



Universidad
Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología

GRADO EN INGENIERÍA
DE TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Trabajo de Fin de Grado

ESTUDIO DEL DESGASTE DE RECUBRIMIENTOS DE TI
GRADO 2 PROCESADOS POR PROYECCIÓN FRÍA
(COLD SPRAY)

Jorge Bañuls Sánchez

Director: Dr. Claudio J. Múnez

Curso Académico 2022/23



Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Trabajo de Fin de Grado

El presente trabajo, titulado Estudio del Desgaste de Recubrimientos de Ti Grado 2 Procesados por Proyección Fría (Cold Spray), constituye la memoria correspondiente a la asignatura Trabajo de Fin de Grado que presenta D. Jorge Bañuls Sánchez como parte de su formación para aspirar al Título de Graduado en Ingeniería de Tecnologías Industriales. Este trabajo ha sido realizado en la Universidad Rey Juan Carlos bajo la dirección del Dr. Claudio José Múnez Alba.

Móstoles, 20 de mayo de 2023.

Contenido

1.	Resumen.....	5
2.	Introducción.....	7
2.1.	Propiedades mecánicas.....	7
2.2.	Bio-compatibilidad.....	10
2.3.	Reparar antes de sustituir.....	10
2.4.	Proyección fría (Cold Spray, CS).....	12
2.5.	Ensayos de desgaste por deslizamiento.....	18
3.	Objetivos.....	20
4.	Procedimiento experimental.....	22
4.1.	Materiales.....	22
4.1.1.	Polvo de Titanio Grado 2.....	22
4.1.2.	Sustrato.....	25
4.1.3.	Recubrimiento.....	26
4.1.3.	Preparación metalográfica.....	27
4.3.	Caracterización previa.....	29
4.3.1.	Rugosidad.....	29
4.3.2.	Microscopía óptica – medición de porosidad y espesor.....	30
4.3.3.	Microdureza.....	31
4.3.4.	Microscopía electrónica de barrido.....	32
4.5.	Caracterización tribológica.....	32
4.5.1.	Tasa de desgaste específica (k).....	34
4.5.2.	Tasa de desgaste (h).....	35
4.5.3.	Coefficiente de Fricción.....	37
5.	Resultados y discusión.....	38
5.1.	Caracterización previa.....	38
5.1.1.	Rugosidad.....	38
5.1.2.	Microscopía óptica – medición de espesor y porosidad.....	38
5.1.3.	Microdureza.....	40
5.1.4.	Microscopía electrónica de barrido.....	43
5.2.	Caracterización tribológica.....	45
5.2.1.	Tasa de desgaste específica (k).....	45
5.2.2.	Tasa de desgaste h.....	47
5.2.3.	Coefficiente de fricción (CoF).....	48
6.	Conclusiones.....	50

7. Trabajo futuro.....	52
8. Bibliografía.....	53

1. Resumen.

El titanio y sus aleaciones son materiales altamente valorados en diversos sectores tecnológicos, como la industria aeronáutica, debido a sus excelentes propiedades. Presentan una relación resistencia-peso elevada debido a su baja densidad, lo que los hace más atractivos en comparación con materiales como el acero. Además, el titanio tiene una excelente resistencia a la corrosión, lo que lo hace ideal para aplicaciones en el sector médico, como prótesis e implantes.

Las propiedades mecánicas del titanio y sus aleaciones varían según el tipo de aleación utilizada. Las aleaciones de titanio se clasifican en tres grupos según su microestructura: aleaciones fase α , aleaciones bifásicas α - β y aleaciones fase β . Las aleaciones fase α tienen una máxima resistencia a la tracción y a la corrosión a altas temperaturas, pero a temperatura ambiente su resistencia es más baja. Las aleaciones bifásicas α - β presentan una mayor resistencia mecánica y admiten tratamientos térmicos para mejorar sus propiedades. Las aleaciones fase β tienen una densidad superior y un módulo más cercano al del hueso, lo que las hace interesantes para aplicaciones médicas. Estudios in vitro han demostrado que elementos como Nb, Ta y Zr son estabilizadores de la fase β y presentan una alta adhesión celular y biocompatibilidad.

La bio-compatibilidad es una propiedad importante en los biomateriales utilizados en prótesis e implantes. El titanio es completamente inerte e inmune a la corrosión por los fluidos y tejidos del cuerpo humano, lo que evita el riesgo de rechazo cuando se implanta en el cuerpo. Por esta razón, el titanio se utiliza en ortopedia y cirugía reconstructiva, especialmente en prótesis de cadera e implantes dentales. Las aleaciones de titanio, como Ti6Al4V, son especialmente adecuadas debido a su resistencia mecánica y biocompatibilidad.

Los materiales utilizados en prótesis pueden verse afectados por fenómenos de desgaste, lo que puede provocar la degradación y pérdida de propiedades del material. Aunque el titanio tiene una buena resistencia al desgaste por deslizamiento, con el tiempo puede deteriorarse superficialmente, lo que puede causar problemas para la salud del paciente. El desgaste puede ocurrir especialmente en las partes de la prótesis que soportan cargas más altas, como el vástago y el inserto cotiloideo de las prótesis de cadera. Este desgaste puede provocar inflamación y aflojamiento de los componentes, lo que se conoce como "aflojamiento aséptico".

La técnica de Proyección Fría o "Cold Spray" es un tipo de técnica de fabricación aditiva mediante proyección térmica de material en polvo sobre una superficie. Algunos estudios realizados recientemente han demostrado que las propiedades físicas de un material pueden mejorar cuando se forman mediante esta técnica. Por este motivo, el objetivo principal de esta investigación es evaluar el comportamiento de un recubrimiento de titanio puro, grado 2, aplicado sobre un sustrato de aleación de titanio y aluminio (Ti6Al4V) con tres condiciones de fabricación diferentes, para poder determinar la más adecuada para emplearse como recubrimiento de una prótesis de cadera.

Para lograr este objetivo, se han realizado una serie de ensayos previos para caracterizar el recubrimiento, previos a los ensayos de desgaste, para poder relacionar estas propiedades con los resultados obtenidos. Asimismo, se analizarán los mecanismos responsables de la degradación mecánica de los recubrimientos durante los ensayos macroscópicos y se determinará aquel recubrimiento que presente una mayor resistencia a desgaste.

Los resultados de la investigación demostraron que existe una clara relación entre la presión y la temperatura del gas impulsor durante la fabricación de los recubrimientos con sus propiedades mecánicas. En aquellos recubrimientos fabricados a mayor presión y temperatura, se han observado valores mayores de microdureza del material, además de valores más bajos de rugosidad superficial, porosidad y coeficientes de fricción, lo que provoca que el material sea más resistente a la degradación mecánica por deslizamiento.

2. Introducción.

El titanio y sus aleaciones se encuentran, a día de hoy, entre los materiales más cotizados para aplicaciones en diferentes sectores tecnológicos, como por ejemplo el aeronáutico, debido a sus excelentes propiedades. Desde el punto de vista mecánico, estos materiales presentan una elevada relación resistencia-peso, debido a su baja densidad. Esto los hace más atractivos si se comparan con otros materiales de elevada resistencia, como el acero.

Por otro lado, gracias a su excelente resistencia frente a la corrosión, el titanio tiene diversas aplicaciones en el sector de la medicina, como prótesis e implantes. Las posibilidades o ventajas de estos materiales, para su uso en implantes o prótesis, viene dada por una combinación de características, como son la inmunidad a la corrosión, bio-compatibilidad, la resistencia, la densidad y la capacidad para la unión con el hueso y otros tejidos (osteointegración).

2.1. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas del Ti y sus aleaciones varían según el tipo de aleación que se utilice. El Ti cuenta con dos estructuras alotrópicas. A bajas temperaturas, el Ti cristaliza en una estructura hexagonal compacta (“Hexagonal Close Packed structure”, HCP), la cual recibe el nombre de fase α . A altas temperaturas, la estructura cristalina se convierte en cúbica centrada en las caras (“Body Centred Cubic”, BCC), llamada fase β . Por ello, las aleaciones de titanio se pueden clasificar en 3 grupos según su microestructura:

- Aleaciones fase α : las aleaciones con estructura cristalina HCP son las que tienen una máxima resistencia a tracción y a la corrosión a temperaturas elevadas. Sin embargo, a temperatura ambiente los niveles de tensión son mucho más bajos y no admiten tratamiento térmico.
- Aleaciones bifásicas α - β : estas aleaciones presentan una mayor resistencia mecánica que las aleaciones α y sí que admiten tratamientos térmicos, aunque son menos maleables que las anteriores. Que admitan tratamientos térmicos es un aspecto importante ya que estos permiten mejorar las propiedades mecánicas del material. Este grupo de aleaciones de titanio son las más utilizadas (en más del 50 % de las aplicaciones) porque presentan la mejor combinación de propiedades. La más importante de este grupo es la aleación Ti6Al4V, que es la que hemos mencionado en el apartado de la biocompatibilidad.
- Aleaciones fase β : presentan una densidad superior en comparación con otras aleaciones comerciales. Generalmente tienen un módulo más bajo y, por lo tanto, más cercano al del hueso que las otras aleaciones. Es por ese motivo por el que durante los últimos años se están

desarrollando nuevos estudios basados en este tipo de aleaciones a partir de elementos de aleación biocompatibles como el Nb, Ta, Zr o Mo. Algunos estudios realizados in vitro demuestran que los elementos Nb, Ta y Zr son estabilizadores de la fase β y presentan una elevada adhesión celular además de no presentar toxicidad.

En la Tabla 1 se recogen datos de algunas de las aleaciones más usadas del titanio.

Aleación	Estructura	Módulo de elasticidad (GPa)	Límite elástico (MPa)
Ti CP Grado 2	α	100-105	276-360
Ti6Al4V	α - β	110-117	800-1100
Ti6Al7Nb	α - β	100-110	898-905
Ti12Mo6Zr2Fe	β	63-90	900-1150

Tabla 1. Comparación del módulo de elasticidad y el límite elástico de aleaciones típicas del titanio.

Las aleaciones α poseen una resistencia en condiciones ambientales mucho menor que las aleaciones α - β . Por ello no se han encontrado hasta la fecha importantes aplicaciones del titanio con esta microestructura en el sector de la ortopedia reconstructiva.

Si comparamos el módulo de elasticidad de las aleaciones de titanio con el del acero inoxidable (193 GPa), vemos que es notablemente inferior. Esta diferencia, en lo referido a las prótesis, es muy positiva, ya que con un módulo de elasticidad menor conseguimos que se acerque más a las propiedades de un hueso real. Si la rigidez del hueso y del implante difieren mucho, se produce un apantallamiento de cargas (“Stress shielding”). En ese caso, el implante soporta toda la carga y por lo tanto el hueso circundante irá perdiendo densidad hasta el punto de que se puede producir un aflojamiento de la prótesis y provocar que, con los años, el hueso se pueda llegar a separar del implante (NIINOMI, 1998). Este es uno de los principales motivos por lo que el titanio está desplazando al acero inoxidable en su uso en este ámbito.

No obstante, el hecho de que una aleación presente un módulo de elasticidad similar al del hueso, no es determinante en su elección, también influyen otros factores. Entre las aleaciones de Ti, las que tienen un módulo elástico más parecido al del hueso humano son las β . Sin embargo, este tipo de aleaciones

tienen una resistencia a fatiga baja (William D. Callister, 2013). Por tanto, podemos decir que las mejores aleaciones para implantes y prótesis son las aleaciones de titanio α - β .

En la Tabla 2 se muestra la composición de los diferentes grados de pureza que tiene el titanio.

Aleación	Composición (%)					
	N máx.	C máx.	H máx.	O máx.	Fe máx.	Ti mín.
Grado 1	0,03	0,1	0,015	0,18	0,2	99,5
Grado 2	0,03	0,1	0,015	0,25	0,3	99,2
Grado 3	0,05	0,1	0,015	0,35	0,3	99,1
Grado 4	0,05	0,1	0,015	0,40	0,5	99,0

Tabla 2. Composiciones típicas del aluminio comercialmente puro.

Como es lógico, Las propiedades mecánicas dependerán del grado de pureza del material. En la Tabla 3 se recogen algunas de estas propiedades. Además, se ha añadido la aleación Ti6Al4V, de uso muy común, para poder compararlas (Boyer, y otros, 1994) (Holt, y otros, 1996).

Aleación	Tensión de rotura σ_m (MPa)	Límite elástico σ_y (MPa)	Elongación a rotura ϵ (%)	Módulo de elasticidad (GPa)	Tipo de aleación
Grado 1	240	170	28	102,7	α
Grado 2	340	280	25	102,7	α
Grado 3	450	380	20	103,4	α
Grado 4	550	480	15	104,1	α
Ti6Al4V	895-930	825-870	6-10	110-114	$\alpha + \beta$

Tabla 3. Propiedades mecánicas de los distintos grados de pureza del titanio.

Los valores que se recogen en la Tabla 3 pueden variar según los procesos a los que estos metales son sometidos, como, por ejemplo, el uso de atmósferas inertes durante el proceso de sinterización para evitar un aumento de oxígeno en las piezas. Esto podría incrementar significativamente el límite elástico, desde los 170 MPa del Grado 1 hasta los 480 MPa del Grado 4.

2.2. Bio-compatibilidad.

Según la European Society for Biomaterials Consensus Conference II, un material bio-compatibile es aquel “destinado a interactuar con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo” (LEALI, y otros, 2009). Dicho de otro modo, la bio-compatibilidad es la propiedad de aquellos materiales que pueden ser usados en prótesis y otros objetos que, estando en contacto con tejidos y fluidos internos del cuerpo humano, no reaccionan con el medio en el que se implanta, dando como resultado una unión fuerte entre ambos. Aquellos materiales que cuentan con este tipo de propiedades se denominan biomateriales.

Dado que el titanio se caracteriza por ser completamente inerte e inmune a la corrosión por todos los fluidos y tejidos del cuerpo, no hay riesgo de rechazo cuando se utiliza para este tipo de aplicaciones (Furelos, 2013). Dentro de la medicina, el titanio se utiliza principalmente en el campo de la ortopedia y la cirugía reconstructiva. Debido a su buena resistencia mecánica puede usarse para sustituir huesos que soportan una gran carga, como la cadera (Figura 1-A). Para estos fines se utiliza concretamente la aleación Ti6Al4V (contiene un 6 % de aluminio y un 4 % de vanadio). Posee un módulo de elasticidad de entre 100 y 110 GPa y un límite elástico de aproximadamente 900 MPa. En otras aplicaciones, donde los materiales están sometidos a cargas inferiores, como en los implantes dentales, se suele utilizar titanio puro (figura 1b) (Furelos, 2013).

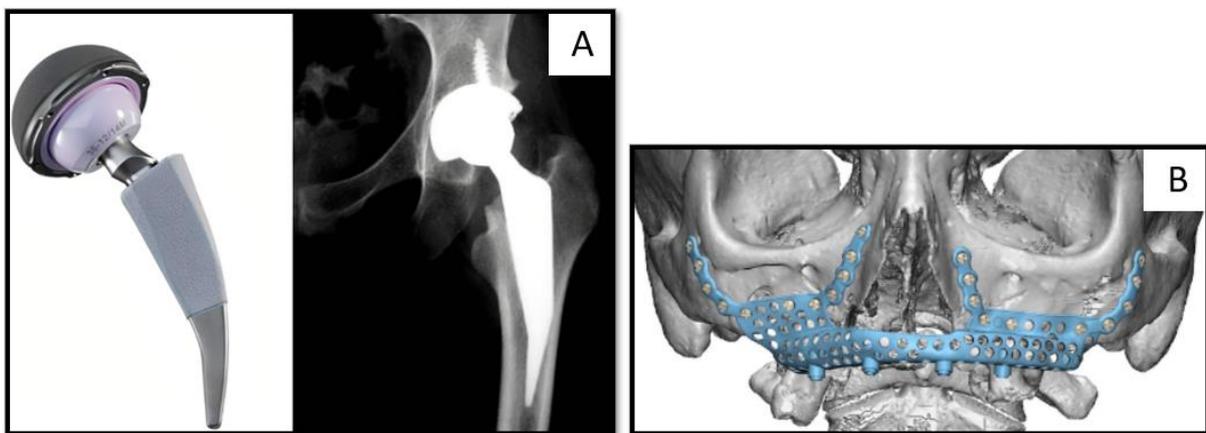


Figura 1. Prótesis de titanio de: A- Cadera; B- Hueso maxilar superior (Kajinris, 2019).

2.3. Reparar antes de sustituir.

La vida en servicio de los materiales usados en prótesis se puede ver, en muchas ocasiones, afectada por fenómenos de desgaste. Ahora tienes que decir en qué consiste el desgaste y decir que estos fenómenos provocan la degradación y pérdida de propiedades del material. El titanio, a pesar de tener una buena

resistencia al desgaste por deslizamiento, con el paso de los años acaba deteriorándose superficialmente, lo que puede presentar graves problemas para la salud del paciente.

El vástago y el inserto cotiloideo son las partes de la prótesis que transmiten el peso del paciente y, por ello, soportan las cargas más elevadas. Son los dos componentes de la prótesis de cadera con mayor riesgo de sufrir desgaste con el paso del tiempo. Estas son las partes de la prótesis que transmiten el peso del paciente.

Este desgaste de los componentes, por su uso, puede producir una reacción inflamatoria en la zona a largo plazo. Esto puede provocar el aflojamiento del inserto cotiloideo y del vástago del hueso donde ha sido implantada. Éste supondría el mecanismo más frecuente de fallo de una prótesis, y es lo que conoce como 'aflojamiento aséptico' (Martínez, 2019).

La solución habitual, cuando alguno de estos componentes falla, es la sustitución íntegra, reemplazándolo por otro nuevo. No obstante, la necesidad de adoptar medidas para el cuidado del medioambiente ha motivado a la comunidad científica a buscar soluciones para reducir la generación de residuos. En este sentido, optar por la reparación de las piezas dañadas en lugar de por su sustitución aportará grandes beneficios medioambientales. Por otro lado, este tipo de soluciones disminuyen los costes de producción y suponen un gran ahorro en tiempo y materiales.

Los métodos tradicionales de reparación de piezas metálicas someten a los materiales a fuertes cambios de temperatura, superando en ocasiones el punto de fusión. Las técnicas de proyección térmica (“Thermal Spray”, TS) han resultado ser eficaces para este fin, aunque por lo general presentan un gran inconveniente. En la mayor parte de los casos en los que se emplean este tipo de técnicas, el material proyectado que forma el recubrimiento se deposita en estado fundido o semi-fundido, lo que provoca efectos perjudiciales a nivel estructural del material. La generación de tensiones residuales por los grandes cambios de temperatura puede provocar la aparición de grietas y delaminación.

La técnica de proyección fría (Cold Spray, CS) se sitúa dentro de los métodos de proyección térmica, pero presenta un aspecto diferenciador respecto a las técnicas tradicionales de proyección térmica, y es que el polvo metálico no llega a fundirse en ningún momento, debido a que la temperatura que alcanza es inferior al punto de fusión del material proyectado. Como consecuencia, no modifica las propiedades mecánicas del sustrato, como ocurre en las técnicas de proyección térmica tradicionales. Además, se reducen significativamente las tensiones internas y los fenómenos de oxidación generada por los cambios de temperatura.

Otra de las grandes diferencias del Cold Spray frente a otras técnicas de proyección térmica es que en esta predomina el aporte de energía cinética a las partículas sobre el aporte térmico para la consolidación del recubrimiento.

2.4. Proyección fría (Cold Spray, CS).

Se trata de una técnica de proyección térmica en la que el material sobre el cual se aplica apenas sufre aumento de temperatura y, por lo tanto, no modifica sus propiedades mecánicas.

Desde la década de 1980 esta técnica ha ido desarrollándose y mejorándose hasta nuestros días. Dentro del CS existen dos tipos de equipos fundamentales, los de baja presión (“Low-Pressure Cold Spray”, LPCS) y los de alta presión (“High-Pressure Cold Spray, HPCS). La diferencia principal radica en la velocidad alcanzada por el polvo proyectado y en el punto en el cual se mezcla con el gas impulsor. Los equipos LPCS pueden impulsar las partículas a una velocidad de entre 300 y 900 m/s mezclando el polvo con el gas impulsor tras su paso por la sección divergente de la boquilla. Por otro lado, los equipos HPCS mezclan el polvo con el gas de forma axial antes de pasar por la boquilla, consiguiendo aumentar la velocidad hasta velocidades superiores a los 1200 m/s. Para este tipo de equipos es necesario introducir el polvo a una presión superior a la de la corriente del gas que circula por la pistola para evitar que el polvo sea rechazado (Rodríguez, 2020).

El principio de formación del recubrimiento mediante Cold Spray, en contraposición a otras técnicas de proyección térmica, es la deformación plástica, que se consigue mediante una elevada energía de impacto. Estos recubrimientos presentan menor porosidad, menos tensiones residuales, son más densos y se pueden alcanzar mayores espesores que con otras técnicas de proyección térmica (Sirvent de Haz, 2018).

La principal diferencia con la proyección térmica convencional es que, debido a la temperatura relativamente baja del gas impulsor, el polvo permanece en estado sólido durante el proceso de deposición. Así se evitan los típicos defectos inevitables del recubrimiento proyectado térmicamente, como la oxidación, las tensiones residuales y la generación de segundas fases. Además de la aplicación de recubrimientos, esta técnica está siendo ampliamente utilizada para la fabricación aditiva de materiales, ya que no hay límite para el espesor de la capa. La Figura 2 muestra un pequeño esquema de este proceso.

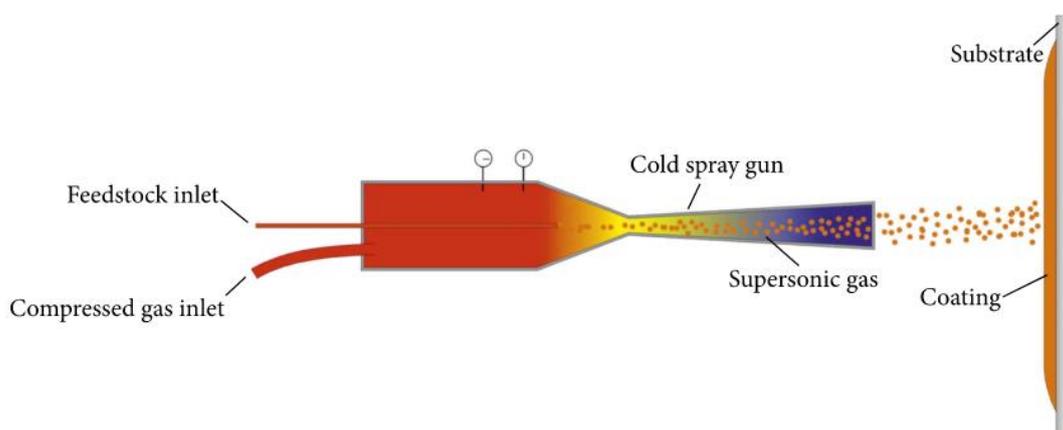


Figura 2. Esquema de la técnica de proyección fría (Yin, y otros, 2018).

Debido a la severa deformación plástica, esta técnica suele usarse principalmente con metales, aunque también hay estudios recientes con cerámicos y polímeros (Yin, y otros, 2018).

Los estudios en CS han demostrado que la incorporación de partículas al sustrato está asociada a la velocidad de las partículas proyectadas, de manera que se necesita una velocidad mínima para que haya adhesión. A partir de esta velocidad, que es conocida como velocidad crítica, la eficiencia de deposición aumenta hasta una velocidad umbral, llamada velocidad de erosión, a partir de la cual el mecanismo de interacción de las partículas al impactar con el sustrato cambia dando lugar a fenómenos de erosión. En este caso, las partículas lejos de quedar adheridas lo que hacen es rebotar. El rango de velocidades entre la velocidad crítica y la velocidad de erosión se denomina ventana de deposición.

Para cada tamaño de partícula, temperatura y tipo de material existe una velocidad crítica para una unión exitosa con el material base. Esto será necesario para producir la deformación plástica del grano proyectado en el momento en el que impacta con el sustrato. El esfuerzo de cizallado que se produce al impactar por encima de la velocidad crítica produce una deformación dirigida hacia los laterales del grano.

(Assadi, y otros, 2003) utilizaron una simulación de elementos finitos para estudiar la influencia de diversas propiedades de los materiales sobre la velocidad crítica en Cold Spray. Presentaron una formulación simple para la estimación de la velocidad crítica en función de la temperatura de impacto, la densidad de las partículas, su temperatura de fusión y su resistencia a la tracción. No obstante, esta formulación fue modificada posteriormente por (Schmidt, y otros, 2006), ya que afirmaron que el diámetro medio del grano también modificaba la velocidad necesaria para la correcta aplicación del recubrimiento. Los resultados obtenidos con el estudio de diversos materiales confirmaron que la velocidad crítica disminuye al aumentar el tamaño de partícula. Esto puede ser debido al efecto de la conductividad térmica dentro de la partícula o al endurecimiento por deformación.

La velocidad de impacto la podemos controlar mediante la temperatura y la presión que alcanza el gas impulsor. Varios estudios demuestran que, a mayores valores de temperatura y presión, se pueden alcanzar mayores velocidades de partículas. Como se ha mencionado anteriormente, la velocidad debe ser suficientemente alta para que se formen recubrimientos de calidad, siempre que esté dentro de la ventana de deposición. Cuanto más alta sea la velocidad, menos poroso será el recubrimiento que se forma y obtendremos una intercara recubrimiento-sustrato más continua y con buena adherencia, formando una unión firme. La Figura 3 muestra un corte transversal de un recubrimiento de CNT-Al MMC (material compuesto de matriz de aluminio con nanotubo de carbono) aplicado mediante proyección fría con un contenido de CNT del 1 %. Se puede apreciar la escasa porosidad del recubrimiento y una intercara con pocos huecos, en comparación a otros recubrimientos fabricados mediante técnicas tradicionales de protección térmica (Bakshi, y otros, 2008).

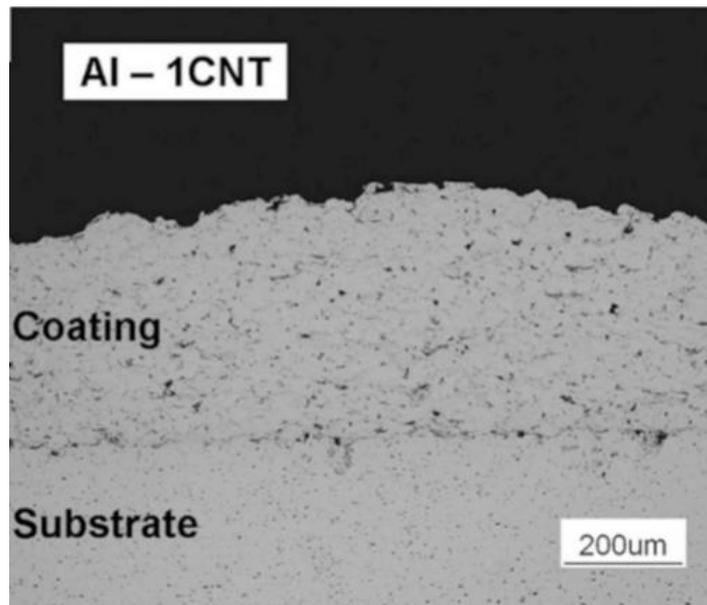


Figura 3. Corte transversal de un recubrimiento de CNT-Al MMC aplicado mediante Cold Spray (Bakshi, y otros, 2008).

Al utilizarse para la fabricación de recubrimientos, el Cold Spray genera una capa relativamente uniforme sobre el sustrato. No obstante, puede darse un gradiente de dureza en la sección del recubrimiento, ya que este mecanismo aditivo produce una mayor presión y deformación sobre las primeras partículas que impactan sobre el material. En la Figura 4 puede verse un esquema con este efecto.

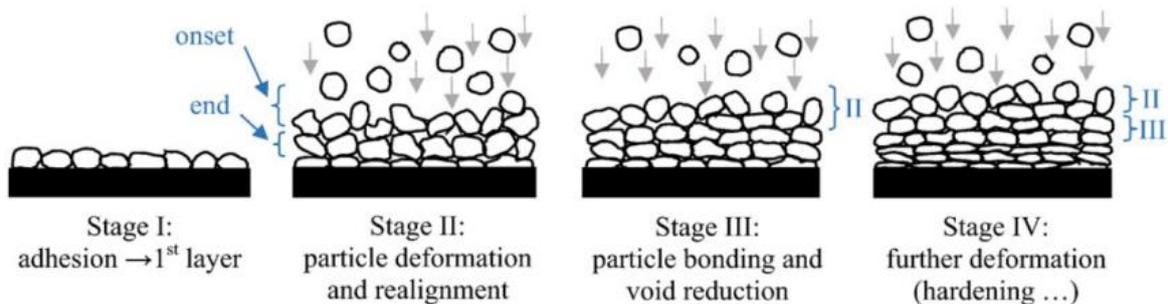


Figura 4. Formación del recubrimiento mediante Cold Spray para partículas metálicas (Raelison, y otros, 2017).

Puede observarse en la etapa IV que en la zona más cercana al sustrato las partículas de polvo metálico están más deformadas. Esto se traduce en un aumento de la dureza del material, la cual va decreciendo

ligeramente según los alejamos de esta zona. No obstante, este gradiente de dureza no es muy significativo en materiales metálicos, siendo más notable en los polímeros.

Otro factor importante a tener en cuenta para este método de fabricación es el ángulo de impacto de las partículas sobre el sustrato. En 2003 se publicó un estudio sobre este tema (Li, y otros, 2003). En él se proyectó mediante la técnica de Cold Spray polvo de cobre y de titanio cambiando el ángulo de impacto. Se utilizó nitrógeno como gas impulsor a una presión de 2 MPa y a una temperatura de 220 °C. La distancia desde la pistola de la máquina al sustrato se mantuvo igual, pero el ángulo de este iba cambiando según la trayectoria de movimiento.

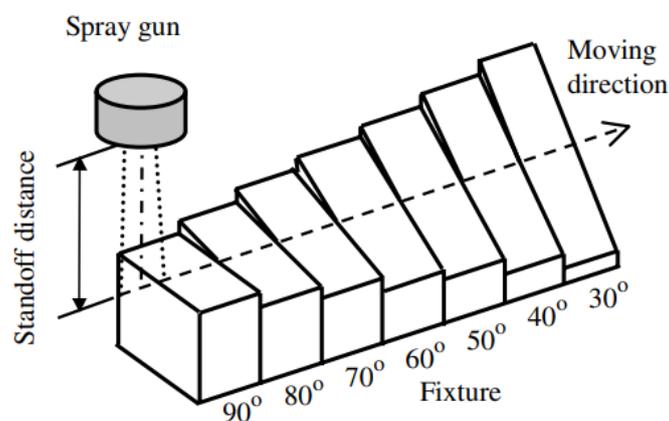


Figura 5. Diagrama del ensayo para determinar la influencia de la inclinación en la formación de recubrimientos mediante Cold Spray.

Para caracterizar el recubrimiento en cada condición se utilizó la eficiencia relativa de deposición, la cual se define como el ratio de la ganancia de masa frente a la máxima ganancia de masa de todas las probetas con distintos ángulos en una sola trayectoria. Los resultados de este ensayo demostraron que la máxima eficiencia se da entre los 80° y los 90°, es decir, en las condiciones normales de aplicación. Esta eficiencia disminuye de forma drástica cuando el ángulo se aleja de este rango. Cuando el ángulo baja de 40° ya no se deposita prácticamente ninguna partícula sobre el sustrato. Esto ocurre porque la componente normal de la velocidad de la partícula (la perpendicular a la superficie) disminuye según se inclina la superficie y, cuando se queda por debajo de la velocidad crítica, no se produce adhiere al sustrato.

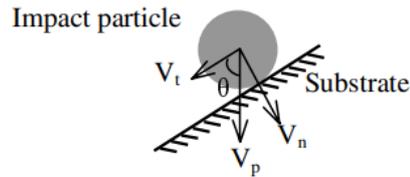


Figura 6. Descomposición vectorial de la velocidad de la partícula.

Es importante tener este aspecto en cuenta principalmente al aplicar la técnica de Cold Spray sobre superficies curvas, en la que el ángulo de impacto sobre la superficie varía a lo largo de la trayectoria de proyección.

Otro factor a tener en cuenta es la distribución del tamaño de partículas del polvo metálico. Un artículo publicado por (Jodoin, y otros, 2006) afirma que una distribución de tamaño menor se traduce en una velocidad de impacto mayor. Esto se atribuye a que la aceleración de la partícula impulsada por el gas es inversamente proporcional al diámetro de la partícula, suponiendo que esta sea esférica. La demostración de esta afirmación se basa en la ley de Newton. Como se ha mencionado anteriormente, la calidad del recubrimiento se ve favorecida por la velocidad de impacto de las partículas. Además, los recubrimientos depositados con una distribución de tamaño menor muestran un grado de porosidad más bajo en comparación con tamaños más grandes.

En este mismo artículo se estudia la influencia de la morfología de las partículas en la calidad del recubrimiento. Este factor no es tan determinante como el tamaño de partícula, pero sí existe una diferencia entre un grano uniforme (esférico) y un grano irregular. Los resultados del estudio mostraron que las partículas con formas irregulares alcanzan una mayor velocidad que las esféricas. Los autores relacionan este resultado con el coeficiente de arrastre de las partículas. Este coeficiente es mayor en las partículas irregulares, lo que implica que el gas impulsor es capaz de acelerarlas con mayor facilidad, alcanzando una velocidad mayor en el momento del impacto que la observada en las partículas esféricas. No obstante, pese a que las partículas irregulares alcanzan una mayor velocidad, el recubrimiento que forman es más poroso, debido precisamente a la irregularidad de su superficie. Esto se puede apreciar en la Figura 7, donde se muestran cortes transversales de recubrimientos formados bajo las mismas condiciones empleando polvo de aleación de aluminio, en un caso con morfología esférica y en otro con morfología irregular.

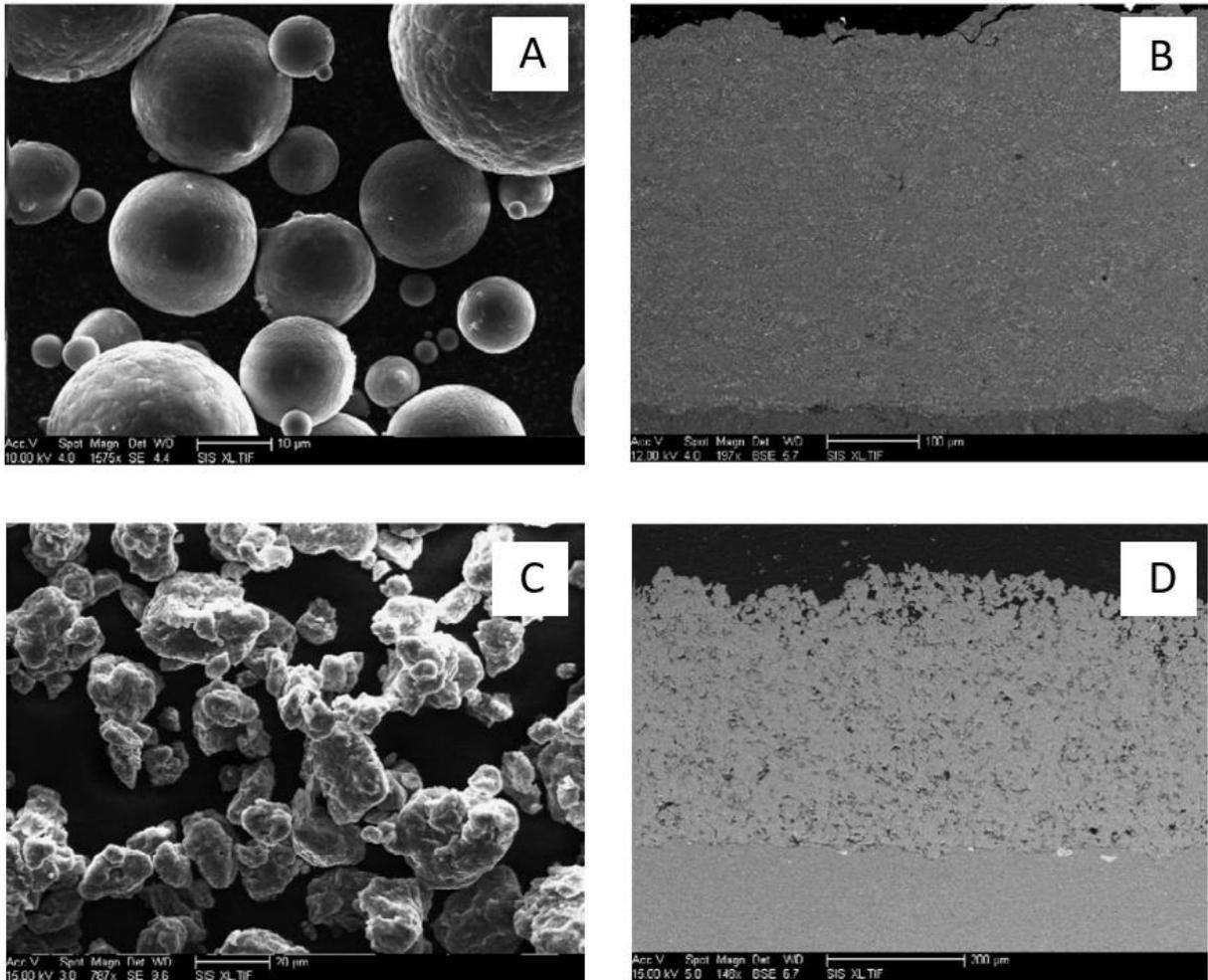


Figura 7. A: Partículas esféricas de aleación de aluminio.
 B: Recubrimiento formado con partículas esféricas de aleación de aluminio.
 C: Partículas irregulares de aleación de aluminio.
 D: Recubrimiento formado con partículas amorfas del mismo material.

La energía térmica almacenada por la partícula hasta el momento del impacto también es fundamental, cuanto mayor sea la temperatura en este momento, tendrá una mayor capacidad de deformación y esto se traducirá en un recubrimiento de mayor calidad. Este hecho está estrechamente relacionado con la temperatura del gas portador, con el tiempo de interacción gas-partícula dado por las características de la pistola, con el tamaño de partículas, etc. Partículas de mayor tamaño presentan mayor inercia térmica y, por tanto, disiparán menos el calor a la salida de la boquilla garantizando mayor temperatura en el momento del impacto (Schmidt, y otros, 2006).

2.5. Ensayos de desgaste por deslizamiento.

Para evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente al desgaste por deslizamiento se empleó el método Punzón sobre disco (pin on disc). Este método consiste en hacer deslizar la cara de la superficie que se pretende ensayar (punzón) contra un contracuerpo durante un tiempo y condiciones de ensayo determinados.

Al final del ensayo, se recogen los datos de los resultados del mismo, entre ellos, el avance. Este dato refleja la cantidad de material que se ha perdido debido a la fricción.

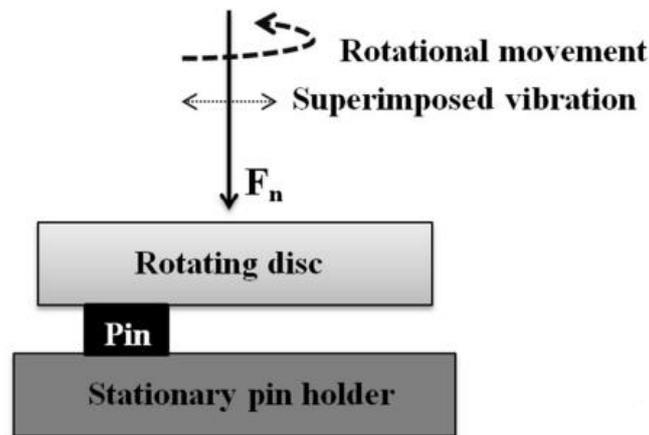


Figura 8. Esquema del ensayo Pin on Disc (Sirvent de Haz, 2018).

En estos ensayos, el pin a ensayar permanece en una posición estática, mientras el contracuerpo realiza el movimiento.

Existen dos tipos principales de ensayos Pin on Disc, dependiendo del tipo de movimiento que realice el contracuerpo. En primer lugar, los ensayos continuos, donde el contracuerpo realiza un movimiento de rotación en una única dirección, sin cesar el movimiento hasta el fin del ensayo. El segundo método son los ensayos oscilantes, donde la dirección de rotación del contracuerpo cambia al alcanzar una cierta amplitud angular. Esta amplitud debe permanecer constante durante todo el ensayo.

La caracterización tribológica de los recubrimientos hechos mediante Cold Spray es fundamental para garantizar su adecuado desempeño en determinadas aplicaciones. Mediante los ensayos tribológicos es posible evaluar la resistencia al desgaste y la fricción de los recubrimientos, lo que permite seleccionar el recubrimiento más adecuado para cada tipo de aplicación. Además, los ensayos tribológicos permiten evaluar la evolución del comportamiento tribológico de los recubrimientos a lo largo del tiempo, lo que proporciona información útil para mejorar su diseño y maximizar su vida útil.

Los ensayos de fricción, o ensayos de deslizamiento, son procedimientos experimentales realizados en materiales para medir su capacidad para resistir el movimiento y la fricción en diferentes condiciones. Estos ensayos se utilizan para determinar la eficacia de las superficies de diferentes materiales, la durabilidad y la resistencia al desgaste.

El ensayo Pin on Disk, también conocido como ensayo de fricción en disco, es una técnica utilizada para medir la fricción y el desgaste de materiales mediante la simulación de las condiciones de contacto entre dos superficies deslizantes. En este ensayo, una muestra en forma de pin se desliza sobre una superficie plana, denominada disco, bajo una carga aplicada y una velocidad determinadas.

3. Objetivos.

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar las posibilidades del empleo de la técnica Cold Spray para la fabricación de prótesis de rodilla hechas a base de la aleación de titanio Ti6Al4V. Con este fin, se han realizado una serie de pruebas y ensayos sobre probetas de este material con recubrimiento de Ti Grado 2 aplicado mediante Cold Spray y diferentes parámetros de proyección, siguiendo los siguientes objetivos específicos:

1. Caracterizar el recubrimiento mediante microscopía óptica, medición de la porosidad, rugosidad superficial y medidas de microdureza. Las características observadas se tratarán de relacionar con los parámetros de proyección utilizados en cada uno de los tres recubrimientos.
2. Evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente a procesos de degradación mecánica. Se realizarán ensayos mediante el procedimiento estandarizado de Pin on Disc para caracterizar la resistencia al desgaste por deslizamiento de cada uno de los recubrimientos, seleccionando parámetros para los ensayos similares a las condiciones de trabajo del material.
3. Analizar los mecanismos responsables de la degradación mecánica de los recubrimientos durante los ensayos macroscópicos. Se relacionarán las mediciones de microdureza, porosidad y rugosidad superficial con la respuesta tribológica de los recubrimientos.
4. Estudiar la posibilidad de emplear el recubrimiento estudiado en prótesis de titanio para pacientes reales, tomando como base los resultados de las pruebas realizadas.

Para alcanzar estos objetivos se ha establecido un plan de trabajo dividido en seis actividades principales:

1. Preparación metalográfica.
Se han preparado las probetas para los posteriores trabajos de caracterización previa del material. Se han cortado muestras del recubrimiento y del sustrato, se han embutido en resina y se ha seguido un procedimiento de desbaste y pulido especial para titanio.
2. Observación al microscopio electrónico de barrido (SEM).
Se ha observado tanto el polvo de titanio de partida como las probetas antes y después de los ensayos de desgaste para analizar su composición.

3. Medición de la porosidad, rugosidad y ensayos de microdureza.

Mediante microscopía óptica y posterior procesamiento de las imágenes obtenidas se han calculado los espesores de los recubrimientos y su porosidad. Asimismo, se ha evaluado la microdureza tanto del recubrimiento como del sustrato, todo ello para completar la caracterización previa del material.

4. Ensayos de desgaste (Pin on Disk).

Para evaluar el comportamiento frente a desgaste por rozamiento de los recubrimientos, se han realizado ensayos de deslizamiento siguiendo la norma ASTM G99. Los parámetros de los ensayos se han seleccionado teniendo en cuenta las condiciones de trabajo reales de las prótesis de rodilla.

5. Cálculo del coeficiente de fricción y tasas de desgaste.

Una vez obtenidos los datos aportados por el tribómetro, se ha calculado el coeficiente de fricción, la tasa de desgaste y la tasa de desgaste específica de cada ensayo.

6. Análisis de resultados.

Se ha tratado de relacionar tanto la microdureza, la porosidad y la rugosidad obtenidos en la caracterización previa del material como los resultados obtenidos de la caracterización tribológica con las distintas condiciones de proyección de los recubrimientos. Asimismo, se han evaluado los distintos mecanismos de desgaste producidos durante los ensayos.

4. Procedimiento experimental

4.1. Materiales

De manera introductoria, en este apartado se recoge una descripción cualitativa de los materiales estudiados. Los materiales involucrados en el estudio son el polvo metálico de TI Grado 2 (polvo de partida, previo a la proyección) y los materiales de la pieza final, compuesta por sustrato (aleación de titanio Ti6Al4V) y el recubrimiento formado tras el proceso CS.

4.1.1. Polvo de Titanio Grado 2

El material de partida empleado para la proyección fría es un polvo de titanio puro de Grado 2. Este tipo de material es ampliamente usado en medicina, dadas sus propiedades de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Por este motivo se ha seleccionado este tipo de polvo de titanio, de alta pureza, para el presente proyecto.

En CS, el tamaño óptimo de las partículas de polvo depende de la velocidad de estas al proyectar. Es por ello que, para un tamaño máximo de partícula dado, existe una velocidad crítica determinada (V_{crit}). Por debajo de esta velocidad, la deformación de las partículas al impactar contra el sustrato no es suficiente para formar un recubrimiento estable.

(Schmidt, y otros, 2006) demostraron este vínculo entre el tamaño de partícula y su velocidad crítica. Como resultado de dicho estudio, se llegó a la conclusión de que para un mayor diámetro de partícula la velocidad crítica es menor. Su demostración va ligada a la energía cinética de la partícula, a partir de la cual se define una relación entre el diámetro de la partícula con la velocidad crítica que debe superar (ecuación 4.1).

$$d_{part} = 36 \cdot \frac{\lambda}{C_p \cdot \rho \cdot V_{crit}} \quad (4.1)$$

Donde d_{part} es el diámetro de la partícula, λ es la conductividad térmica del material y ρ la densidad.

Para formar una unión en el momento del impacto de la partícula con el sustrato o con otras partículas ya depositadas es necesario provocar una inestabilidad adiabática en el momento del choque. Se ha demostrado que las partículas con mayor inercia térmica presentan una temperatura más elevada en el momento del impacto, lo que favorece este efecto, ya que se encuentran en un estado más blando por el efecto de la temperatura. Esto implica que la energía cinética requerida para formar la unión es menor. Además, gracias a un mayor tamaño de partícula, se producen gradientes de temperatura menores, dado que la conductividad térmica es más limitada. Esto deja más tiempo para los fenómenos de difusión y

enlace. Por la parte contraria, en partículas de pequeño tamaño se producen gradientes de temperatura más pronunciados, lo que provoca un enfriamiento más rápido. Para compensar este efecto y asegurar la deformación necesaria para generar la unión, es necesario aumentar la velocidad del polvo metálico.

Siguiendo con el trabajo de (Schmidt, y otros, 2006), se estudió el diámetro mínimo necesario para producir la inestabilidad adiabática y formar la unión para una velocidad de partícula dada. Este estudio se realizó para varios metales, dando para cada uno de ellos un diámetro mínimo (d_{crit}) distinto.

Tal y como indica la Figura 9, el titanio muestra una alta compatibilidad con el CS, ya que el tamaño de partícula no es muy limitante para el proceso, pudiendo realizarse con diámetros muy pequeños en comparación con otros materiales.

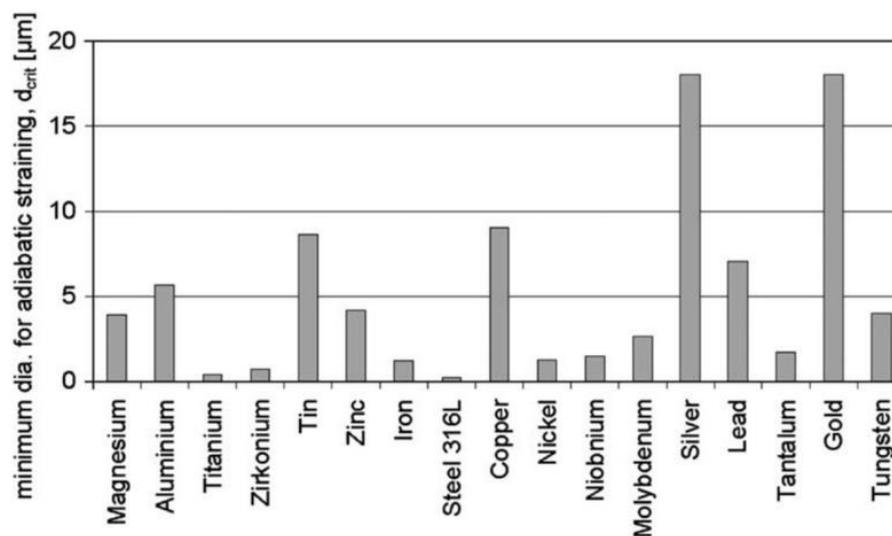


Figura 9. Diámetro mínimo de partícula para varios materiales (Schmidt, y otros, 2006).

Se ha realizado un estudio previo del polvo empleado para la proyección CS enfocado a propiedades físicas: morfología, composición y distribución de tamaño. Para ello, se han observado las partículas en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

En el presente estudio, la distribución de tamaño de las partículas se ha analizado mediante difracción láser siguiendo la norma ASTM B822. Esta norma es un método de prueba estandarizado para analizar el tamaño de partículas en polvos metálicos por dispersión lumínica. Es aplicable para ciertos rangos de tamaño, comprendidos en un rango de entre 0,4 y 2.000 μm .

El fabricante del polvo de titanio empleado para la fabricación de los recubrimientos indicó que el tamaño de las partículas de entre 1 y 100 micras. Esto se ha comprobado en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S3400N, confirmando esta distribución del diámetro de las partículas.

En el SEM se ha observado una distribución variada de tamaños, con un máximo de 20 μm de diámetro de partícula. Se ha observado una morfología uniforme y esférica, con escasa porosidad.

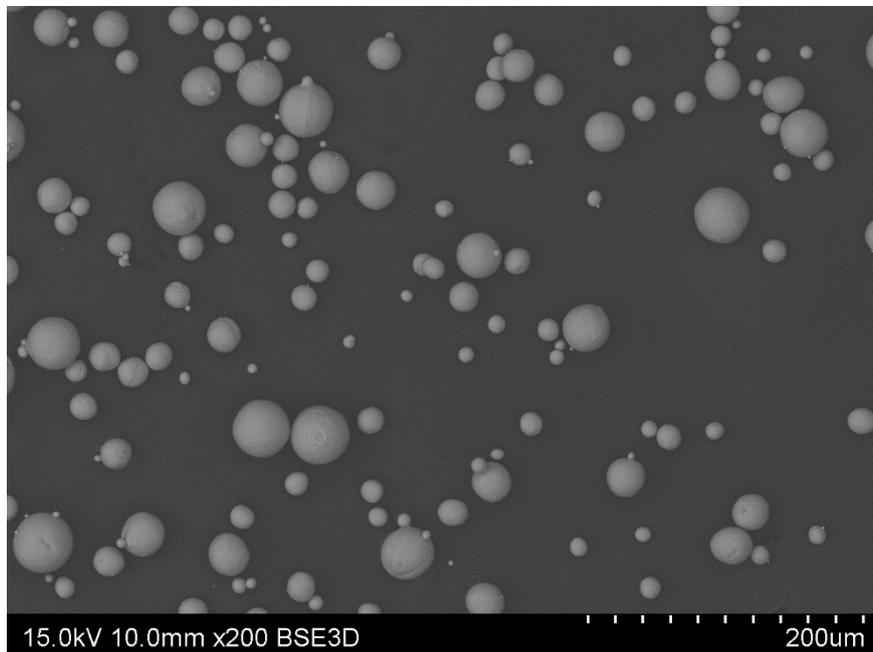


Figura 10. Imagen del SEM del polvo de Ti grado 2.

Siguiendo con la caracterización del polvo metálico, se ha analizado la composición tanto externa como interna del grano mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-ray, EDX)¹. Los resultados de este ensayo muestran una composición homogénea de partícula, dado que presenta la misma tanto en el interior como en la superficie externa, con el titanio como elemento mayoritario.

¹ La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) es una técnica analítica que permite la caracterización química/análisis elemental de materiales. Una muestra excitada por una fuente de energía (como el haz de electrones de un microscopio electrónico) disipa parte de la energía absorbida al expulsar un electrón de núcleo-capa. Luego, un electrón de la capa externa de mayor energía procede a ocupar su lugar, liberando la diferencia de energía como un rayo X que tiene un espectro característico basado en su átomo de origen. Esto permite el análisis de la composición de un volumen de muestra dado que ha sido excitado por la fuente de energía. La posición de los picos en el espectro identifica el elemento, mientras que la intensidad de la señal corresponde a la concentración del elemento.

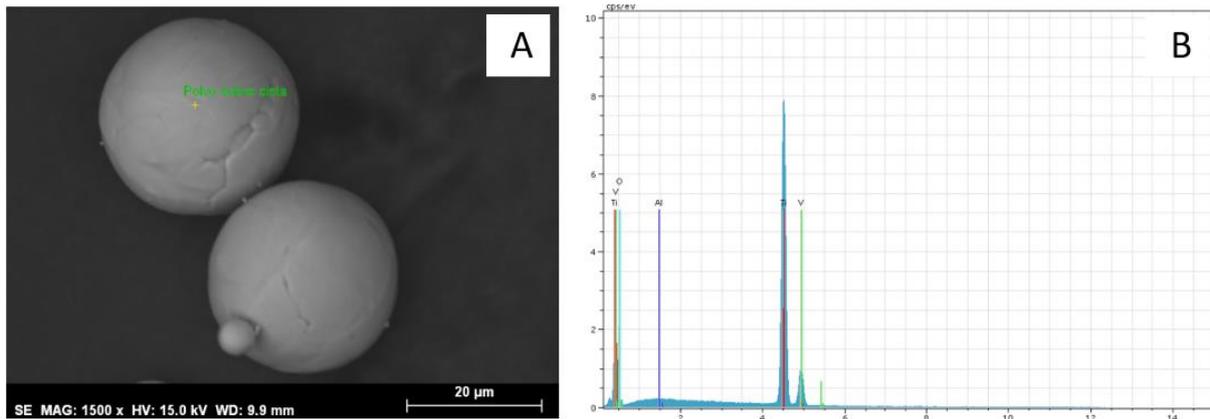


Figura 11. Imagen ampliada de partícula (A) y espectro EDX (B).

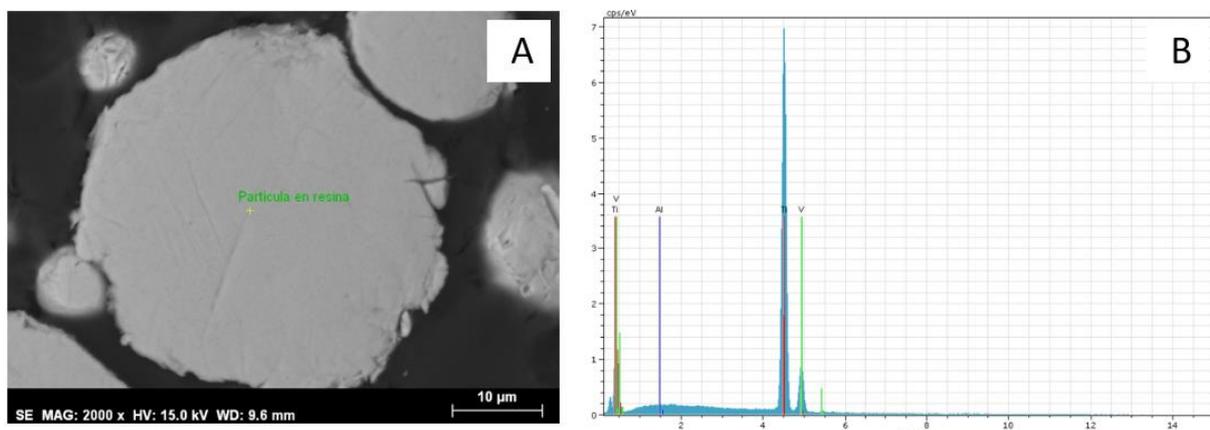


Figura 12. Imagen del corte transversal de una de las partículas (A) y espectro EDX (B).

4.1.2. Sustrato

El sustrato de las probetas estudiadas es una aleación de titanio Ti6Al4V. Se trata de una aleación alfa-beta con una alta resistencia específica y cuenta con una elevada relación dureza-densidad.

Las propiedades físicas reflejadas en la Tabla 4 corresponden a una aleación a la que se le ha aplicado el tratamiento térmico estándar (recocido).

	Densidad , g/cm ³	Módulo de elasticidad , GPa	Proporción de Poisson	Límite elástico, MPa (tracción)	Tensión máxima, MPa (tracción)	Dureza, Rockwel I C	Alargamiento o uniforme, %
Mín.	4.429	104	0.31	880	900	36 (típico)	5
Máx	4.512	113	0.37	920	950	--	18

Tabla 4. Propiedades físicas de la aleación de titanio Ti6Al4V (Yang, y otros, 1999).

Se ha observado la aleación al microscopio óptico. En la Figura 13 se aprecia una microestructura continua de la aleación en fase alfa, con una estructura cristalina hexagonal compacta (HCP), con presencia de granos discontinuos de fase beta, con una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (BCC).

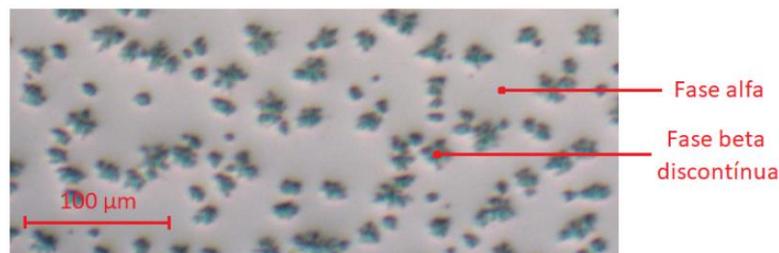


Figura 13. Microestructura del sustrato.

Esta microestructura corresponde a la aleación de titanio con tratamiento térmico estándar. No obstante, la microestructura puede variar en cuanto a cantidad de fase alfa y fase beta dependiendo del tratamiento térmico que se aplique.

4.1.3. Recubrimiento

Como se ha indicado en la introducción, los recubrimientos de titanio puro (grado 2) se han depositado sobre un sustrato de aleación de titanio Ti6Al4V mediante la técnica Cold Spray (CS). Las probetas de ensayo fueron fabricadas en el Centro de Proyección Térmica de Barcelona (CPT), un centro de investigación situado en la Universidad de Barcelona.

Los recubrimientos objeto del presente estudio han sido fabricadas bajo las mismas condiciones de velocidad de proyección, distancia focal, boquilla y gas propulsor. Únicamente se variaron la presión del gas impulsor y su temperatura.

El equipo empleado para la fabricación del recubrimiento es un KINETICS CGT 4000, siguiendo la norma ASTM F-1147-99. La velocidad de proyección se estableció en 1500 m/s y el polvo de titanio empleado tenía un tamaño de entre 1 y 100 μm empleando nitrógeno como gas portador.

Con todo ello, se fabricaron los recubrimientos bajo tres condiciones distintas, uno de ellos fabricado bajo una presión del gas impulsor de 55 bar y 800 $^{\circ}\text{C}$, siendo estas las condiciones estándar de fabricación de este tipo de recubrimientos, otro con una presión de 60 bar y 900 $^{\circ}\text{C}$ y el último a 60 bar y 1000 $^{\circ}\text{C}$. En adelante, la nomenclatura que se empleará para referirse a cada uno de los recubrimientos será, respectivamente, 55-800, 60-900 y 60-1000. Como se puede observar en la Figura 14, a simple vista no se aprecian diferencias significativas entre los distintos recubrimientos estudiados.

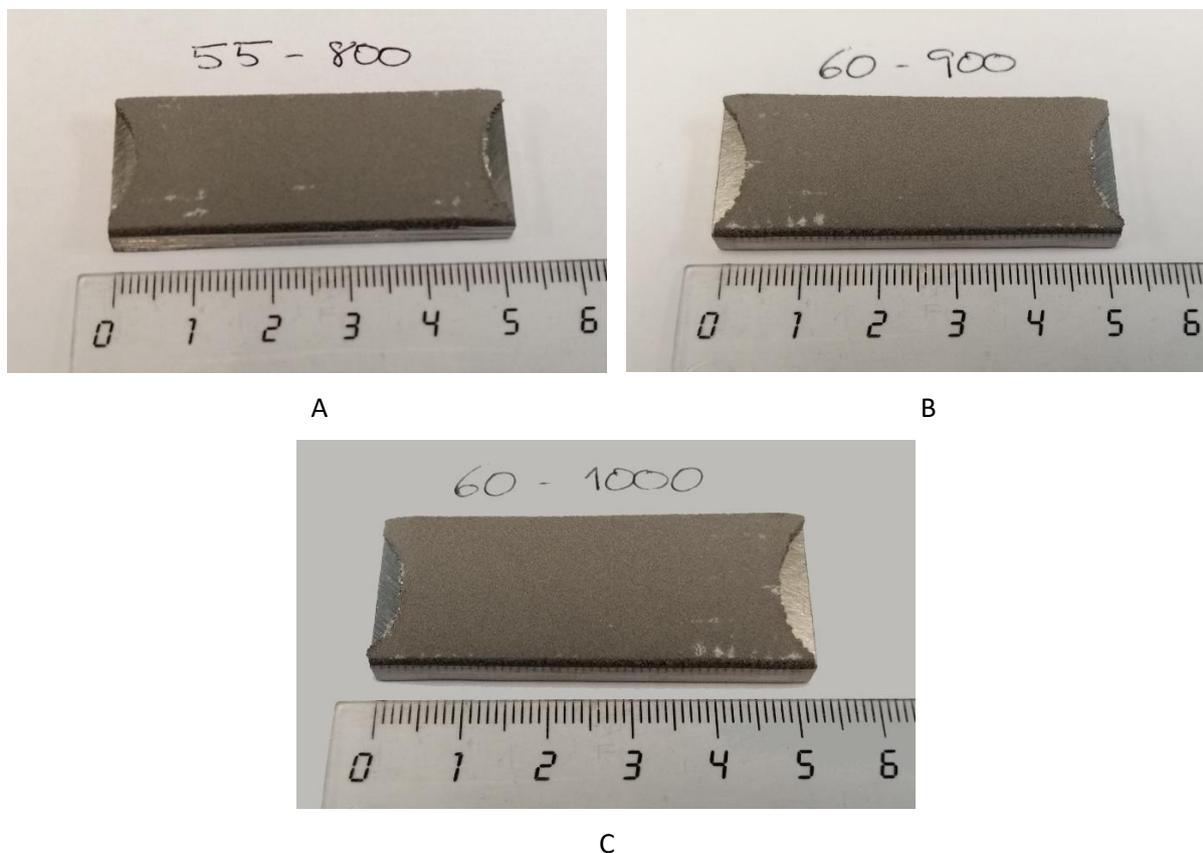


Figura 14. Recubrimientos de ensayo 55-800 (A), 60-900 (B) y 60-1000 (C).

4.1.3. Preparación metalográfica

Se prepararon diversos cortes transversales planos de las probetas siguiendo según la norma ASTM E3-95. Los cortes se realizaron siguiendo la dirección de proyección con una microcortadora Buehler Isomet 5000 Biomet. Las dimensiones aproximadas de cada pin son de 4,5 x 2,5 milímetros. Para el corte se colocaron las probetas de tal forma que se comenzara cortando la parte del recubrimiento, para

evitar posibles desprendimientos como consecuencia del avance de la cuchilla. La velocidad de giro de la herramienta se fijó en 2500 rpm y el avance en 1,2 mm/s en la zona del recubrimiento, para luego incrementarlo a 1,5 mm/s para la zona del sustrato.

Para cada probeta se cortaron varios pines. Dos de ellos se reservaron para realizar los ensayos de desgaste y el resto se ha reservado para realizar una caracterización previa del recubrimiento. Los pines reservados se prepararon para el análisis por microscopía óptica y SEM. Para ello, en primer lugar, se embutieron en caliente, a 180 °C, en una prensa automática Buehler Simplimet 1000 con resina fenólica conductora.

El pulido superficial de las secciones se realizó en tres etapas principales, siendo la primera de desbaste húmedo, la segunda de pulido con suspensión de diamante y la tercera un pulido especial para titanio empleando una suspensión de sílice. Para este proceso se ha empleado una pulidora automática Buehler EcoMet 250/300.

Para el proceso de desbaste se han empleado lijas SiC. El proceso se ha realizado en cuatro etapas, cambiando la granulometría de las lijas y el tiempo del proceso:

1. 120 grit – 5 minutos.
2. 320 grit – 15 minutos.
3. 600 grit – 20 minutos.
4. 1200 grit – 30 minutos.

Para las cuatro etapas de desbaste, la velocidad de la base se ha fijado en 100 rpm y la del cabezal en 60 rpm, con giro en el mismo sentido. La fuerza aplicada a las muestras durante este proceso se ha establecido en 15 N.

El pulido de las muestras se ha realizado en tres etapas, cambiando el tamaño de grano de la suspensión de diamante empleada, la fuerza y la velocidad de giro:

1. Suspensión de 9 μm , velocidad de cabezal 100 rpm, velocidad de la base 60 rpm, fuerza 15 N.
2. Suspensión de 3 μm , velocidad de cabezal 80 rpm, velocidad de la base 40 rpm, fuerza 15 N.
3. Suspensión de 1 μm , velocidad de cabezal 60 rpm, velocidad de la base 30 rpm, fuerza 10 N.

Cada una de las etapas tuvo una duración de 30 minutos y se empleó etilenglicol para lubricar el pulido.

Por último, se ha realizado un pulido con una suspensión de sílice coloidal, de 0,04 μm , disuelto en peróxido de hidrógeno al 30 % en volumen, para lograr un acabado espejo. En esta fase se fijó la velocidad del cabezal en 60 rpm, la de la base en 30 rpm y la fuerza en 10 N. La duración fue de 30 minutos.

Para terminar la preparación metalográfica, las muestras se sometieron a un lavado con ultrasonidos. Se ha empleado para ello un equipo de la marca Bandelin Sonorex, modelo RK 31. El proceso de lavado tuvo una duración total de 30 minutos.

4.3. Caracterización previa

4.3.1. Rugosidad

La rugosidad superficial es un parámetro de gran relevancia que condiciona si un material es más o menos abrasivo. Por este motivo, realizar una caracterización previa de la rugosidad de la superficie externa del recubrimiento de las probetas es de gran importancia para relacionarlo con sus propiedades tribológicas.

Para estos ensayos se ha empleado un rugosímetro de la marca Mitutoyo, modelo SJ-301. En cada una de las tres probetas se han realizado un total de ocho mediciones, cuatro en dirección transversal (dirección de proyección) y cuatro en dirección longitudinal (perpendicular a la dirección de proyección). La medición de los perfiles se realizó en diferentes zonas del recubrimiento para obtener un resultado promedio de la rugosidad de la superficie total.

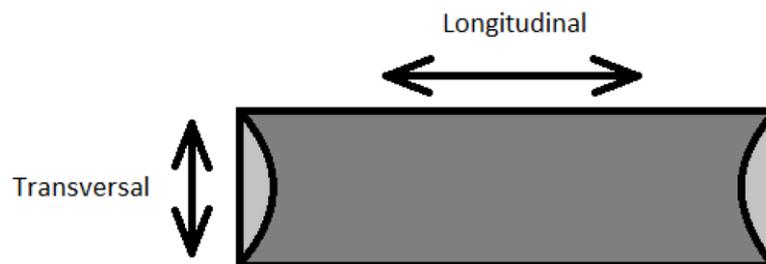


Figura 15. Dirección de los perfiles para medir la rugosidad superficial.

Para la caracterización de la rugosidad se ha escogido el sistema de Rugosidad Media Aritmética (Ra). Este sistema también se conoce como CLA (Center Line Average, de Inglaterra) o AA (Arithmetical Average de Estados Unidos). Se trata del sistema más utilizado, aplicable a la mayoría de procesos de fabricación y aporta un buen parámetro estadístico que caracteriza la distribución de amplitud (Hobson, 2011).

El valor Ra se obtiene como la media aritmética de los valores absolutos de un cierto número de ordenadas (coordenada Y) con respecto a la Línea Media (línea localizada en la parte media del perfil de rugosidad).

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (4.2)$$

y = ordenada

n = número de ordenadas medidas

El valor de Ra se expresa en μm . La longitud de cada medición se ha fijado en 4 milímetros para todos los perfiles.

4.3.2. Microscopía óptica – medición de porosidad y espesor

Para medir el espesor del recubrimiento se ha empleado un microscopio metalográfico BA310 Met-T de la marca MOTIC (Xiamen, China) equipado con una cámara digital Moticom 3.0 MP. Para cada recubrimiento se han realizado 10 mediciones de espesor en cuatro zonas distintas del recubrimiento. Posteriormente se ha calculado la media aritmética de las mediciones para cada uno de los recubrimientos.

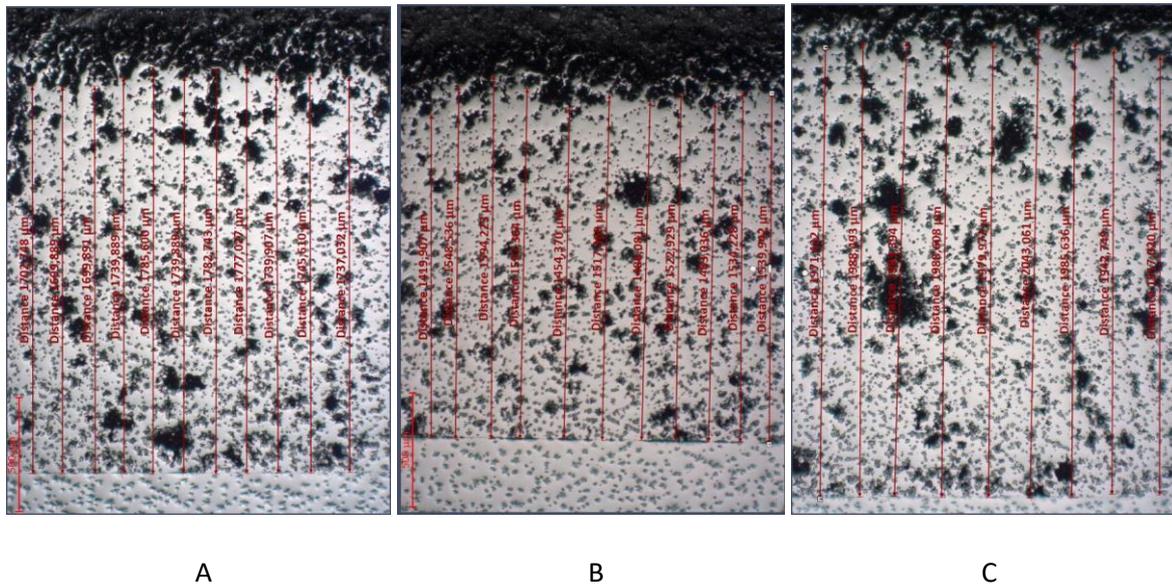


Figura 16. Ejemplo de medición de espesor. A: zona 1 de la probeta 55-800; B: zona 1 de la probeta 60-900; C: zona 1 de la probeta 60-1000.

Para la medición de la porosidad se ha medido empleando el mismo microscopio óptico y cámara mencionados anteriormente. Se han realizado un total de ocho fotografías en diferentes zonas de cada recubrimiento y se han procesado con el programa informático Motic Images Advanced 3,2. En una imagen del recubrimiento, se ha medido el área total que ocupan los poros, para posteriormente

expresarla en % con respecto al área total de la imagen. Se ha calculado la media aritmética de los ocho resultados obtenidos para cada muestra.

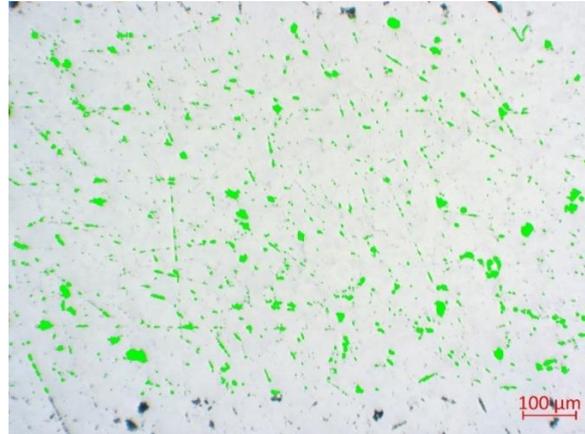


Figura 17. Ejemplo de medición de porosidad (zona 1 de la probeta 60-1000).

Para finalizar los ensayos mediante microscopía óptica, se ha observado la intercara recubrimiento-sustrato en las tres probetas objeto de estudio.

4.3.3. Microdureza

Evaluar la microdureza de los materiales es una vía útil para caracterizar su resistencia mecánica. Estas medidas pueden relacionarse con otros parámetros para deducir la resistencia teórica al desgaste. En el presente estudio, los ensayos de microdureza Vickers (HV) se han realizado siguiendo la Norma ASTM E92. Se ha empleado para ello un microdurómetro digital de la marca Buehler, modelo 2101. Para todos los ensayos se ha aplicado una carga de 50 Gf durante 12 segundos.

En primer lugar, se realizaron dos perfiles de dureza en secciones transversales de las probetas. Estos perfiles comienzan en la superficie del recubrimiento, que se ha tomado como referencia para el resto de mediciones. Las mediciones se han ido realizando a lo largo de todo el espesor del recubrimiento con una separación vertical de 100 μm entre cada medida, y un margen lateral de mínimo tres veces el diámetro de indentación para que no exista interferencias entre las distintas medidas.

Por otro lado, con el fin de hallar una dureza media del recubrimiento en una cona intermedia entre la superficie y la intercara, se han realizado perfiles horizontales de 10 mediciones a una profundidad de 700 μm de profundidad en los tres cortes transversales de las probetas.

También se han realizado perfiles en la zona del sustrato de los cortes transversales. En este caso, se ha comenzado en la zona de la intercara, siendo este punto el de referencia, y se han realizado mediciones aumentando la distancia a la intercara y manteniendo un margen lateral de tres veces el diámetro de

indotación. Se realizaron dos perfiles en cada tipo de probeta para, posteriormente, obtener la media aritmética de los valores.

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido.

Para observar la morfología del grano en el recubrimiento se han observado las muestras en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S3400N equipado con un detector para microanálisis de energía dispersiva de rayos X Brucker XFlash 5010. Para ello, los cortes transversales de las probetas se han preparado metalográficamente siguiendo los pasos que se detallan en el apartado 4.2. Para el ataque metalográfico se ha empleado el reactivo de Kroll, disolución que contiene 2 ml de ácido fluorhídrico, 3 ml de ácido nítrico y 100 ml de agua.

Por otro lado, se ha realizado un microanálisis EDX en el sustrato para poder identificar las dos fases presentes en la aleación.

4.5. Caracterización tribológica.

Los pines para los ensayos de desgaste se han cortado con una microcortadora Buehler Isomet 5000 Biometa de los recubrimientos mostrados anteriormente en la Figura 14. La superficie de estos pines es de aproximadamente de 10 mm² con sección rectangular.

Los parámetros de estos ensayos de deslizamiento se han seleccionado teniendo en cuenta las posibles aplicaciones que este tipo de recubrimiento podría tener. En concreto, se ha pensado que este recubrimiento podría emplearse para la fabricación de prótesis de rodilla. Las condiciones de los ensayos se han elegido teniendo en cuenta esta aplicación.

La justificación de los mismos es la siguiente:

- Los ensayos han sido oscilantes, de 30°, 60° y 120°. Estos son los ángulos típicos de movimiento de la articulación de la rodilla humana.
- Se ejerce una presión de 6,6 MPa, que es la presión media que soporta esta articulación en las condiciones habituales.

La presión que soporta cada una de las rodillas de un adulto medio es de 6,6 MPa, por la zona que une el fémur con la tibia. Este dato se ha tenido en cuenta a la hora de definir la fuerza que debe emplear el equipo durante los ensayos. Conociendo la superficie exacta de cada pin a ensayar, medida mediante un calibre electrónico, se ha calculado la fuerza que debe ejercer el aparato en cada ensayo.

Por otro lado, todos los ensayos realizados son oscilantes (Figura 18), con el objetivo de replicar el movimiento habitual de la pierna. En estos ensayos con movimientos rotativos y oscilantes, es el contracuerpo el que realiza el movimiento, mientras el pin se mantiene fijo.

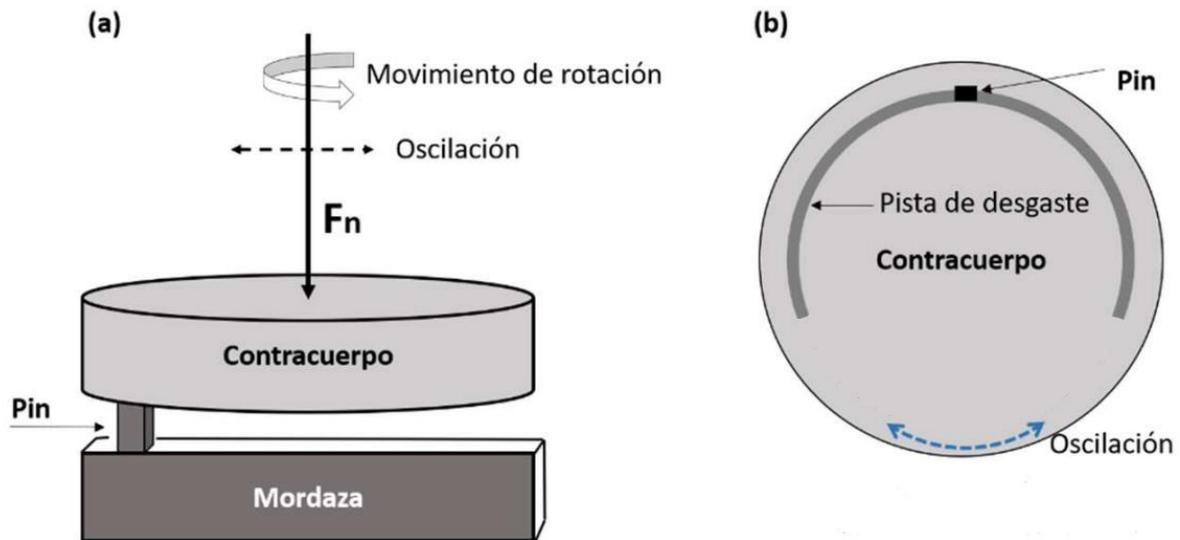


Figura 18. Esquema del montaje de los ensayos de desgaste en seco.

(a): Vista en alzado.

(b): vista de la planta del contracuerpo.

Se han definido tres ángulos distintos, siendo de 30°, 60° y 120°. Este último es el ángulo máximo de flexión de la articulación. La frecuencia de la oscilación se ha fijado en 1,8 Hz, siendo esta una frecuencia media del paso al caminar.

Otro de las variables que en este tipo de ensayos se suele aplicar es la condición de la temperatura. No obstante, este estudio se ha realizado a temperatura ambiente, ya que muy similar a las condiciones de trabajo del material en la aplicación para la cual está dirigido.

El equipo que se ha empleado para realizar los ensayos es un tribómetro Wazau TRM 1000 (Wazau, Berlín, Alemania) y se ha seguido la norma ASTM G99. El disco que actuaba como contracuerpo tenía una forma de disco, hecho de acero 100Cr6 (utilizado habitualmente en rodamientos), de 60 cm de diámetro y una dureza de aproximadamente 600 HV, cuya composición figura en la Tabla 5.

Acero 100Cr6							
Balance por elemento (% en peso)							
Fe	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo
	0.960	0.350	0.300	0.009	0.003	1.480	0.055
Balance	Ni	Cu	Ti	Al	V	Sn	Nb
	0.140	0.150	0.003	0.009	0.005	0.020	0.003

Tabla 5. Composición del disco que actúa como contracuerpo, según los datos del proveedor del tribómetro.

Todos los ensayos se han realizado en seco. Para asegurar que no interfiere ningún tipo de sustancia lubricante, los pines se han sometido previamente a un lavado con acetona y, posteriormente, se ha realizado un baño con ultrasonidos, mientras que el contracuerpo se ha lavado con agua desionizada y jabón antes de cada ensayo. El secado de ambas partes se realizó mediante aire comprimido.

Para caracterizar el comportamiento del recubrimiento frente al desgaste por rozamiento se han empleado los dos métodos más utilizados en el ámbito de la ingeniería de materiales: la tasa de desgaste específica (k) y la tasa de desgaste (h). Asimismo, el propio equipo empleado en los ensayos mide el Coeficiente de Fricción (CoF) cada 0,01 segundos. Cabe mencionar que todos los ensayos se han realizado a temperatura ambiente.

4.5.1. Tasa de desgaste específica (k).

La tasa de desgaste específica es un indicador que permite medir el desgaste que experimenta un material o una superficie en un tiempo determinado. Se trata de una medida importante en la ingeniería mecánica, especialmente en el diseño y desarrollo de piezas y componentes que están sometidos a un desgaste continuo debido a la acción de fuerzas externas.

La tasa de desgaste específica aporta una medida que depende del volumen de material eliminado por unidad de distancia recorrida por el pin y de la carga aplicada durante el ensayo. La ecuación empleada para calcularla es la siguiente:

$$k = \frac{Q}{W} = \frac{V}{L \cdot W} \left(\frac{mm^3}{m \cdot N} \right)$$

k = tasa de desgaste específica.

Q = volumen de material eliminado por unidad de distancia recorrida.

W = carga normal aplicada en el ensayo.

V = volumen de material eliminado por desgaste.

L = distancia recorrida.

Esta ecuación deriva de la aplicación de un caso particular de la ecuación de Archard (Archard, 1953), que relaciona el volumen de material eliminado por unidad de distancia recorrida con una constante adimensional (K) que depende de cada sistema tribológico concreto, es decir, de los materiales que realizan el contacto, con la carga normal aplicada y la dureza del material estudiado.

Se han realizado dos ensayos en el tribómetro para cada uno de los tres recubrimientos objeto de estudio. En todos los ensayos realizados, se ha establecido como fin del ensayo el momento en el que se alcanza un desplazamiento vertical de 1 mm como consecuencia de la abrasión del recubrimiento por el deslizamiento contra el contracuerpo.

Otra forma de evaluar el comportamiento del sistema tribológico pin-contracuerpo es mediante la pérdida de masa que experimentan los pines como consecuencia del desgaste por deslizamiento. No obstante, en este caso pueden darse un fenómeno denominado Capa Mezclada Mecánicamente (“Mechanically Mixed Layer”, MML) que puede alterar el resultado.

La MML es una capa que se forma en la superficie del recubrimiento tras ser ensayado, que se compone de material desprendido tanto del propio recubrimiento como del contracuerpo, que se ha unido a la superficie por causas mecánicas del ensayo. Esta capa, al contener un material distinto al del recubrimiento original, puede llegar a alterar el comportamiento tribológico del sistema. Esto ocurre si la MML muestra cierta uniformidad a lo largo de la superficie del recubrimiento, actuando como lubricante sólido (Rodríguez, y otros, 2007).

Tras los ensayos, los pines se han preparado metalográficamente siguiendo el mismo proceso descrito en el apartado 4.2. Posteriormente se han observado al microscopio óptico para comprobar cómo han afectado los ensayos a los recubrimientos.

4.5.2. Tasa de desgaste (h)

La tasa de desgaste en ensayos Pin on Disc es una medida de la cantidad de material que se pierde de una superficie a medida que se roza contra otra en un ensayo de resistencia al desgaste. Este dato proporciona información del desgaste del sistema tribológico en conjunto, es decir, el sistema compuesto por el pin y el contracuerpo.

En este estudio se ha calculado la tasa de desgaste (h) como el valor absoluto de la pendiente de la recta resultante de la representación de la variación de la longitud del pin, medida mediante su desplazamiento vertical como consecuencia de la erosión de material del recubrimiento (“Linear Variable Differential Transformer”, LVDT) frente a la distancia recorrida (L). En la Figura 19 se muestra un ejemplo de la gráfica resultante para el caso del recubrimiento 55-800 en el ensayo oscilante de 30° de amplitud.

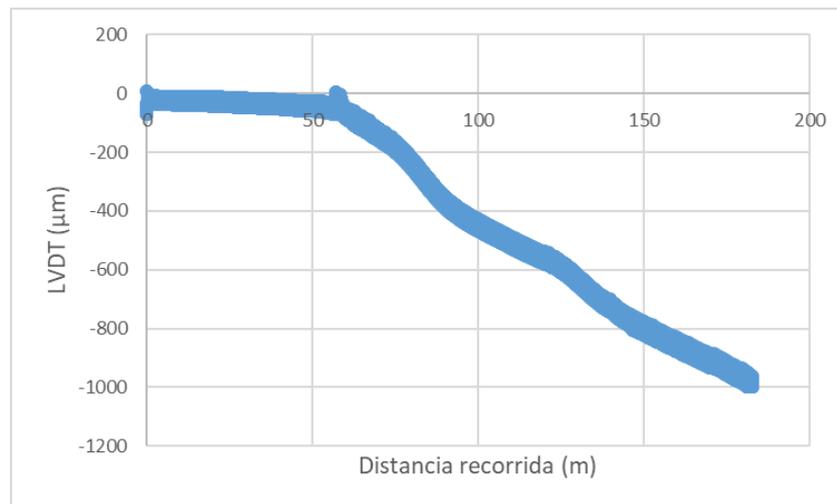


Figura 19. Ejemplo de la gráfica de la variación de longitud del pin (LVDT) frente a la distancia recorrida.

Puede apreciarse en la parte inicial del ensayo, hasta superar en este caso los cincuenta metros recorridos, que el avance del pin es notablemente menor al resto del ensayo, llegando a un punto en el que la pendiente aumenta de forma drástica. Esta zona corresponde al periodo inicial, en el que el sistema tribológico se está asentando, ya que se precisa recorrer una determinada distancia para que la superficie del recubrimiento entre en contacto por completo con el contracuerpo. Este transcurso hasta que se alcanza la estabilidad varía en cada ensayo, y los datos correspondientes a esta zona de la gráfica deben descartarse a la hora de calcular la tasa de desgaste.

Tras eliminar esta zona de la gráfica, se obtiene la recta resultante del ensayo, a partir de la cual se debe calcular la pendiente. En la Figura 20 se muestra el mismo caso descrito anteriormente, donde se han eliminado los datos correspondientes a la parte inicial del ensayo y se ha calculado la pendiente de la recta obtenida mediante un ajuste lineal.

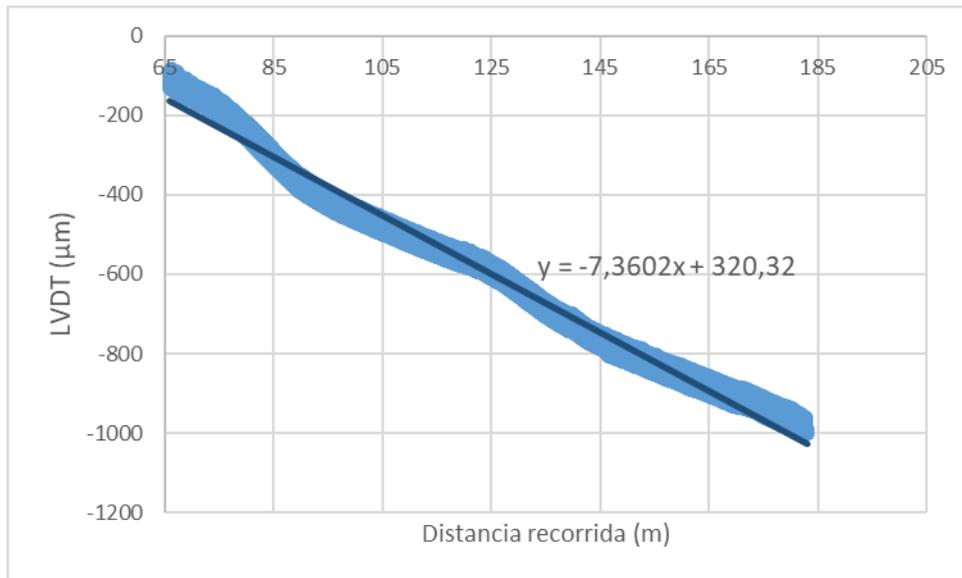


Figura 20. Ajuste lineal de la gráfica LVDT frente a distancia recorrida tras eliminar la parte inicial de asentamiento del sistema tribológico.

Por lo tanto, en este caso tomado como ejemplo para mostrar el procedimiento, la tasa de desgaste del recubrimiento 55-800 en el ensayo oscilante es de 7,36 $\mu\text{m}/\text{m}$. Cabe destacar que, para cada tipo de recubrimiento y cada amplitud de oscilación, se han realizado dos ensayos. Posteriormente se ha calculado la media de los resultados.

4.5.3. Coeficiente de Fricción.

El coeficiente de fricción es una medida de la resistencia que experimenta un objeto cuando se mueve sobre la superficie de otro objeto, en este caso, la superficie del recubrimiento del pin ensayado sobre el disco de acero que actúa como contracuerpo. En términos generales, la fricción se refiere a la fuerza que se opone al movimiento de un cuerpo sobre otro debido a la rugosidad de las superficies en contacto.

Este coeficiente es una constante que se obtiene al dividir la fuerza de fricción (paralela a la superficie) entre la fuerza normal (perpendicular a la superficie) que se ejerce sobre el objeto. El valor del coeficiente de fricción varía en función de la naturaleza de los materiales de contacto, la humedad y la temperatura, entre otros.

En el caso particular del presente estudio, el valor del coeficiente de fricción ha sido medido en cada instante del ensayo de forma automática por el equipo empleado.

5. Resultados y discusión

5.1. Caracterización previa

5.1.1. Rugosidad

En la Tabla 6 se muestran los valores medios de las cuatro mediciones realizadas, tanto en dirección longitudinal como transversal, para las tres probetas.

Recubrimiento	Ra longitudinal (μm)	Ra transversal (μm)
P = 55 bar, T = 800 °C	12,47	12,78
P = 60 bar, T = 900 °C	12,24	12,34
P = 60 bar, T = 1000 °C	12,06	12,20

Tabla 6. Rugosidad superficial de los recubrimientos.

Se observa que los recubrimientos fabricados bajo presión y temperatura mayores presentan una menor rugosidad, tanto transversal como longitudinal. Esto es debido a que, al conseguirse una mayor deformación plástica de las partículas proyectadas, se consiguen recubrimientos con menor rugosidad superficial. Por otro lado, se observa que en los tres casos las medidas de Ra transversal son ligeramente superiores a las medidas longitudinales. Esto puede ser debido a la dirección de proyección en el momento de la fabricación del recubrimiento, puesto que la rugosidad es ligeramente menor en la dirección paralela al movimiento de la boquilla.

5.1.2. Microscopia óptica – medición de espesor y porosidad

Se han realizado mediciones para cada uno de los recubrimientos. siendo de 1826 μm para la condición 55-800, 1533 μm para la de 60-900 y de 2111 μm para la condición 60-1000.

El recubrimiento fabricado a una temperatura de 1000 °C y bajo una presión de 60 bar es el que muestra un mayor espesor. De forma general, para las mismas condiciones de fabricación, en las técnicas de fabricación aditiva se consiguen recubrimientos de mayor espesor al aumentar la presión y la temperatura. No obstante, este efecto no se observa en las probetas estudiadas, puesto que la muestra 60-900 muestra un menor espesor que la 55-800.

La porosidad de los recubrimientos fabricados mediante CS depende de varios factores. Además de las propiedades físicas del polvo, como su composición, tamaño y morfología, los aspectos que más influyen en la porosidad son los parámetros de fabricación. En este sentido, como se ha mencionado

anteriormente, para formar el recubrimiento es necesario que el polvo proyectado alcance la inestabilidad adiabática en el momento del choque. En el momento de la colisión, se produce una deformación plástica de las partículas que forma el recubrimiento. De manera general, aquellos recubrimientos fabricados a mayor presión y temperatura muestran menor porosidad, ya que se alcanza una mayor velocidad de las partículas y estas tienen una mayor capacidad para deformarse.

En cuanto a la porosidad, los resultados reflejan que el recubrimiento con una mayor porosidad es el 55-800, con una porosidad de 6,58 %, seguido del recubrimiento 60-900 con 4,81 % y del 60-100 con un 4,59 %. Se observa un descenso muy pronunciado de la porosidad entre la condición 55-800 y la 60-900. No obstante, entre esta última y la condición de 60-100, el descenso de porosidad es menos notable.

Por lo tanto, se ha podido comprobar que el aumento de la presión y de la temperatura del gas impulsor repercute en una reducción tanto de la porosidad como de la rugosidad de los recubrimientos. Esto se debe a que las partículas de polvo metálico proyectado sufren una mayor deformación plástica en el momento del impacto.

Para finalizar los ensayos mediante microscopía óptica, se ha observado la intercara recubrimiento-sustrato en las tres probetas objeto de estudio. Tal y como muestra la Figura 21, se aprecia una mayor continuidad y adhesión en los recubrimientos fabricados a mayores presiones y temperaturas.



Figura 21. Intercara de los recubrimientos. A: 55-800; B: 60-900; C: 60-1000.

Esto ocurre por la misma razón explicada anteriormente. Se consigue una mayor deformación plástica de las partículas proyectadas, ya que el impacto se produce con una mayor energía cinética, lo que favorece la formación de una intercara más uniforme y con mejor adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

5.1.3. Microdureza

En la Figura 22 se muestran los resultados de los perfiles de dureza, avanzando desde la superficie del recubrimiento hasta llegar a la intercara con el sustrato.

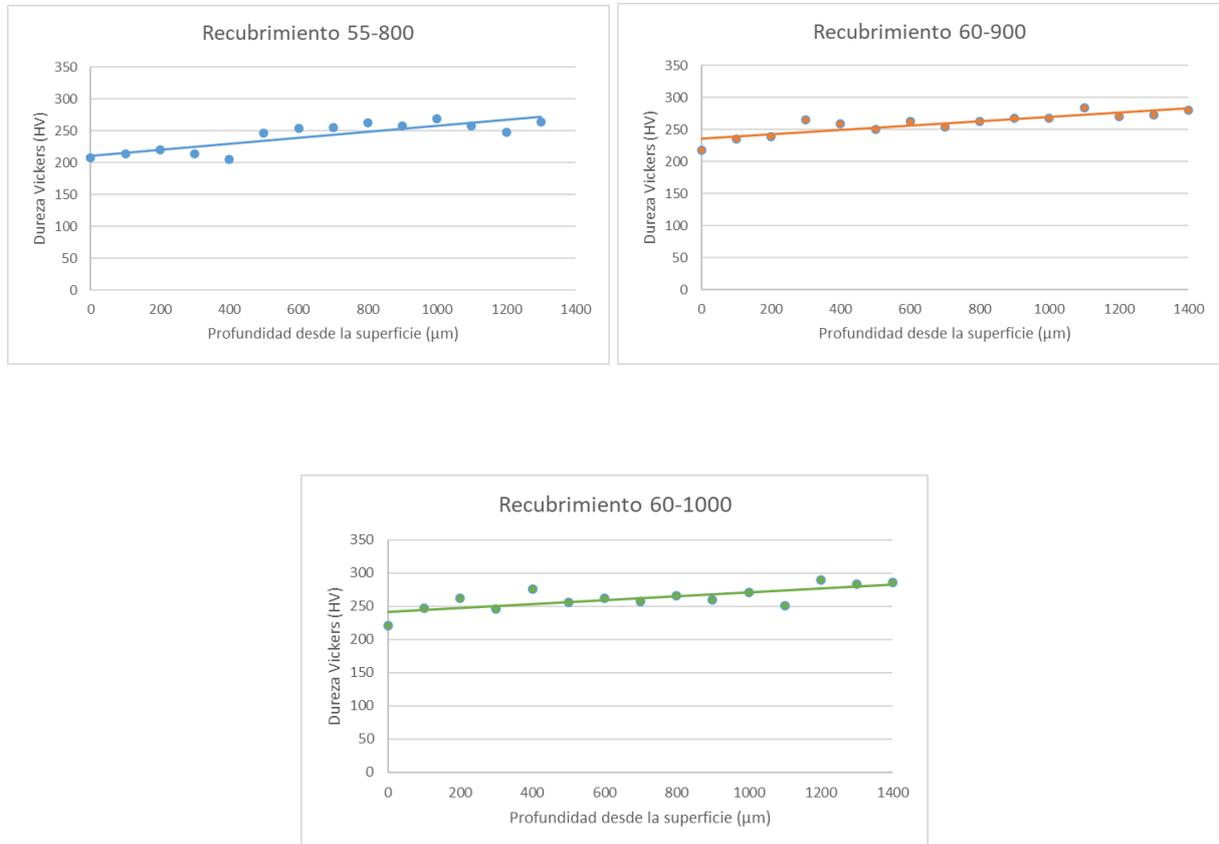


Figura 22. Perfiles de dureza de los recubrimientos.

En los tres casos se observa un aumento de la dureza según se avanza en el espesor del recubrimiento. Este es un efecto típico en los materiales fabricados mediante CS. Las primeras partículas en impactar contra el sustrato presentan un mayor endurecimiento, ya que sufren una mayor deformación plástica. No obstante, el gradiente de dureza muy significativo.

En la Figura 23 se muestran los resultados de los perfiles de dureza horizontales, con el fin de obtener un valor de microdureza medio de los recubrimientos.

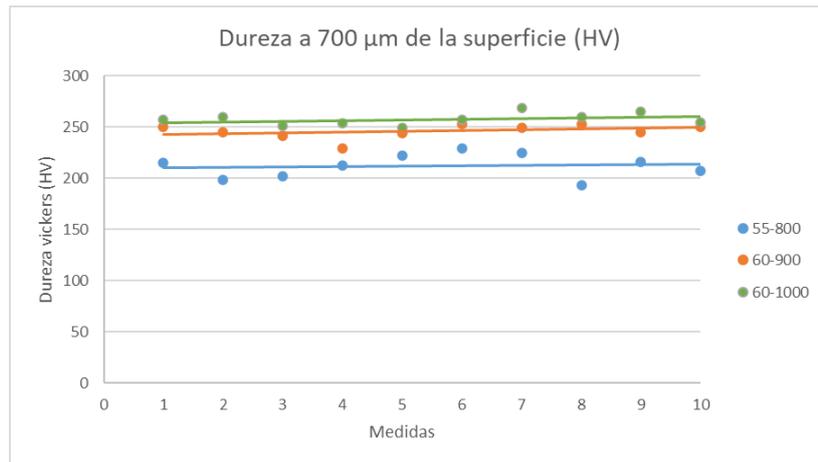


Figura 23. Perfiles de dureza horizontales a 700 μm de la superficie.

Estos datos indican que la dureza media de los recubrimientos aumenta con la temperatura y la presión empleados en su fabricación. De este modo, la dureza media del recubrimiento fabricado a una presión de 55 bar y 800 °C es de 212,8 HV, mientras que en el recubrimiento 60-900 es de 246,0 HV y en el 60-1000 es de 253,3 HV. Con estos resultados se deduce que el efecto de la presión es más condicionante en la dureza del recubrimiento que la temperatura, ya que la diferencia entre la dureza media del recubrimiento 55-800 es superior en comparación al incremento entre el recubrimiento 60-900 y 60-1000.

Por último, en la Figura 24 se muestran los resultados de los perfiles de dureza del sustrato, comenzando desde la intercara.

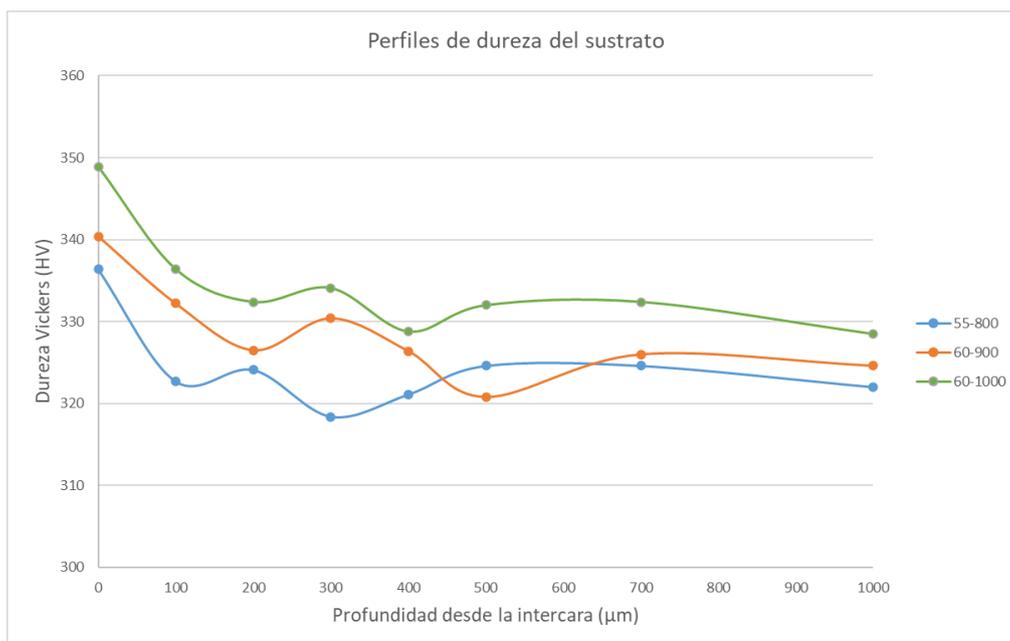


Figura 24. Perfiles de dureza del sustrato.

Se puede observar, de manera general, un endurecimiento de la zona del sustrato más próxima a la intercara. No obstante, la dureza disminuye de manera muy pronunciada hasta estabilizarse a una profundidad aproximada de 200 μm . Después, los valores de dureza se sitúan entre 320 HV y 330 HV.

La microdureza de los recubrimientos fabricados mediante CS depende de múltiples factores. Al igual que ocurre con la porosidad, los factores más determinantes son los parámetros de presión y temperatura en la fabricación del material y la naturaleza del polvo proyectado (composición, morfología y tamaño de partícula). Otros factores que afectan en menor medida son el gas impulsor empleado y las características del sustrato.

De manera general, los recubrimientos depositados mediante la técnica Cold Spray presentan una menor microdureza que los materiales masivos. No obstante, hay casos en los que el recubrimiento alcanza una mayor dureza que el sustrato, siendo ambos del mismo material. Esto se observó en el estudio realizado por (Balani, y otros, 2005), donde se estudia la influencia del gas impulsor en la microdureza de los recubrimientos. Para dicho estudio se empleó helio puro y una mezcla de helio al 20 % con nitrógeno. Pese a que los resultados mostraron una mayor dureza en los recubrimientos fabricados con helio puro, en ambos casos la microdureza de los recubrimientos era superior a la del sustrato. Como conclusión del estudio, se demostró que los gases impulsores de mayor masa provocan un efecto desacelerador en las partículas, lo que provoca una menor velocidad de estas en el momento del impacto, generando una menor deformación plástica y, por tanto, una menor dureza del recubrimiento.

En el caso estudiado, se ha observado que la microdureza del recubrimiento es significativamente menor a la del sustrato. No obstante, en todos los resultados de los distintos tipos de ensayos de microdureza realizados sobre el recubrimiento se ha notado la influencia de la temperatura y la presión del gas impulsor, ya que existe un aumento gradual del valor de la microdureza del material a medida que aumenta tanto la temperatura como la presión.

Existen algunos estudios donde se ha observado una mayor dureza en el recubrimiento fabricado mediante CS que en el polvo de partida y que el sustrato de la misma composición, aunque este efecto solo es observable en aquellos casos en los que se ha empleado una presión y temperatura muy elevados, logrando una gran deformación plástica de las partículas (Murray, y otros, 2018) (Wang, y otros, 2014). Este efecto no se ha podido comprobar en el caso estudiado, dado que se desconoce el valor de microdureza del polvo de partida.

5.1.4. Microscopía electrónica de barrido

Tras realizar el ataque metalográfico es posible ver los granos con mayor claridad. Según la literatura consultada, los recubrimientos fabricados mediante Cold Spray presentan de manera general una morfología uniforme, con una forma que depende de la morfología de las partículas del polvo de partida y del grado de deformación plástica conseguido durante la proyección.

En los tres casos se observa una deformación uniforme, con partículas de titanio ligeramente deformadas en dirección paralela a la superficie del sustrato. No obstante, en la Figura 25 se puede apreciar una mayor compactación en el recubrimiento fabricado a una mayor presión y temperatura (60-1000).

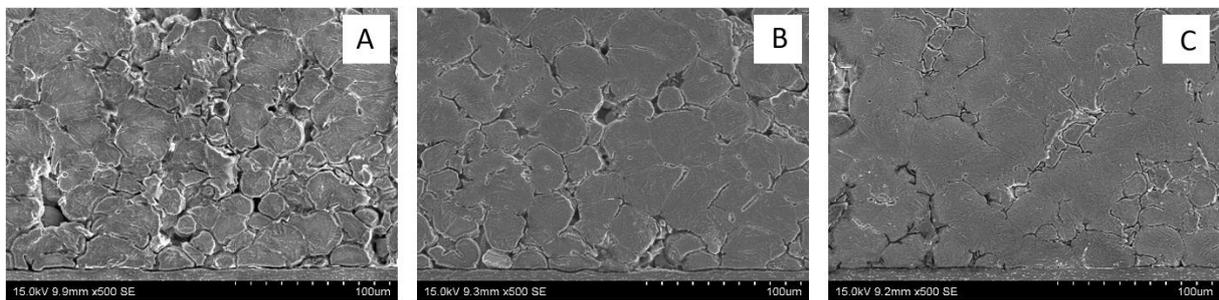


Figura 25. Imágenes de SEM de los recubrimientos con ataque metalográfico.

A: 55-800; B: 60-900; C: 60-1000.

Como se ha mencionado anteriormente, el sustrato está compuesto por dos fases distintas de la aleación Ti6Al4V. Al realizar un microanálisis EDX en el sustrato se ha observado una matriz continua de fase alfa con presencia de fase beta discontinua. En el SEM se observa la fase alfa con un tono más oscuro, como se aprecia en la Figura 26, mientras que la fase beta presenta un color más claro.

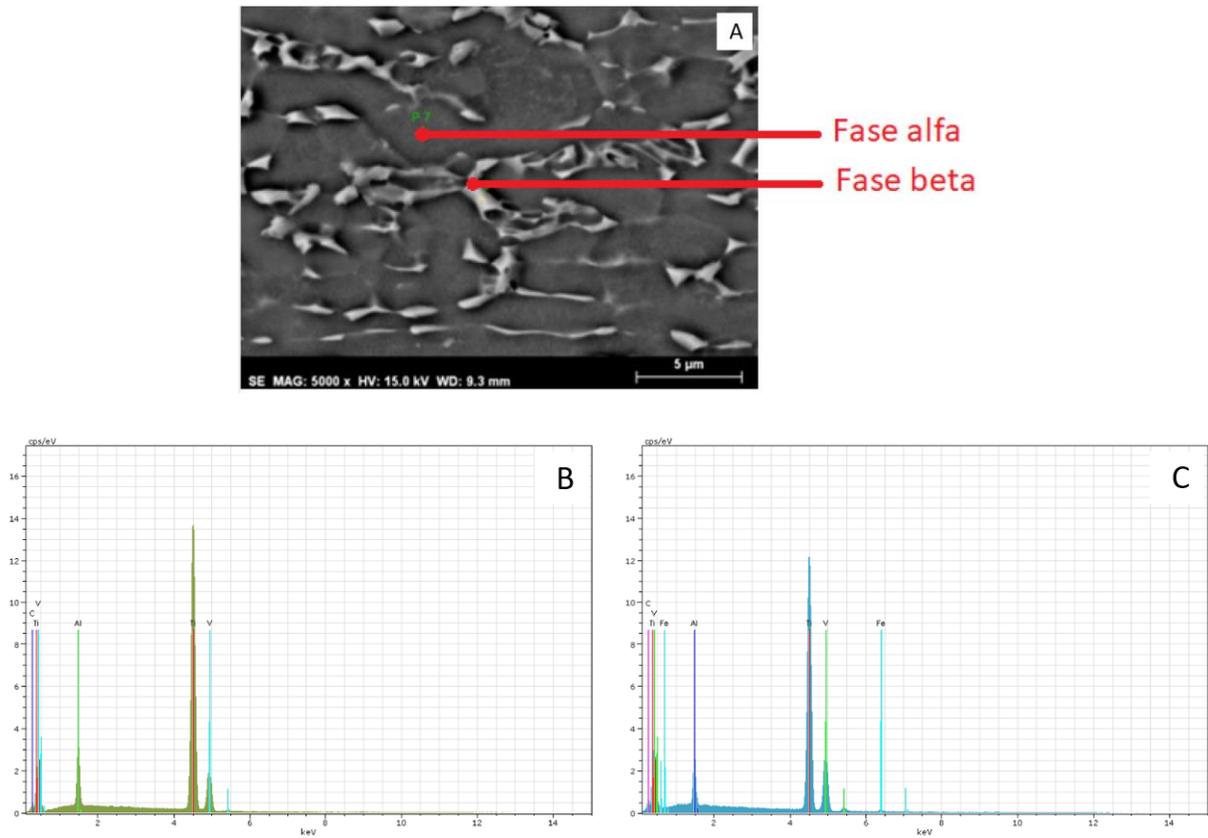


Figura 26. A: Imagen del SEM de la microestructura del sustrato.

B: Análisis EDX de la fase alfa del sustrato.

C: Análisis EDX de la fase beta del sustrato.

En los diagramas EDX se observa que existe una mayor presencia de vanadio y hierro en la fase alfa del sustrato, mientras que la fase beta muestra un mayor contenido en titanio.

Por último, se ha analizado tanto la composición inicial del polvo de titanio como la de los recubrimientos empleando un microscopio electrónico de parrido. Se ha comprobado que la composición del material no cambia tras la aplicación del recubrimiento, lo que confirma que al emplear la técnica Cold Spray no se produce cambio de fase del material, una de las cualidades más representativas de esta técnica frente a los métodos tradicionales de proyección térmica.

5.2. Caracterización tribológica

5.2.1. Tasa de desgaste específica (k)

Se ha calculado la tasa de desgaste específica para cada una de las tres condiciones de proyección de los recubrimientos y las tres amplitudes de oscilación estudiadas. Los resultados se muestran en la Figura 27. En ella se observa una tendencia muy similar a lo observado con el coeficiente de fricción, ya que los ensayos oscilantes de mayor amplitud muestran una mayor tasa de desgaste, provocada por una mayor fricción con el contracuerpo. Asimismo, el recubrimiento fabricado a mayor presión y temperatura del gas impulsor (60-1000) muestra una menor tasa de desgaste específica, lo que implica que este material tiene una mayor resistencia al desgaste por fricción.

Cabe destacar que, en los tres casos, la tasa de desgaste en los ensayos oscilantes de 30° es muy similar, mientras que en los ensayos de 60° y 120° se observa una diferencia más notable.

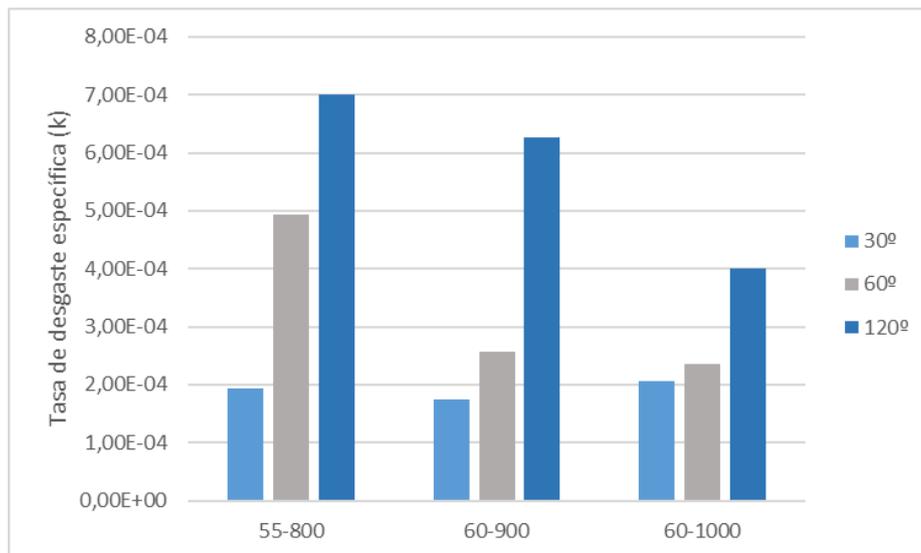


Figura 27. Tasa de desgaste específica (k) de los tres recubrimientos a distintas amplitudes de oscilación.

Tras los ensayos, los pines se han observado en el microscopio óptico. En algunos casos se ha podido apreciar la formación de la capa MML. Se ha apreciado de forma más pronunciada, concretamente, en el pin 60-900 en el ensayo de 60° de amplitud. En la Figura 28 se muestra una imagen de la MML formada en este pin durante el ensayo.

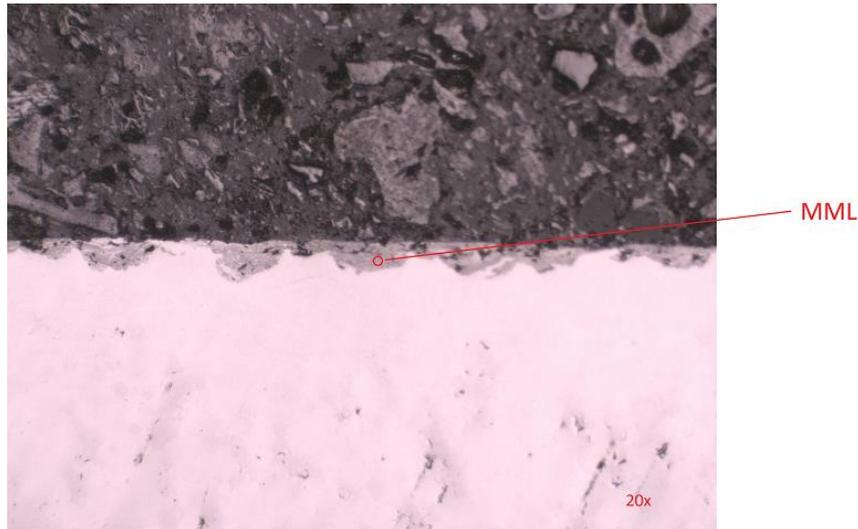


Figura 28. Capa mezclada mecánicamente (MML) formada en el recubrimiento 60-900 en el ensayo oscilante de 60° de amplitud, formada por material proveniente del contracuerpo.

En algunos casos consultados en la bibliografía, se ha observado un incremento de la masa de los pines tras ser ensayados. Esto es debido a que se adhieren a la superficie una cantidad significativa de material proveniente del contracuerpo, que suele ser de acero, con una densidad superior a la del recubrimiento ensayado, provocando este aumento de masa. No obstante, en el caso estudiado no se ha llegado a observar este efecto, ya que la transferencia de material del contracuerpo ha sido, de manera general, muy escasa.

En la Figura 29 se muestra una gráfica donde se recoge la pérdida de masa media en cada tipo de recubrimiento, para las tres amplitudes de oscilación.

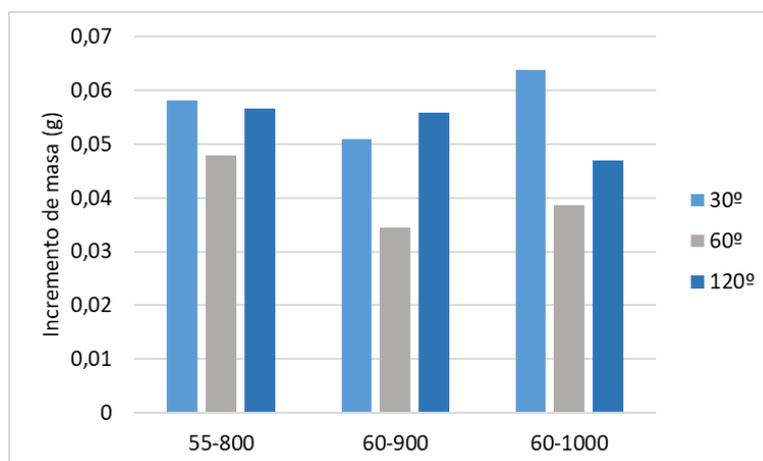


Figura 29. Reducción de la masa de los pines tras los ensayos de desgaste.

Los pines tenían al inicio masas distintas como consecuencia del corte con la microcortadora cristalográfica. Por este motivo, no es posible extraer conclusiones ni relaciones válidas de la Figura 29 con el comportamiento frente a desgaste de los recubrimientos. No obstante, ninguno de los casos estudiados se ha observado una reducción de masa anómalamente baja o negativa, por lo que se concluye que la formación de MML ha sido muy baja, sin llegar a influir de manera significativa en el comportamiento tribológico del sistema.

En el caso estudiado, de manera general, se ha observado una mayor transferencia de material del contracuerpo hacia la superficie del recubrimiento en los ensayos oscilantes de menor amplitud, es decir, en los de 30° y en los de 60°. Una vez finalizados los ensayos de desgaste, se observan en la superficie de estos recubrimientos ciertas zonas oscuras correspondientes a la formación de la capa MML. No obstante, se trata de una capa poco uniforme y discontinua, por lo que se concluye que no ha influido de manera significativa en los ensayos.

5.2.2. Tasa de desgaste h

Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.5.4, se ha calculado la tasa de desgaste para los tres recubrimientos fabricados bajo distintas condiciones de presión y temperatura del gas impulsor y las distintas amplitudes de oscilación, cuyos resultados se muestran en la Figura 30.

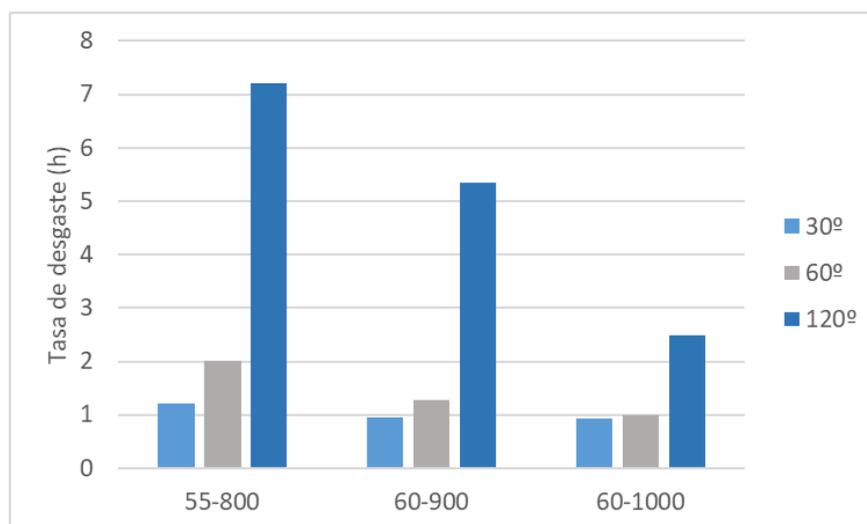


Figura 30. Tasa de desgaste (h), calculada como la media del valor obtenido en dos ensayos realizados para cada amplitud de oscilación en los tres recubrimientos.

Al igual que lo observado anteriormente para la tasa de desgaste específica, en los ensayos oscilantes de 120 ° de amplitud se experimenta una tasa de desgaste significativamente mayor que en los ensayos de menor amplitud.

Se han obtenido mayores tasas de desgaste en el recubrimiento fabricado bajo una presión de 55 bares y una temperatura de 800 °C, seguido del recubrimiento 60-900. La tasa de desgaste más baja se ha obtenido en el recubrimiento fabricado a mayor presión y temperatura del gas impulsor, es decir, el 60-1000.

Esta diferencia en el valor de la tasa de desgaste es más pronunciada en los ensayos oscilantes de 120° de amplitud, mientras que en los ensayos de 60° y de 30° la diferencia no es tan significativa, por lo que de nuevo se observa una tendencia similar a la obtenida al calcular la tasa de desgaste específica.

5.2.3. Coeficiente de fricción (CoF)

En la Figura 31 se ha representado la media de la evolución del coeficiente de fricción a lo largo de cada ensayo, para cada uno de los recubrimientos fabricados bajo tres condiciones distintas de presión y temperatura del gas impulsor.

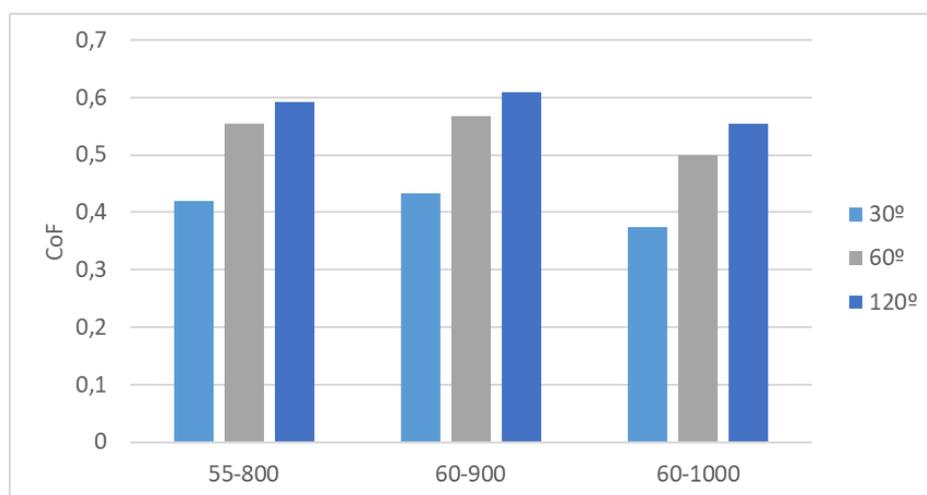


Figura 31. Medición aportada por el tribómetro del coeficiente de fricción de los recubrimientos en el sistema tribológico pin-contracuerpo, para cada condición de proyección y ángulo de oscilación.

Puede observarse que en los tres casos el sistema muestra un valor mayor de coeficiente de fricción en los ensayos oscilantes de mayor amplitud, siendo esta diferencia más pronunciada en los ensayos oscilantes de 30°. Según las condiciones de fabricación de los recubrimientos, muestran comportamientos muy similares, aunque se pueden apreciar valores ligeramente menores en la condición 60-1000 en comparación con los otros dos casos.

Además, se ha observado que en los ensayos el coeficiente de fricción es ligeramente mayor al inicio, para posteriormente ir disminuyendo gradualmente hasta el final. Esto ha podido observarse en los recubrimientos en los que se ha practicado los ensayos de 30° de oscilación. Esto puede ser debido a la ligera formación de capa MML que se ha podido observar, ya que actúa como lubricante sólido, disminuyendo el rozamiento entre las superficies.

Por otro lado, se observan diferencias en los valores de coeficiente de fricción y tasas de desgaste según las condiciones de presión y temperatura del gas impulsor. Se han obtenido valores mayores en la condición 55-800, es decir, el recubrimiento fabricado a menor presión y temperatura. El recubrimiento que muestra una mayor resistencia a desgaste por deslizamiento es el fabricado a 60 bares y 1000 °C del gas impulsor. Esta diferencia es mucho más pronunciada en los ensayos de 120° de amplitud, mientras que a penas se observan diferencias en los ensayos de 30°.

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el principal factor que eleva la tasa de desgaste de los recubrimientos es la amplitud del movimiento oscilatorio, más allá de las condiciones de presión y temperatura del gas impulsor durante la fabricación de los recubrimientos. Esto se debe a la formación de la capa MML en los ensayos de menor amplitud, ya que este fenómeno reduce en gran medida el desgaste gracias a su propiedad como lubricante sólido.

6. Conclusiones

El objetivo principal marcado al inicio del presente estudio fue evaluar las posibilidades del empleo de la técnica Cold Spray para la fabricación de prótesis de rodilla hechas a base de la aleación de titanio Ti6Al4V. La causa más común que provoca la necesidad de cambiar las prótesis de rodilla es el desgaste provocado por el rozamiento de la superficie de la pieza. Además, actualmente suelen existir problemas en la implantación de la prótesis con el hueso, ya que la aleación Ti6Al4V tiene muy baja porosidad.

Para dar solución a estos problemas, se ha estudiado la posibilidad de emplear un recubrimiento de titanio puro sobre estas prótesis de aleación de titanio, aplicado mediante la técnica Cold Spray, ya que este tipo de recubrimientos muestran alta porosidad, lo que favorece la implantación de la prótesis con el hueso. El empleo de esta técnica de proyección térmica es novedoso para este tipo de material, por lo que se precisa de una caracterización tribológica completa siguiendo las condiciones de trabajo de una prótesis de rodilla convencional. Para ello se han estudiado tres condiciones distintas de fabricación del recubrimiento, bajo distintas condiciones de presión y temperatura del gas impulsor, para determinar cuál sería la más adecuada para este fin.

Una vez obtenidos y estudiados los resultados de los distintos ensayos realizados, se obtienen las siguientes conclusiones:

1. En los tres casos estudiados se ha podido comprobar que se ha realizado una deposición satisfactoria del polvo metálico, generando recubrimientos uniformes y con buena adhesión.
2. En cuanto a la caracterización tribológica, se ha observado que existe una relación entre las condiciones de fabricación de los recubrimientos y su resistencia al desgaste por deslizamiento, siendo más resistente aquel fabricado bajo mayores valores de presión y temperatura del gas impulsor.
3. La variación de las tasas de desgaste y del coeficiente de fricción es más notable al modificar la amplitud de oscilación en comparación con el aumento de las condiciones de temperatura y presión del gas impulsor durante la fabricación de los recubrimientos. Se ha observado que los ensayos con ángulos de oscilación más grandes resultan más abrasivos. Esto se puede deber a la formación de capa MML en los ensayos de 30° y de 60°, que actúa como lubricante sólido, disminuyendo el coeficiente de fricción y, por tanto, el desgaste del material. Por este motivo se concluye que el parámetro que más influye en el mecanismo de desgaste es de la amplitud de oscilación.

4. En base a los resultados observados, cabe esperar que el recubrimiento más adecuado para la fabricación de prótesis de rodilla sea el que emplea un gas impulsor a 60 bares de presión y 1.000 °C de temperatura, por los siguientes motivos:
 - I. Este recubrimiento muestra unos valores de microdureza y resistencia al desgaste por deslizamiento mayores a los otros dos, los cuales fueron fabricados con valores de presión y temperatura del gas impulsor menores.
 - II. Su intercara recubrimiento-sustrato muestra una mayor continuidad y uniformidad, por lo que cabe esperar que su adhesión sea superior a la de los otros recubrimientos, haciendo menos probable que ocurran posibles desprendimientos durante su vida útil.
 - III. Los valores de porosidad, aunque son ligeramente menores a los que muestran los otros dos recubrimientos, siguen siendo significativamente superiores a los que muestra la aleación Ti6Al4V en bruto, por lo que se espera que la implantación con el hueso del paciente se vea favorecida.

7. Trabajo futuro

A raíz del presente estudio han surgido ciertas cuestiones que pueden ser resueltas en investigaciones futuras:

- No se han estudiado las posibles influencias de otros parámetros durante los ensayos de desgaste, como velocidad de recorrido o la carga aplicada en la dirección normal a la superficie. Estos son factores que pueden variar según la actividad del paciente o sus condiciones físicas, por lo que podrían aportar información más detallada sobre la idoneidad de emplear este tipo de recubrimientos para la fabricación de prótesis de rodilla.
- Después de realizar los ensayos de desgaste, podrían llevarse a cabo pruebas adicionales de microdureza y mediciones de la porosidad de los recubrimientos. Según la literatura consultada, tras realizar ensayos Pin on Disc los recubrimientos podrían mostrar un aumento de la microdureza y una disminución de la porosidad, debido a la compactación de los granos que componen el material. Estos resultados podrían aportar una explicación más detallada de los mecanismos de desgaste que se han producido durante los ensayos.
- Aunque se ha observado la intercara de los recubrimientos con el sustrato, no se han realizado ensayos de adhesión. Los resultados de estos estudios pueden proporcionar una comprensión más precisa de las propiedades de adhesión de cada tipo de recubrimiento, en lugar de basarse en la observación a través de microscopía óptica.
- Según la literatura consultada, la porosidad de los materiales utilizados en aquellas partes de las prótesis que se adhieren al hueso favorece la implantación con este. Para investigar cómo influye este factor en comparación con las aleaciones de titanio que se utilizan actualmente, se pueden llevar a cabo estudios biológicos con el objetivo de determinar si estos recubrimientos realmente mejoran la integración con el hueso.

8. Bibliografía

- Abellán García, Antonio y Esperanza Catalán, Cecilia. 2011.** *Un perfil de las personas mayores en España*. Madrid : Indicadores estadísticos básicos, 2011.
- Anatolii, P., Kosarev, V. y Klinov, S. y Vasily, M. 2006.** *Cold Spray Technology*. s.l. : Elsevier, 2006.
- Archard, J.F. 1953.** Contact and Rubbing of Flat Surfaces. *Journal of Applied Physics*. 1953, 24.
- Assadi, H., Gärtner, F. y Stoltenhoff, T. y Kreye, H. 2003.** *Bonding mechanism in cold gas spraying*. s.l. : Acta Materialia 54, 2003. págs. 4379– 4394.
- Bakshi, S. R., Singh, V. y Balani, K. y McCartney, D. G. 2008.** *Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying*. 2008. págs. 5162–5169.
- Balani, K., Laha, T. y Agarwal, A. 2005.** Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating. *Surface & Coatings Technology* 195. 2005, 272-279.
- Boyer, R., Welsch, G. y Collings, W. E. 1994.** *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. OH : ASM International, 1994.
- Furelos, Pablo. 2013.** *Biocompatibilidad del titanio*. Tenerife : Advanced Implantology & Facial Aesthetics, 2013.
- Hobson, Taylor. 2011.** *Rugosidad Superficial*. Inglaterra : Mitutoyo, Manual del Rugosímetro Surtronic 3 Plus, 2011.
- Holt, T. y John, M. 1996.** *Structural Alloys Handbook*. West Lafayette, IN : CINDAS, 1996.
- Jodoin, B., Ajdelsztajn, L. y Sansoucy, E. y Zúñiga, A. 2006.** *Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings*. 2006. págs. 3422–3429.
- Kajinris, Shakajas. 2019.** *Enfoque multidisciplinar en las endoprótesis de cadera y rodilla: un nuevo concepto*. Nicaragua : s.n., 2019.
- LEALI, P. Tranquilli y MEROLLI, Antonio. 2009.** *Fundamentals of biomaterials*. 2009. págs. 1-11.
- Li, C.-J., Li, W.-Y. y Wang, Y.-Y. 2003.** *Effect of Spray Angle on Deposition Characteristics in Cold Spraying*. 2003.
- Martínez, Jesús Más. 2019.** *Por qué fallan las prótesis de cadera: Aflojamientos e infecciones*. Madrid : Infosalus, 2019.
- Murray, J.W., Zuccoli, M.V. y Hussain, T. 2018.** *Heat Treatment of Cold Sprayed C355 Al for Repair: Microstructure and Mechanical Properties*. s.l. : Journal of Thermal Spray Technology 27, 2018. 159-168.
- NIINOMI, Mitsuo. 1998.** *Mechanical properties of biomedical titanium alloys*. 1998. págs. vol. 243, no 1-2, p. 231-236.
- Raelison, R.N, Verdi, Ch. y Liao, H. 2017.** *Cold gas dynamic sprayadditive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications*. 2017. págs. 266-287.
- Rodríguez, David Cruz. 2020.** *Caracterización de recubrimientos de aluminio procesados por proyección fría (Cold Spray) para reparaciones aeronáuticas*. Madrid : s.n., 2020.

Rodríguez, J., Poza, P. y Garrido, M.A. 2007. *Dry sliding wear behaviour of aluminium-lithium alloys reinforced with SiC particles.* 2007.

Schmidt, T., Assadi, H. y Kreye, H. y Gärtner, F. 2006. *Development of a generalized parameter window for cold spray deposition.* s.l. : Acta Materialia 54, 2006. págs. 729–742.

Sirvent de Haz, Paloma. 2018. *Analysis of the Cold Spray method for maintenance and overhaul of aeronautical Ti components.* 2018. págs. 69-74.

Wang, Q., Birbilis, N. y Zhang, M.X. 2014. *Process optimization of cold spray Al coating on AZ91 alloy.* s.l. : Surface Engineering 30, 2014. 323-328.

William D. Callister, David G. Rethwisch. 2013. *Ciencia e Ingeniería de Materiales.* s.l. : Wiley, 9ª Edición, 2013.

Yang, Xiaoping y Liu, C. Richard. 1999. *Mecanizado de titanio y sus aleaciones.* s.l. : Ciencia y Tecnología de Mecanizado, 1999.

Yin, Shuo, Chen, Chaoyue y Suo, Xinkun y Lupoi, Rocco. 2018. *Cold-Sprayed Metal Coatings with Nanostructure.* 2018.