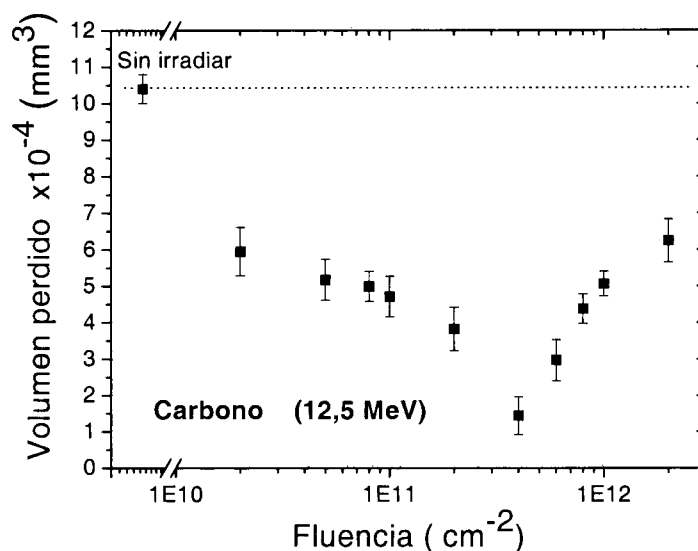


Figura 6.12: Volumen desgastado para UHMWPE irradiado con C a distintas fluencias comparado con el desgaste del polímero sin irradiar.

Irradiación con Nitrógeno

Tabla 6.3: Diámetro y profundidad de las escaras para las distintas fluencias del UHMWPE irradiado con N.

Fluencia (x 10 ¹⁰ cm ⁻²)	Diámetro (μ m)	Profundidad (μ m)
5	270 ± 40	2,0 ± 0,1
10	270 ± 20	2,0 ± 0,1
50	260 ± 20	1,8 ± 0,1
100	210 ± 30	1,2 ± 0,1
500	240 ± 40	1,5 ± 0,1
1000	280 ± 50	2,1 ± 0,1
5000	320 ± 40	2,7 ± 0,1
10000	410 ± 40	4,5 ± 0,1

Se realizó la irradiación de las muestras con 33 MeV de nitrógeno en el acelerador TANDAR. La fluencia en este caso se determinó a partir de la medición de la corriente del haz y no simultáneamente con la irradiación por lo tanto induce a cometer un mayor error que las determinaciones anteriores. En la tabla 6.3 se resumen los parámetros medidos después de los ensayos de desgaste. La fluencia para la cual se encuentra un menor desgaste es la de 1×10^{12} cm⁻² (Fig. 6.13).

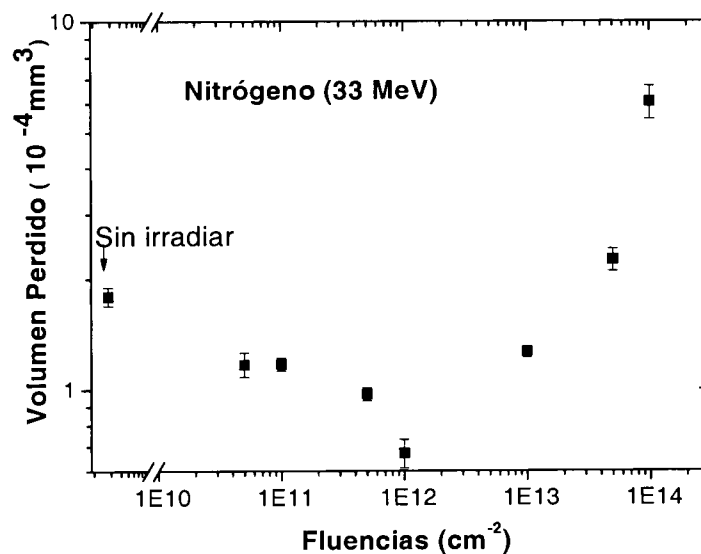


Figura 6.13: Volumen desgastado para UHMWPE irradiado con N a distintas fluencias comparado con el desgaste del polímero sin irradiar.

6.3.2. Caracterización de los modos de desgaste

Al realizar los ensayos con el Calotest la carga aplicada sobre las muestras es pequeña y por lo tanto no se observa deformación viscoplástica, causada por la presión. Al igual que con las muestras implantadas, se pueden distinguir varios mecanismos de desgaste dependiendo de si la muestra ha sido irradiada o no.

Dentro de la escara de una muestra sin implantar (Fig. 6.14 a) se observa una superficie alisada por el desgaste con algunas laminillas aplanadas en la dirección del deslizamiento cerca del borde de salida. En otra zona cercana al borde de salida se pueden observar algunas laminillas plegadas y partículas adheridas al material. En la figura 6.14 c se puede observar el centro de la escara.

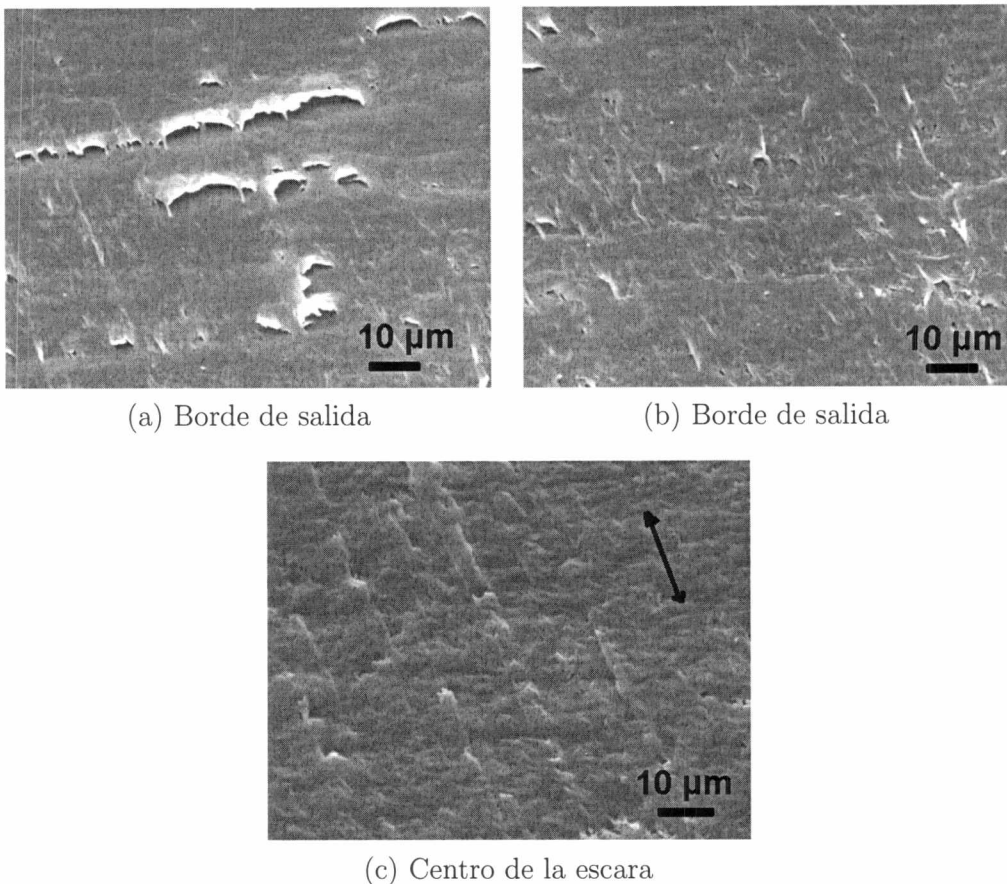


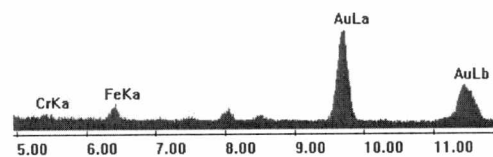
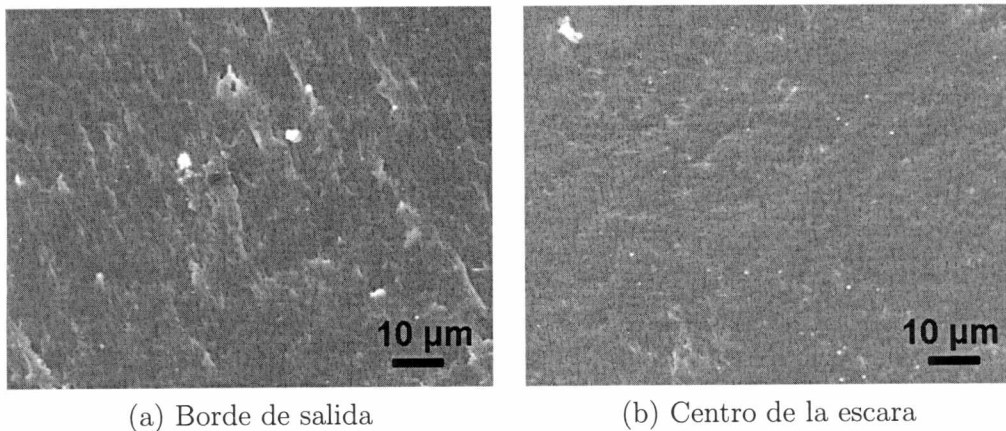
Figura 6.14: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras sin irradiar.

Esta zona presenta rayas de abrasión pero el material no fué removido. Se observa una superficie ondulada transversal a las rayas de abrasión con una distancia de aproximadamente $2 \mu\text{m}$ entre las ondas.

Las muestras irradiadas presentan distintos mecanismos en función de la fluencia utilizada. En los párrafos siguientes se describen someramente las características observadas para diversas fluencias.

Fluencia $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ (ión Carbono)

En la figura 6.15 a se observa adhesión del material pero en menor grado que en el implantado. También se ven surcos de abrasión y algunas partículas de entre 1 y $2 \mu\text{m}$ mezcla de polímero con metal proveniente de la contraparte. No se observan fisuras.



(c) EDAX de las partículas en la escara

Figura 6.15: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras irradiadas con $12,5 \text{ MeV C}$ ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$).

Fluencia $1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (ión Helio)

A estas fluencias la característica principalmente observada (Fig. 6.16 a) es la del corte de algunas laminillas debido a la presencia de un mecanismo de abrasión en el proceso de desgaste. En el centro de la escara figura b se pueden observar algunas fisuras, señaladas por las flechas, y partículas adheridas en toda la superficie.

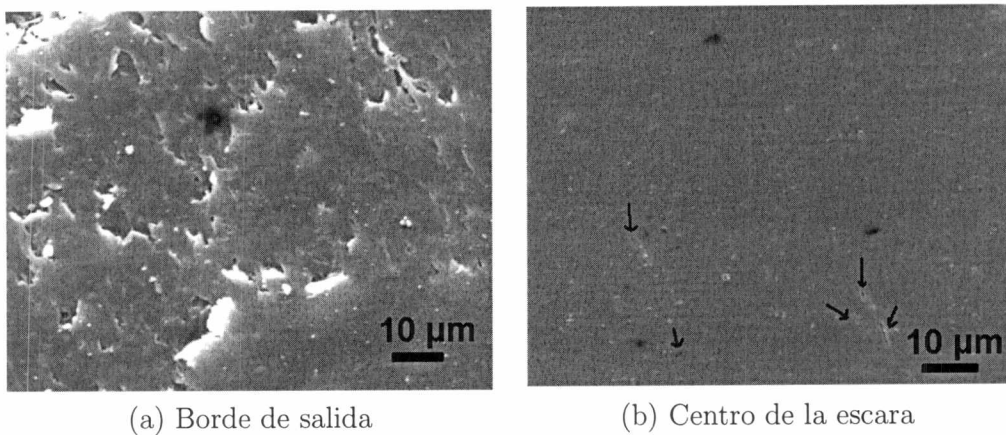


Figura 6.16: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras irradiadas con 6,77 MeV He ($1 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Fluencia $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ (ión Carbono)

Un proceso similar al descrito anteriormente se puede apreciar ahora en las muestras irradiadas con carbono. Se aprecia menor cantidad de partículas (Fig. 6.17).

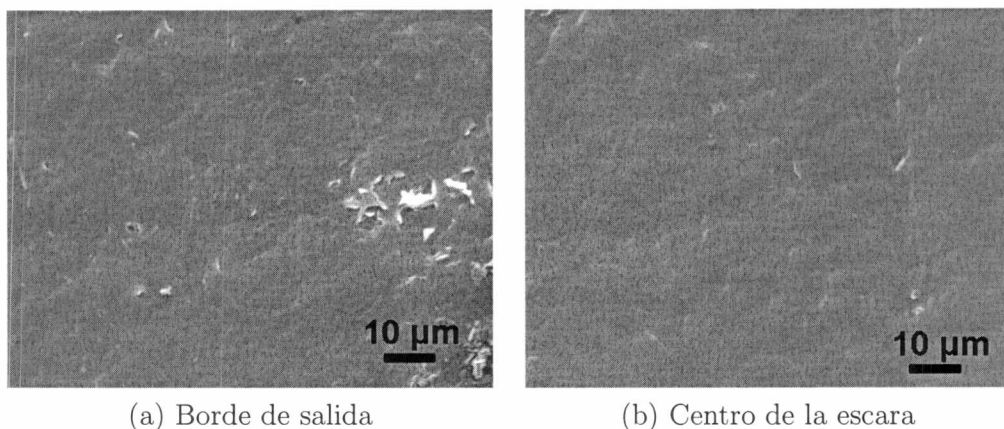


Figura 6.17: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras irradiadas con 12,5 MeV C ($4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Fluencia $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ (ión Helio)

A esta fluencia prácticamente no se ven partículas adheridas (Fig. 6.18) y si gran número de fisuras. No hay muestra de adhesión dentro de la escara. El mecanismo predominante es el de abrasión.

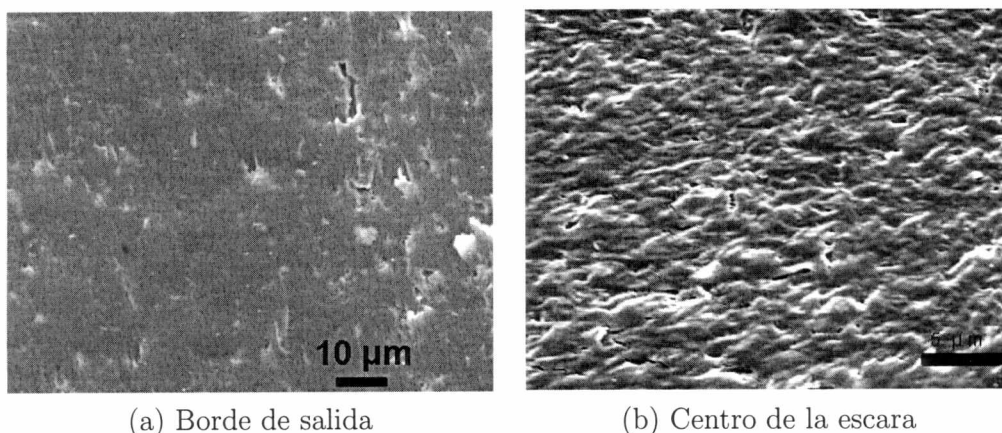


Figura 6.18: Fotos SEM de las escaras de desgaste para las muestras irradiadas con 6,77 MeV He y fluencia $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Las partículas que quedan como producto del desgaste (Fig. 6.19) tienen distintas formas. Las del material sin implantar tienen formas de laminillas enrolladas, mientras las otras son redondeadas y más pequeñas. El tamaño de las mismas varía entre 1 y 3 μm .

En resumen, de todas las irradiaciones anteriores se observa la existencia de una fluencia particular para la cual la tasa de desgaste, medida por el volumen de la escara, disminuye considerablemente su valor respecto de la muestra sin irradiar. El desgaste así medido en la fluencia óptima es de aproximadamente un factor cinco menor que la muestra sin tratar.

6.4. Estudio de espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de investigar los cambios físico químicos producidos en el polímero debido a la irradiación, se tomaron espectros de infrarrojo en las muestras irradiadas y sin irradiar. En particular se midió la absorbancia de la vibración del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ que presenta un pi-

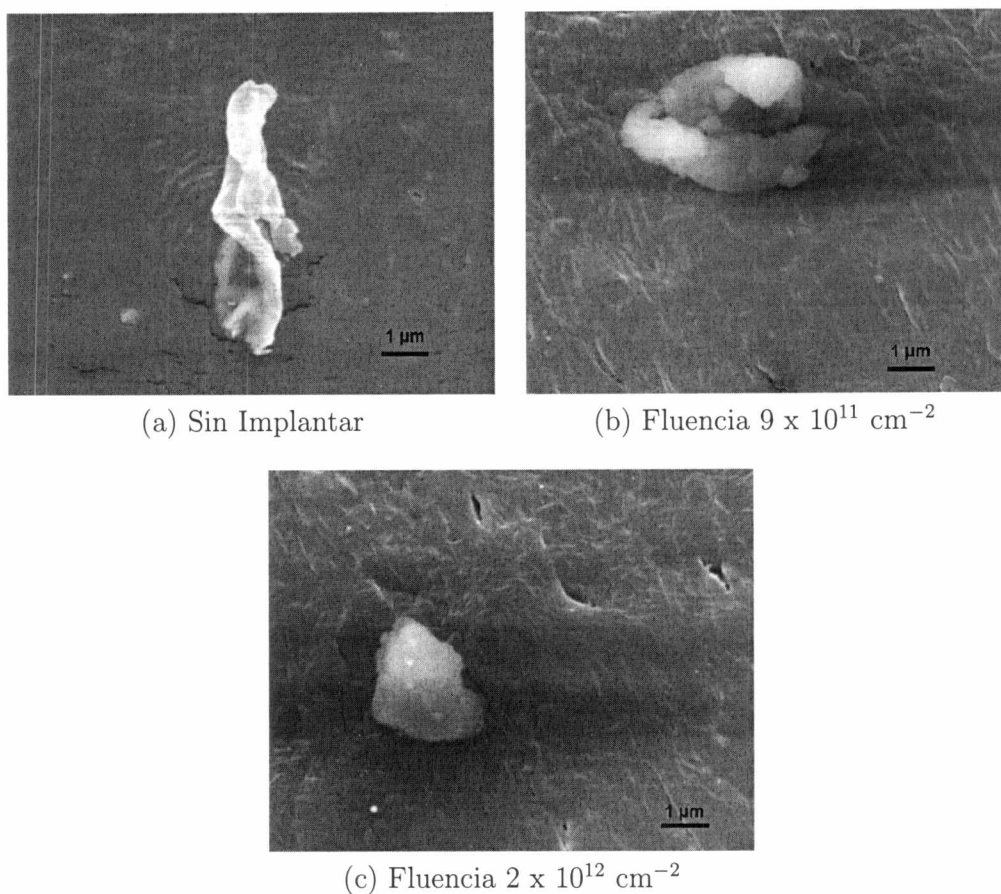


Figura 6.19: Partículas encontrados en las distintas muestras.

co de absorción en 1640 cm^{-1} originado por los sitios no saturados de los hidroperóxidos en las posiciones α con respecto al grupo transvinileno. Para evitar fluctuaciones inherentes a las propiedades morfológicas de la muestra el pico correspondiente al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ es normalizado con el pico 1363 cm^{-1} correspondiente a la absorbancia del metileno que prácticamente no presenta variaciones con la irradiación. Esto último se puede observar en la figura 6.20 donde se muestra la evolución de ambos picos para distintas fluencias de carbono. Mientras uno crece el otro permanece prácticamente constante.

En todas las muestras estudiadas se observa que la intensidad crece con la fluencia hasta un determinado valor máximo a partir del cual decrece. A modo de ejemplo se observa en la figura 6.21 como varía el área del pico correspondiente a 1640 cm^{-1} para un ión de carbono y distintas fluencias. El espectro superior corresponde a la fluencia más alta ($2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$) y

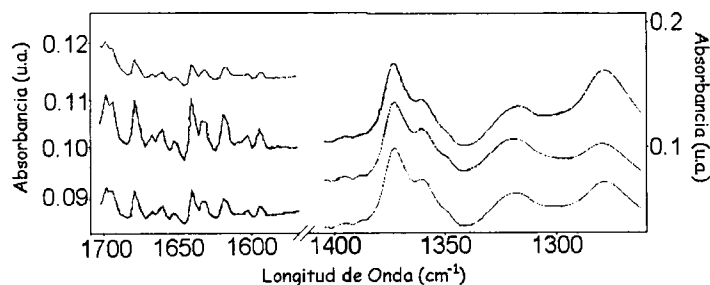


Figura 6.20: Espectro FTIR de muestras irradiadas con distinta fluencia, desplazados en el eje vertical para mayor claridad de la figura.

el último a la más baja ($2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), los otros siguen en orden los valores de las fluencias de la tabla 6.2 .

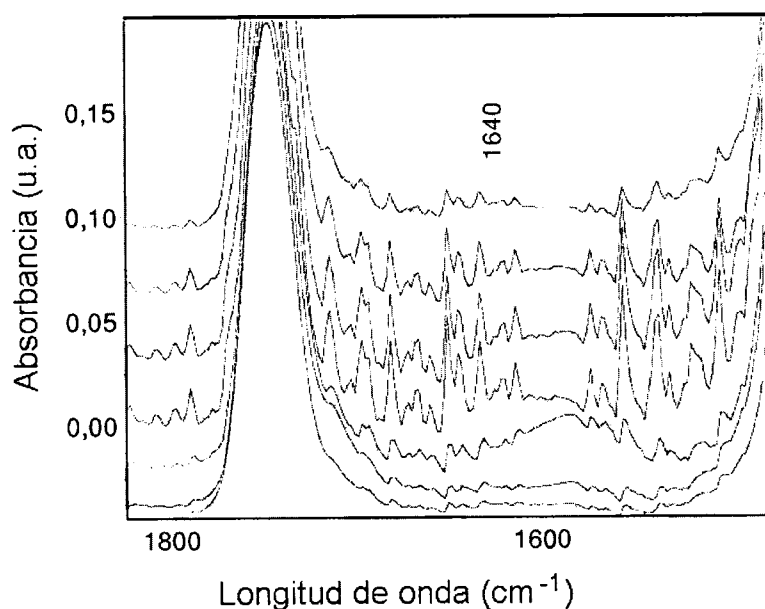


Figura 6.21: Espectro FTIR de muestras irradiadas con Carbono a distinta fluencia. Los espectros están corridos en el eje de absorbancia.

Graficando el área del pico 1640 cm^{-1} normalizado en función de la fluencia se encuentra para todas las irradiaciones un comportamiento similar al indicado en la figura 6.22.

Se observó la superficie del polímero por una posible carbonización en las muestras irradiadas. Las mismas no presentan cambio de color y en el análisis con FTIR no se encuentran los picos característicos del grafito en 1632 y 1660 cm^{-1} para ninguno de los iones y fluencias utilizados. En la figura 6.23 donde se muestra el espectro correspondiente a la fluencia más alta

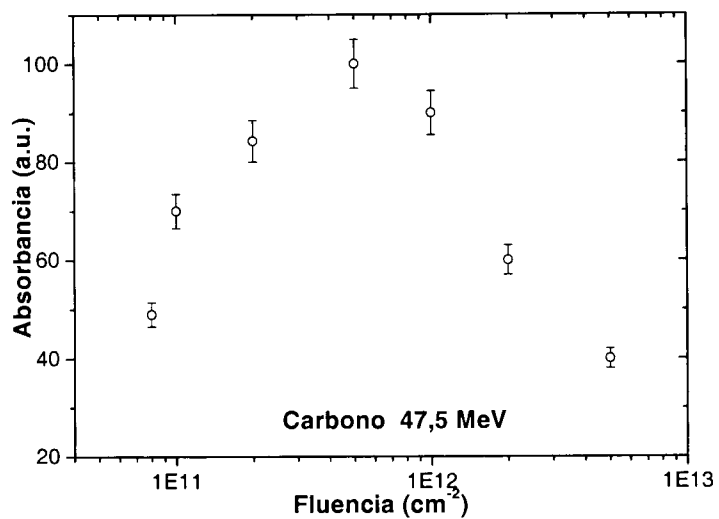


Figura 6.22: Área del pico 1640 cm⁻¹ normalizado en función de la fluencia para el Carbono.

utilizada en este trabajo. Las líneas punteadas indican la posición de los picos de absorbancia del grafito.

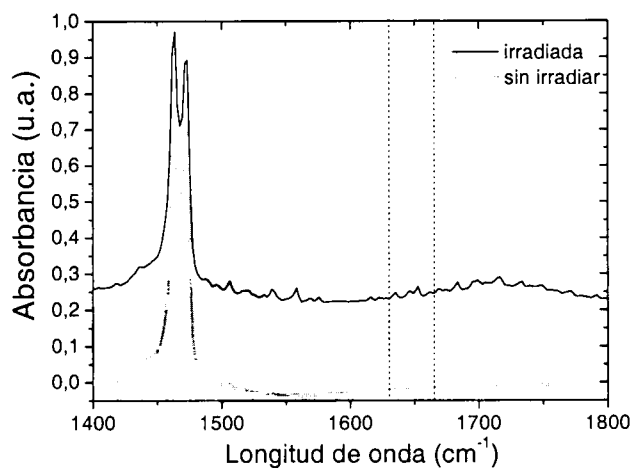


Figura 6.23: No se observa grafitización en las muestras irradiadas.

Capítulo 7

Discusión

La discusión se dividió en cuatro partes en la primera se muestran las diferencias entre la irradiación y la implantación, en la segunda se analizan los resultados obtenidos en la implantación iónica, en la tercera los correspondientes a la irradiación iónica y el desgaste de estos materiales irradiados. Por último se analizan los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y su relación con el desgaste.

7.1. Irradiación vs Implantación

Los procesos físicos que ocurren en el material cuando es irradiado con iones de alta o baja energía son diferentes. Con el objeto de describir la interacción ión material en estos distintos rangos de energía se utilizó el código Monte Carlo SRIM (Stopping and range of ions in matter) [1]. Este código simula los procesos que sufre el material al penetrar el ión en el polietileno a distintas energías. Se seleccionó como blanco, de las bases de datos del programa, polietileno MARLEX cuya densidad coincide con la del material de este trabajo y un haz de nitrógeno con energía de 360 keV y 33 MeV. Los resultados obtenidos son una aproximación, ya que el programa considera sólo materiales amorfos y el UHMWPE es 50% cristalino. Igualmente es de gran utilidad para analizar los distintos procesos que ocurre en el material al variar la energía del ión.

En la figura 7.1 se muestran las diferencias en el rango y apartamiento transversal para un ión de baja energía (360 keV) (Fig. 7.1 a y b) y alta energía (33 MeV) (Fig. 7.1 c y d).

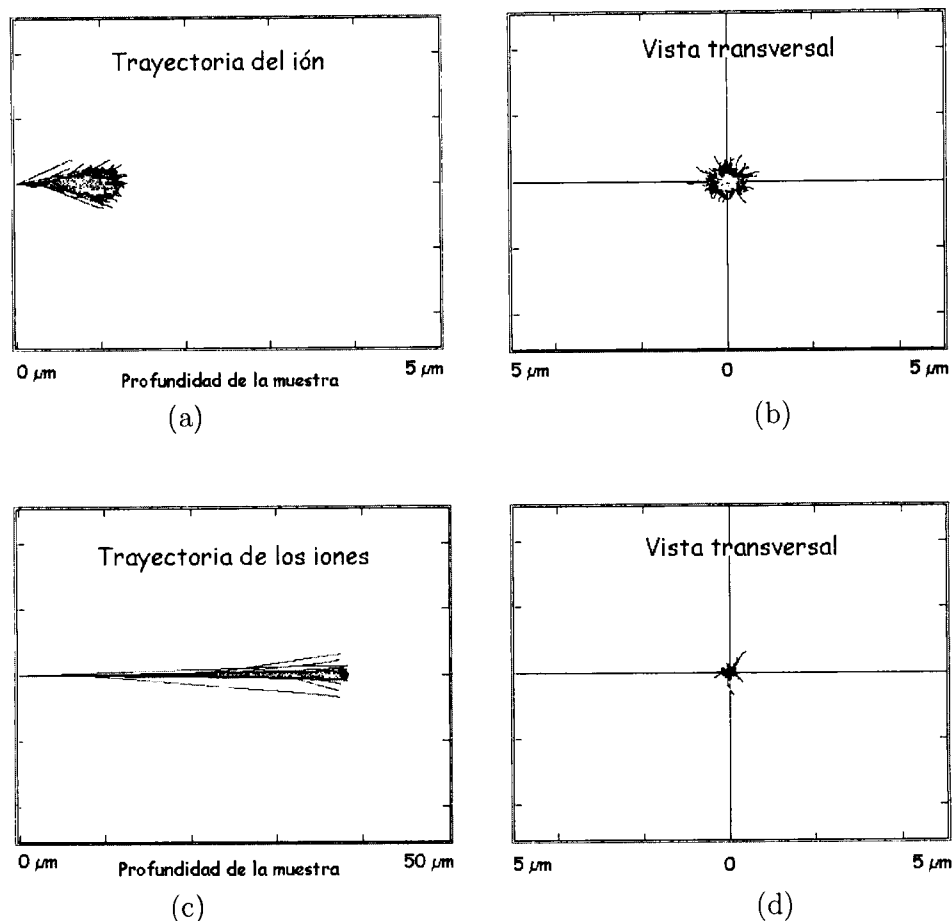


Figura 7.1: Trayectoria y desvío del ión nitrógeno con distinta energía al penetrar en una muestra de polietileno.

La interacción ión materia se puede simplificar definiendo dos regiones de acuerdo al mecanismo preponderante. En la primera el ión se frena progresivamente debido a su interacción con los electrones emitiendo una nube de electrones delta: zona de frenado electrónico. En esta zona se inducen la mayor cantidad de cortes de cadenas y otros fenómenos físico químicos. Cuando la energía disminuye prevalece la interacción nuclear induciendo una cascada de defectos antes de que finalmente se detenga (zona de frenado nuclear).

En la figura 7.1 a se muestra que una gran parte del polímero se encuentra afectado por la zona denominada de frenado nuclear. En la figura 7.1 c, en cambio, se observa que la zona de frenado electrónico es mucho más extensa y por esa razón no se produce gran dispersión, sólo

en la porción final del recorrido del ión es donde predomina el frenado nuclear.

Por otro lado se puede apreciar que el rango en cada uno de los casos es muy diferente, en el primero apenas alcanza el micrón, mientras que el segundo son varias decenas de micrones. En las figuras 7.1 b y d se muestra un corte perpendicular de las trayectorias, la diferencia entre ambas indica que la dispersión espacial del ión es mucho mayor a bajas energías.

Básicamente, resulta que cuando se utilizan iones de alta energía estos penetran varias decenas de micrones en el material y producen cambios físico químicos como ser entrecruzamiento en una zona mucho más extensas que un ión de baja energía. En este último caso la cascada de defectos se produce en distancias del orden del micrón lo cual representa un gran porcentaje del total de zona afectada. En cambio, en el caso de iones altamente energéticos el frenamiento nuclear con su correspondiente zona amorfizada se produce a distancias mucho mayores del orden de las decenas de micrones, según el ión utilizado representando un pequeño porcentaje de la zona total afectada por el mismo.

Para el nitrógeno a una energía de 33 MeV prácticamente la mayor parte de su energía se disipa emitiendo electrones delta. En la figura 7.2 se representa la energía perdida por unidad de camino ($\text{eV}/\text{\AA}$) resultando esta tres veces mayor para altas energías con respecto a las bajas energías de implantación. Los átomos o núcleos retrodispersados se distribuyen uniformemente en casi todo el volumen afectado al implantar la muestra. No sucede lo mismo en el caso de la irradiación donde solo una pequeña porción del volumen irradiado se ve afectado por ellos.

El número de iones implantados en este trabajo son pequeños con respecto al número de átomos por unidad de volumen, por lo tanto la cantidad de átomos que quedan en la muestra provenientes del haz incidente, luego de la irradiación, no supera al 1% de los átomos de la muestra, por lo cual se considera que los mismos no afectan por su cantidad al material en forma substancial.

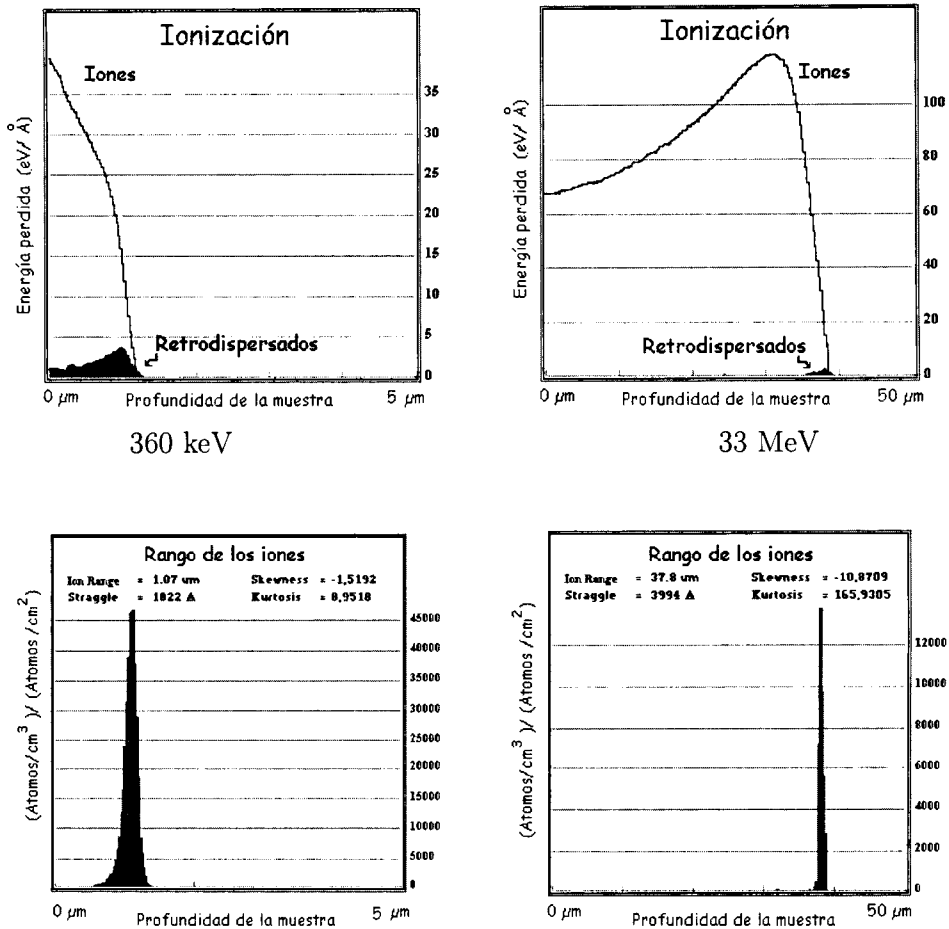


Figura 7.2: Energía de ionización y rango de iones nitrógeno para distintas energías en polietileno.

7.2. Implantación iónica

De los resultados experimentales se observa (Fig. 6.1) que la implantación varía la rugosidad superficial del material ya que al irradiar cambia la microestructura de la superficie. Esto sucede pues la energía utilizada para la implantación (360 keV) es suficiente para modificar la estructura molecular del polímero produciendo entrecruzamientos en un volumen pequeño muy cercano a la superficie principalmente a causa del bajo poder frenador electrónico. Por otro lado los iones generan nuevas uniones químicas que también favorecen el endurecimiento de la superficie, pues deja a las cadenas con poco movimiento. Esta característica de la superficie

irradiada se manifiesta en la medición del coeficiente de fricción. Con los distintos lubricantes el coeficiente crece con la fluencia de implantación, aunque para la solución de albúmina por la degradación del material que provoca, presente un comportamiento distinto. Al friccionar en la zona de contacto entre los dos cuerpos se eleva la temperatura produciendo una precipitación de proteínas que actúan como un tercer cuerpo produciendo mayor daño en la superficie desgastada. Los valores obtenidos para los coeficientes de fricción concuerdan con los hallados en la literatura [2, 3, 4].

El polímero sin irradiar presenta mayor fluidez y adhesión, esto se ve en los borde de las escaras y en el centro de la misma escara, donde hay material adherido en forma de partículas. A medida que va aumentando la fluencia de implantación el material se vuelve más frágil debido al endurecimiento producido por el entrecruzado de las cadenas y la abrasión es el mecanismo de desgaste que predomina. Esto es consecuencia de una respuesta elástica o inelástica del material. Las cadenas poliméricas no irradiadas tienen mayor movimiento, respondiendo elásticamente a la fuerza que le realiza la contraparte. En cambio el polímero irradiado, entrecruzado, pierde la movilidad de sus cadenas. Esto produce que ante la fuerza aplicada responda en forma inelástica y se corte.

La superficie sin irradiar es menos rugosa y el desgaste es interfacial con fuerte componente de desgaste adhesivo. Al aumentar la rugosidad el área neta de contacto disminuye y al aumentar el entrecruzamiento, por lo tanto la dureza, comienza a fallar la subsuperficie. Se propagan fisuras alrededor de las crestas y producen partículas con otra relación de tamaño-forma.

Debido a la energía del haz de iones del implantador la capa reforzada tiene un espesor muy pequeño (entre 0,5 y 1,5 μ m) y sin importar la carga aplicada en el ensayo de desgaste esta es eliminada rápidamente como lo demuestra la medición del coeficiente de fricción el cual en poco tiempo alcanza el mismo coeficiente de la muestra no implantada. Efecto que también puede comprobarse midiendo la altura de la escara producida que en todos los casos resulta

mucho mayor a $10 \mu\text{ m}$. La cuantificación del desgaste en estas muestras no pudo llevarse a cabo a pesar que se probaron dos métodos para cuantificarlo. El método de pesada es imposible ya que en la superficie del material polimérico quedan adheridas partículas de la contraparte, esto hace que las muestras tengan un peso igual o mayor al que tenía antes del ensayo. La medición del ancho de la escara no puede tomarse en cuenta pues al tener deformación plástica por la carga aplicada, siempre se obtiene el mismo ancho.

La superficie presenta deshidrogenización severa y grafitización como lo muestra el cambio de color en las muestras.

7.3. Irradiación iónica

Como se discutió en la sección anterior los fenómenos de la irradiación y la implantación son muy diferentes por lo tanto conducen a distintos resultados. De las curvas de desgaste se puede observar que la resistencia al desgaste en función de la fluencia es mayor a medida que aumenta la fluencia hasta llegar a una fluencia óptima a partir de la cual decrece.

Esta fluencia óptima está relacionada con el tipo de ión, su energía y por supuesto con la forma en que pierde su energía al penetrar al material. Resultados de trabajos anteriores de este grupo [5] en los cuales se grafica la fluencia óptima en función del poder frenador para distintos polímeros e iones, muestran un alto nivel de correlación (Fig. 7.3) ya que los datos se agrupan aproximadamente en una línea, es posible por lo tanto estimar el rango de fluencia a utilizar.

Las fluencias óptimas, halladas en el desgaste como las que se encontraron en mediciones de FTIR con todos los iones en este trabajo de tesis también fueron incluídas en la figura 7.3. Para el nitrógeno no se puede tomar el resultado como cuantitativo, sino en forma cualitativa ya que la fluencia no fué medida durante el experimento como en los otros casos, sino que fué estimada a partir de la corriente inicial del haz iónico y en algunos casos la misma variaba

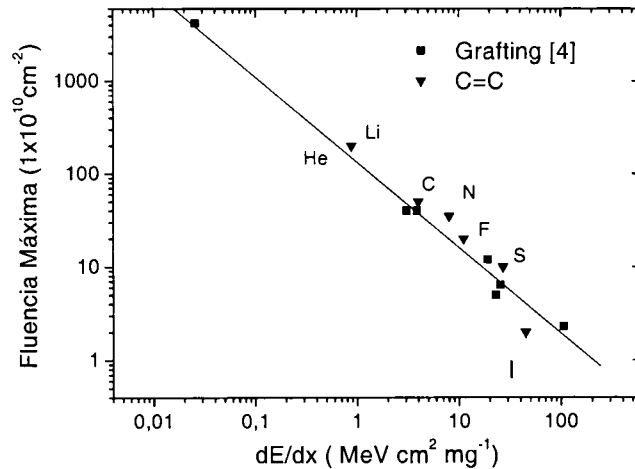


Figura 7.3: Curva empírica de poder frenador en función de la fluencia óptima.

durante la irradiación.

En estas muestras se observa un comportamiento similar a las implantadas en las cuales el mecanismo de adhesión es preponderante para fluencias menores a la óptima y una mezcla de los dos procesos en la fluencia óptima y luego de abrasión para fluencias mayores. La muestra sin irradiar presenta ondas transversales a los surcos de abrasión que se relacionan con microfisuras [4].

Por la interacción con las asperezas generadas por la radiación en la superficie del polímero, se generan partículas de tamaño micrométrico entre 1-3 μm . El tamaño de las mismas es mayor que las que se producen por la implantación a menor energía. Estas últimas, de 0,1-0,5 μm , según se encuentra en la literatura [6] son las que provocarían inflamación y procesos adversos para la prótesis.

7.4. FTIR

La absorbancia de la unión C=C presenta un máximo en función de la fluencia, al igual que en las curvas de desgaste se encuentra un máximo a la resistencia al desgaste. A fin de obtener información cuantitativa acerca de los parámetros físicos involucrados en este fenómeno, se aplicó un modelo simple para describir la existencia de un máximo de absorbancia como función

de la fluencia aplicada siguiendo la idea desarrollada por Mazzei et al [7].

Cuando un ión pesado penetra en un polímero la mayor parte de la energía se deposita en las zonas cercanas a su trayectoria. Se definen dos zonas: una zona central o núcleo que muestra un alto índice de daño el cual se encuentra rodeado por otra zona, denominada halo o penumbra, generada por los electrones secundarios que tienen energía suficiente como para dejar el núcleo. Es en esta última donde se producen gran cantidad de cambios físico-químicos, como por ejemplo: formación de radicales libres, uniones múltiples carbono-carbono, cortes de cadenas y entrecruzamientos entre ellas. Cuando la fluencia alcanza un determinado valor comienza a ser importante la superposición de las zonas afectadas por el ión, en particular cuando la zona central de un ión se superpone con el halo de otro ión disminuye la producción de los efectos físico químicos observados. Si la zona del núcleo no existiera la curva llegaría a un dado valor constante de saturación, luego este fenómeno de interferencia puede explicar la existencia de un máximo en la absorbancia medida como función de la fluencia y la disminución del desgaste medida en este trabajo.

Para estudiar dicho comportamiento, se realizó una simulación Monte Carlo que consiste en llenar al azar un área unidad con un dado número de discos, formados por dos círculos concéntricos de radio R_N y R_H que representan el radio del núcleo y el halo respectivamente. Se define como área efectiva, es decir el área donde se producen los cambios físico-químicos inducidos por el ión en el material, a la diferencia entre el área de los círculos con radio R_H y el área de los círculos con radio R_N . Por lo tanto una estimación numérica global de los cambios físico-químicos producidos en el material para cada fluencia estará representado por un área efectiva normalizada al área total. En la figura 7.4 se comparan los datos obtenidos con este simple modelo con aquellos obtenidos por espectroscopía de infrarrojo. Se puede observar una buena concordancia con los datos experimentales. Cuando el polietileno es irradiado se producen fundamentalmente radicales libres entre otros efectos químicos. Además en el PE,

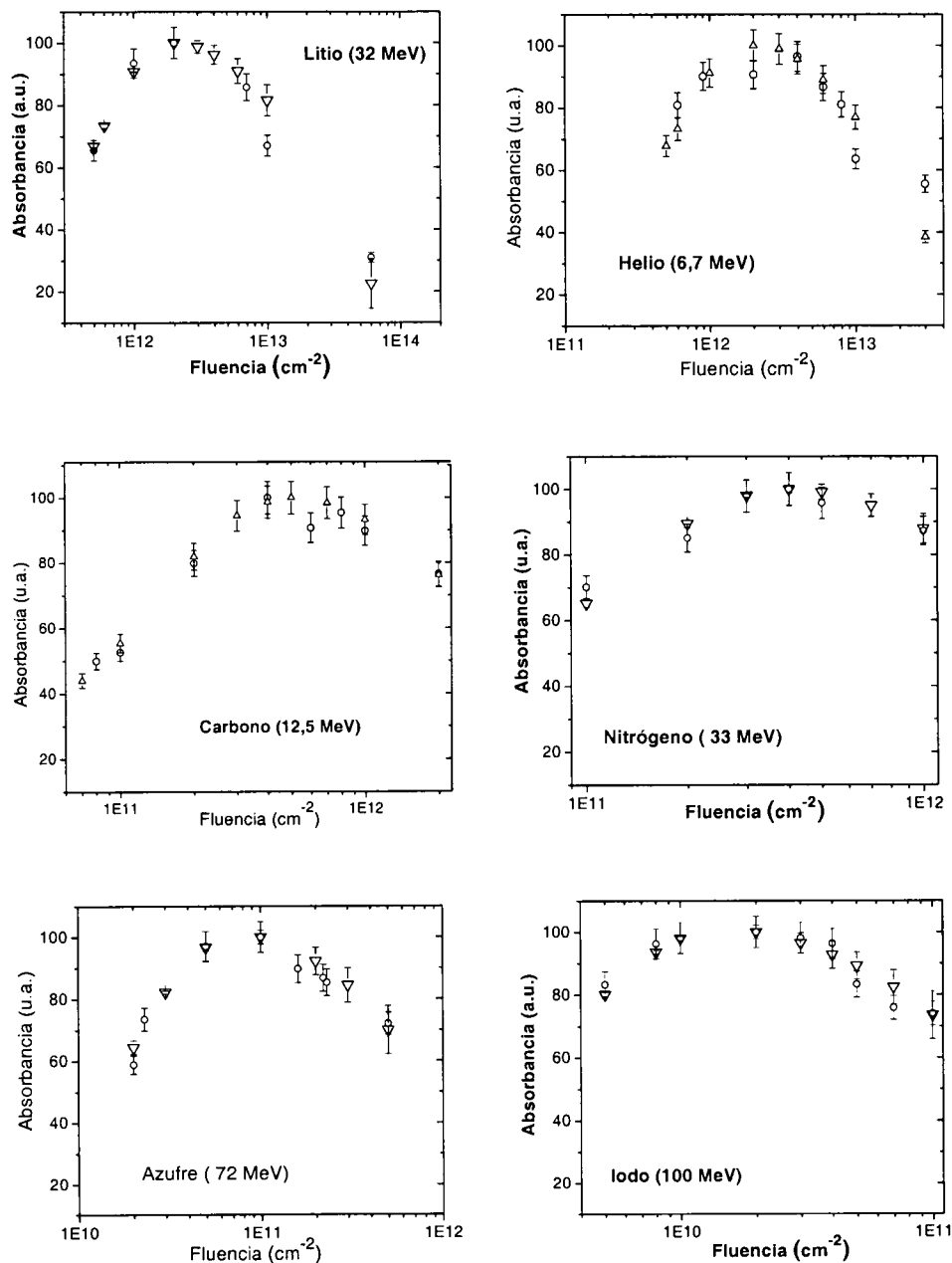


Figura 7.4: Absorbancia de la banda C=C en UHMWPE como función de la fluencia. Los círculos representan los datos experimentales y los triángulos la simulación MC.

a diferencia de otros, el corte de cadenas (scission) es poco probable comparado con el entrecruzamiento de las mismas (crosslinking), ya que al ser un material tan denso y con cadenas tan largas la probabilidad de recombinación cuando se produce el corte de una unión por el ión es muy alta. Por lo tanto, la mayoría de las transformaciones físico químicas que ocurren

en el material se debe a la existencia de estos radicales. En particular cuando dos radicales libres se generan en posiciones próximas en una misma molécula, pueden inducir la formación de la unión C=C. Si en cambio se crean en distintas cadenas poliméricas pueden producir el entrecruzamiento de las mismas, el cual es imposible de detectar por la espectroscopía de infrarrojo. En consecuencia se podría inferir indirectamente, la intensidad del entrecruzamiento, asumiendo que es proporcional a la cantidad de radicales libres, mediante la medición de la absorbancia de la doble banda C=C. Esta suposición se basa en el hecho experimental de que la absorbancia en función de la fluencia presenta un máximo a aproximadamente la misma fluencia en la cual se observa una mejora en las propiedades de desgaste. Las propiedades de desgaste tienen una relación directa con la cantidad de entrecruzamiento de cadenas generadas por el ión.

La simulación también nos permite determinar los tamaños de los radios R_N y R_H para cada ión. En la tabla 7.1 se muestran los resultados obtenidos con la simulación:

Tabla 7.1: Ión, fluencia máxima, radio del halo R_H , radio del núcleo R_N determinado por el programa MC y radio del núcleo R_T calculado usando un modelo de Tombrello [8]

Ión	Fluencia (cm^{-2})	R_H (nm)	R_N (nm)	R_T (nm)
He	$2,0 \times 10^{12}$	$8 \pm 1,0$	$0,9 \pm 0,1$	0,7
Li	$2,0 \times 10^{12}$	$8 \pm 1,0$	$1,0 \pm 0,1$	0,7
C	$5,0 \times 10^{11}$	$15 \pm 1,0$	$2,5 \pm 0,2$	1,7
N	$3,5 \times 10^{11}$	$17 \pm 1,0$	$2,9 \pm 0,2$	2,7
S	$1,0 \times 10^{11}$	$39 \pm 1,5$	$5,4 \pm 0,4$	5,6
I	$2,0 \times 10^{10}$	$95 \pm 2,0$	$11,4 \pm 0,8$	13,0

El radio del núcleo también fué calculado utilizando un modelo descrito por Tombrello [8] cuya predicción se muestra en la última columna. El modelo toma en cuenta el transporte de energía de los electrones secundarios a lo largo del camino del ión y asume que las uniones químicas en el material se cortan cuando la energía depositada por los electrones es mayor que un determinado valor e_c , considerado un parámetro libre.

A partir de estas observaciones es posible determinar el radio del núcleo el cual depende

del poder frenador, la densidad del material y de e_c que es un parámetro libre. El cálculo se realizó tomando la densidad del polietileno como $\rho = 0,93 \text{ g/cm}^3$, $e_c = 0,0012 \text{ eV/\AA}^3$ y los valores correspondientes de poder frenador de cada ión. Se puede apreciar que existe una buena correlación entre este modelo y las mediciones del trabajo.

De los datos obtenidos de la bibliografía se encuentra que las muestras irradiadas con fluencia mayor a $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ se encuentran carbonizadas por la dehidrogenización de las muestras [9] y a esta grafitización le atribuyen la mejora en el desgaste.

La grafitización de las muestras puede detectarse a simple vista ya que con la fluencia varía el color de la superficie de la muestra o a través de los espectros FTIR por los picos característicos del grafito, unión C–C en 1632 y 1660 cm^{-1} . En las muestra irradiadas de esta tesis no se encontró cambio de color ni los picos característicos en los espectros de FTIR.

Referencias

- [1] www.srim.org
- [2] M. Chandrasekaran, l.y. Wei, K.K. Venkateshwaran, A.W. Batchelor and N.L. Loh. Tribology of UHMWPE tested against a stainless steel counterface in unidirectional sliding in presence of model synovial fluids *Wear* (1998); **223**: 13-21.
- [3] S. Ge, Q. Wang, D. Zhang, H. Zhu, D. Xiong, C. Huang and X. Huang. Friction and wear behaviour of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramic. *Wear* (2003); **225**: 1069-75.
- [4] W. Shi, H. Dong and T. Bell. Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V. *Materials Science & Engineering A* (2000); **291**: 27-36.
- [5] R. Mazzei, G. García Bermúdez, D. Tadey and C. Rocco. Grafting of poly(vinylidene fluoride) foils induced by swift heavy ions. *Nucl. Instr. and Meth B* (2004); **218**: 313-17.
- [6] J.L. Peris Serra, F. Molla Domenech, J.C. Navarro Mateo, C.A. Vicente M.Peris Sanchez, J. L. Gonzalez Carrasco and J.Prat Pastor, Análisis comparativo de desgaste de UHMWPE en un simulador simplificado de prótesis de rodilla. *Revista de Biomecánica* (2002); **38**: 5-8.
- [7] R. Mazzei, E. Smolko. Target theory applied to swift heavy ions track grafting experiments. *Nucl. Instr. and Meth B* (1997); **132**: 452-56.
- [8] T. A. Tombrello. Predicting latent track dimensions. *Nucl. Instr. and Meth. B* (1994); **94**: 424-28.
- [9] A. Valenza, A.M. Visco, L. Torrisi and N. Campo. Characterization of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) modified by ion implantation *Polymer* (2004); **45**: 1707-15.

Capítulo 8

Conclusiones

Las principales conclusiones se pueden enumerar de la siguiente manera:

El trabajo de tesis constituye uno de los primeros trabajos, en nuestro conocimiento, referente a la aplicación de iones pesados a altas energías con el objeto de modificar las propiedades mecánicas superficiales del polímero UHMWPE.

De los trabajos realizados se observa que se puede obtener, con iones de alta energía, una mejora sustancial en la resistencia al desgaste en UHMWPE a fluencias de aproximadamente cuatro órdenes de magnitud inferiores de aquellas publicadas en la literatura utilizando iones a menor energía. (Implantación)

Las muestras tratadas con iones de alta energía no presentan indicios de grafito indicando la poca deshidrogenización superficial producida por la irradiación en el material.

La conjunción de estos dos resultados muestran que, por medio de la técnica utilizada, se logra un entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en una zona con mayor profundidad, del orden de decenas de micrones, sin variar sustancialmente las propiedades del UHMWPE salvo en la superficie.

Se encuentra además la existencia de una fluencia óptima, en la cual la resistencia al desgaste y la generación, por la irradiación, de uniones dobles $C=C$ en UHMWPE es máxima. Resultados recientes, obtenidos por el grupo muestran, analizando distintas irradiaciones de polímeros como PP, PVDF o PMMA, que la intensidad observada por espectroscopía de infrarrojo o el grado de polimerización por injerto presenta un máximo como función de la fluencia. Este

resultado es de singular importancia ya que indica que existe una fluencia óptima para cada tipo de ión y energía para la cual se maximiza una determinada propiedad en el material.

La presencia del máximo se puede describir de la siguiente forma: la zona total de penumbra o halo para bajas fluencias se incrementa linealmente con el número de iones. A una determinada fluencia este incremento deja de ser lineal pues las zonas comienzan a superponerse. Cuando esto ocurre, zonas previamente de penumbra disminuyen su área total por acción de la zona carbonizada perteneciente a otro ión. De esta forma se puede explicar la existencia de un máximo en aquellas propiedades físico-químicas producidas en la región de penumbra. Por lo tanto determinadas transiciones de espectroscopía de infrarrojo y, en el caso particular de este trabajo, la resistencia al desgaste pueden en determinadas condiciones presentar un máximo en su intensidad como función de la fluencia.

Es un resultado de gran importancia que a esa fluencia óptima se encuentra una reducción considerable en el desgaste, comparada con la muestra no irradiada en aproximadamente un factor cinco.

El estudio cuidadoso de la forma de estas curvas, obtenidas experimentalmente, nos proveen información relevante sobre los efectos a nivel microscópico producidos por el ión como ser: las dimensiones del área carbonizada y de penumbra la cual dependen fuertemente de la naturaleza del material y de la energía y tipo de ión incidente. La existencia de esta fluencia óptima se simuló por medio de un modelo geométrico simple, el cual nos permite estimar:

- el radio del halo (donde se producen los cambios físico químicos en el material por la irradiación) permitiendo tener una estimación indirecta del volumen de material entrecruzado.
- el radio del núcleo de la traza iónica.

Por último, en cuanto a los mecanismos que gobiernan el desgaste se observa que por debajo de la fluencia óptima el mismo es mayoritariamente adhesivo interfacial mientras que por

encima de esta fluencia el mecanismo, mezcla entre adhesivo y abrasivo, tiene preponderancia de falla cohesiva.

Es importante hacer notar que corrientes de pocos nanoamperes (10^{-9}) de iones pueden modificar las propiedades superficiales en pocos segundos de irradiación. Esta propiedad que presenta la irradiación es de gran importancia porque a pesar de utilizar el tiempo de irradiación de un instrumento tan complejo y por lo tanto costoso como es un acelerador de iones al ser el tiempo por muestra tan pequeño su costo unitario es despreciable y lo hace muy competitivo. Es de destacar que no existen métodos alternativos a los efectos inducidos por los iones pesados. Por esa razón debería promoverse la utilización de iones para modificar las propiedades de los materiales.

Como trabajos futuros se propone:

- Analizar el comportamiento viscoelástico de los films de UHMWPE irradiados utilizando un DMA (Analizador mecánico dinámico), determinando como varía la temperatura de transición vítrea (T_g), su relación con la fluencia, energía y tipo de ión.
- Estudiar las propiedades nanométricas de la superficie irradiada por medio de un nanodurómetro.
- Desarrollar modelos de interacción ión- polímero que nos permita predecir los resultados obtenidos y conocer los mecanismos posibles.

Listado de publicaciones y presentaciones a congresos

Trabajos presentados en congresos nacionales

♣ *Estudio del desgaste de polietileno de alto peso molecular irradiado con iones*, **M.F. del Grosso**, E. Forlerer, V.C.Chappa, G. García Bermúdez, D. Peix y A. Filevich. 89* Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Bahía Blanca, Argentina, Septiembre de 2004.

♣ *Efecto de la fluencia en la irradiación de polímeros con iones pesados*, V. C. Chappa, **M.F. del Grosso**, G. García Bermúdez, M. Alurralde y R. Mazzei. 89* Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Bahía Blanca, Argentina, Septiembre de 2004.

♣ *Análisis de superficies con iones pesados*, V. C. Chappa, **M.F. del Grosso**, G. García Bermúdez, M. Alurralde y D. Abriola, 89* Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Bahía Blanca, Argentina, Septiembre de 2004.

♣ *Estudio del coeficiente de fricción en el desgaste por deslizamiento de polietileno (UHMW-PE) con acero inoxidable*, **M.F. del Grosso**, E. Forlerer, V.C.Chappa, G. García Bermúdez, D. Peix y A. Filevich, 89* Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, Bahía Blanca, Argentina, Septiembre de 2004.

♣ *Determinación de las dimensiones de las trazas producidas por los iones pesados en materiales aislantes*, **M.F. del Grosso**, V. C. Chappa, G. García Bermúdez y R. Mazzei. 90* Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina, La Plata, Argentina, Septiembre de 2005.

Trabajos presentados en congresos binacionales con referato

♣ *Efecto de la implantación de nitrógeno en el desgaste por deslizamiento lubricado de UHMWPE contra acero inoxidable*, **M.F. del Grosso**, E. Forlerer, M.E. Bonus, M. Alurralde, A. Filevich, G. García Bermúdez, Jornadas SAM -CONAMET 2003, San Carlos de Bariloche, Argentina, Agosto de 2003.

♣ *Estudio del desgaste en UHMWPE irradiado con nitrógeno*, **M.F. del Grosso**, V.C. Chappa, E. Forlerer y G. García Bermúdez, Jornadas SAM -CONAMET 2005, MEMAT 2005, Mar del Plata, Argentina, Octubre de 2005.

Trabajos presentados en congresos internacionales

♣ *Grafting on polypropylene pores using the residual active sites alter the etching process*, R. O. Mazzei, G. García Bermúdez, V.C. Chappa y **M.F. del Grosso**, The Sixth International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, SHIM 2005, Alemania, Mayo de 2005.

♣ *New technique to estimate the track dimensions induced by heavy ions on UHMWPE*, **M.F. del Grosso**, V. C. Chappa, G. García Bermúdez y R. O. Mazzei, VI Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications, Iguazú, Argentina. Octubre de 2005.

Publicaciones Internacionales

♣ *Infrared spectroscopy analysis of physico-chemical modifications induced by heavy ions in ultra high molecular weight polyethylene*, V. C. Chappa, **M.F. del Grosso**, G. García Bermúdez y R. O. Mazzei, Nucl. Instr. and Meth., Vol. **243**(2006) 58-62.

♣ *A novel technique to estimate the track dimensions induced by heavy ions on UHMWPE*, **M.F. del Grosso**, V. C. Chappa, G. García Bermúdez y R. O. Mazzei, Nucl. Instr. and Meth., Vol. **245**(2006) 281-283 .

♣ *Wear improvement of ultra high molecular weight polyethylene by heavy ion beams*, M.F. del Grosso, V. C. Chappa, E. Forlerer, G. García Bermúdez y M. Behar, enviado para publicación.

♣ *Development of a Monte Carlo simulation program for elastic recoil spectrometry*, V.C. Chappa, M.F. del Grosso, G. García Bermúdez, D. Abriola y M. Alurralde, Acta Phys. Hung. A., en prensa.

Agradecimientos

Quiero expresar mi mas sincero agradecimiento a una gran cantidad de personas e Instituciones que contribuyeron para que este trabajo de tesis pudiera llegar a su fin.

Al Dr. Gerardo García Bermúdez, pues gracias a él pude realizar mi doctorado, por su extraordinaria paciencia, su constante apoyo y por la formación que me ha brindado.

A la Dra. Elena Forlerer su colaboración con los conceptos de desgaste.

A las Unidades de Actividad Física y Materiales de la Comisión Nacional de Energía Atómica por brindarme la infraestructura para la realización de este trabajo.

Al Ing. Dante Peix por su ayuda invaluable en el corte de las muestras y fabricación de las distintas prensas y otras piezas que se necesitaban para este trabajo.

A las Sras. Adriana Dominguez y Sara Novas por darme todos los turnos que necesitaba y por su buena predisposición para obtener las fotos en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Al Dr. Rubén Mazzei por su ayuda en la aplicación de la espectroscopía FTIR y la interpretación de datos obtenidos.

A los técnicos y operadores del TANDAR que cuando pudieron, pasaron el haz para que realizáramos las irradiaciones.

Al Dr. Alberto Filevich por las implantaciones de las muestras.

A los Dres. Manuel Iribarren y Rómulo Cabrini que me prestaron el micrótopo y me asesoraron en el corte.

Al Dr. Ramón Pizarro y el Sr. Jorge Ibañez que me ayudaron a obtener la solución de albúmina.

A la Lic. Verónica Chappa por su ayuda en la edición y escritura en LATEX de esta tesis, por acompañarme siempre sobre todo en los momentos de bajón y por su amistad.

A mis compañeros y amigos de toda la carrera Cinthia y Adrián.

A mis padres que me apoyaron en todo momento para que pudiera realizar esta tesis y que me enseñaron que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos.

Y finalmente a Hugo y a mis hijos, Fiorella y Franco, por su comprensión y ayuda en los años que le dediqué a esta tesis.