

## Capítulo 2

# Materiales y Métodos Experimentales

---

En este capítulo, en primer lugar se describen los procedimientos de fabricación de los recubrimientos estudiados al igual que las herramientas de caracterización microestructural utilizadas. Seguidamente, se exponen los detalles de los ensayos de contacto Hertziano realizados, indicando tanto, los equipos como las condiciones experimentales utilizadas. Finalmente, se hace una breve descripción de otras técnicas de contacto utilizadas para la caracterización mecánica complementaria de los recubrimientos.

## 2.1. Fabricación de los materiales y preparación de muestras

El punto de partida para la fabricación de los vidrios fundidos utilizados en este trabajo, ha sido las composiciones químicas de los vidrios bioactivos desarrollados por Hench y col. [35]. Concretamente, el grupo del Prof. A. P. Tomsia en el Lawrence Berkeley National Laboratory [65, 66] se basó en el diagrama ternario obtenido por Hench (Fig. 1.9) para modificar la composición química, determinando la influencia de estas modificaciones en la bioactividad y características físicas generales de los recubrimientos obtenidos mediante un proceso de esmaltado desarrollado en el mencionado grupo de investigación. Las modificaciones en la composición química estaban encaminadas básicamente a la reducción del coeficiente de expansión térmica del vidrio Bioglass<sup>®</sup> 45S5 ( $\alpha_{\text{Bioglass}} = 14 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [65]), tratando de obtener un valor cercano al de la aleación Ti6Al4V ( $\alpha_{\text{Ti6Al4V}} = 9.1 - 9.8 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [65]). Estas modificaciones han permitido obtener recubrimientos con porcentajes de SiO<sub>2</sub> mayores al 57 % en peso, con buena adherencia y sin macrofisuras pero no bioactivos, y recubrimientos con menores contenidos de SiO<sub>2</sub>, bioactivos pero con cierto nivel de fisuración y, en algunos casos, delaminados. En este apartado se describen los procedimientos de fabricación de los vidrios y de los recubrimientos monocapa no-bioactivo y bicapa con capa externa bioactiva obtenidos por esmaltado. Antes de la fabricación de los recubrimientos, se detalla la fabricación del vidrio sinterizado fabricado como patrón de comparación para el recubrimiento monocapa no bioactivo. Cabe destacar que la fabricación de todos los materiales estudiados en esta tesis doctoral se llevó a cabo bajo la supervisión de los Drs. A. P. Tomsia y Eduardo Saiz en la División de Ciencias de los Materiales del Laboratorio Nacional Ernest Orlando Lawrence en la Universidad de California, Berkeley.

### 2.1.1. Vidrio fundido

Se fabricaron también vidrios fundidos fundamentalmente como material de partida para la obtención de los recubrimientos y de las muestras monolíticas de vidrio sinterizado, aunque también fueron sometidos a una caracterización básica, mecánica y microestructural. Estos vidrios pertenecen al sistema SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

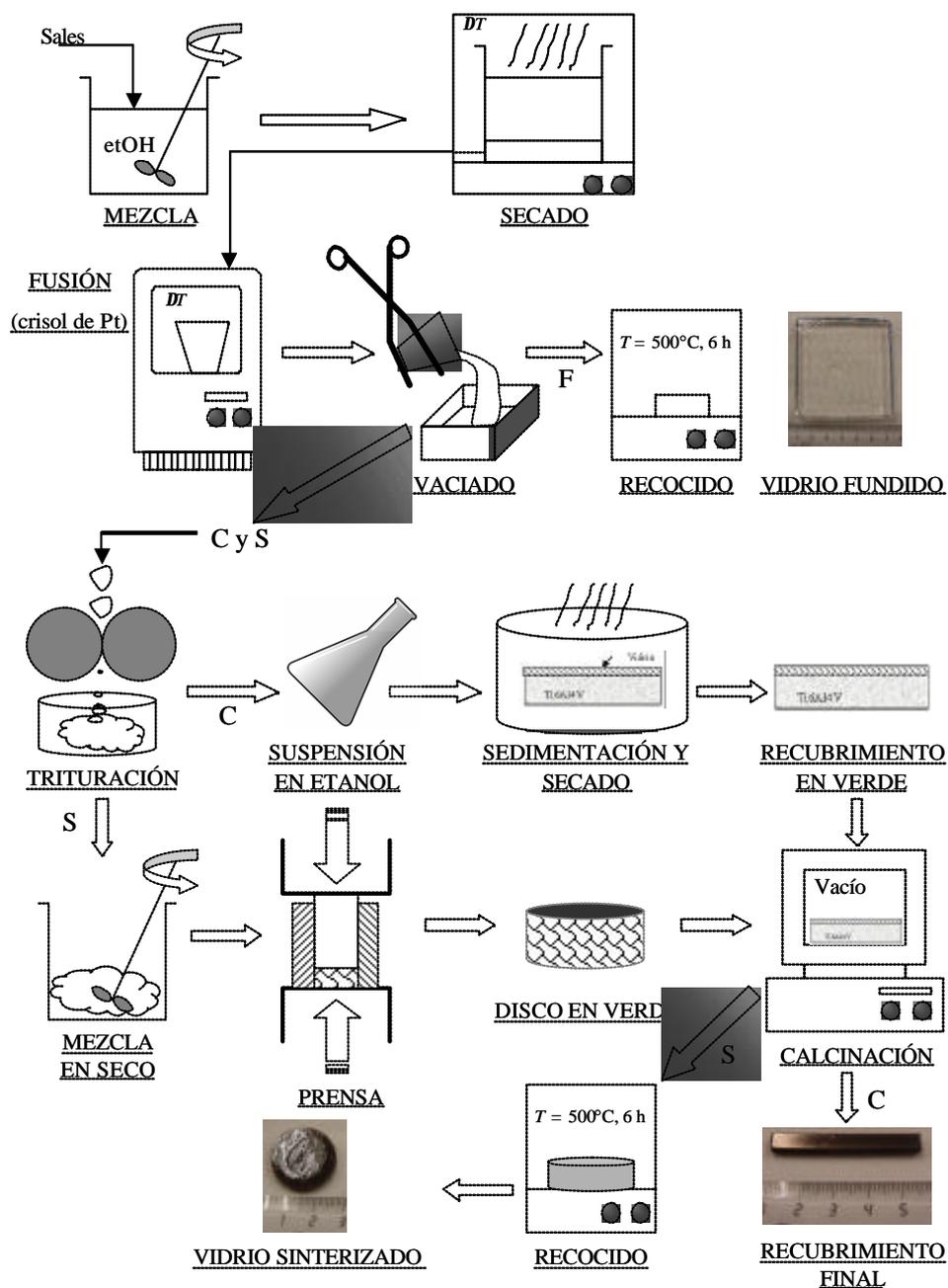
en los cuales se ha fijado el contenido de  $P_2O_5$  en 6 % en peso, tal que todos los vidrios se han codificado como 6P seguido por su contenido en  $SiO_2$ , también en porcentaje en peso. En la Tabla 2.1 se presenta la composición química de los diferentes vidrios fabricados, incluyendo también el clásico Bioglass<sup>®</sup> 45S5 de Hench [35], con el propósito de ilustrar las modificaciones en los contenidos de  $SiO_2$ , y las sustituciones de  $Na_2O$  y  $CaO$  por  $K_2O$  y  $MgO$ , respectivamente.

**Tabla 2.1.** Composiciones de los vidrios fabricados (% en peso) y sus propiedades térmicas. El coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) fue medido entre 200°C y 400°C;  $T_g$  es la temperatura de transición vítrea y  $T_s$  es la temperatura de ablandamiento [66]. Se incluyen también el Bioglass<sup>®</sup> y el vidrio común (soda-cal) para su comparación.

	$SiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	$CaO$	$MgO$	$P_2O_5$	$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_s$ ( $^\circ\text{C}$ )
<b>Bioglass<sup>®</sup></b>	45	24.5	---	24.5	0.0	6.0	15.1	511	557
<b>Vidrio soda-cal*</b>	72	14	1	7	4	---	---	---	---
<b>6P53B</b>	52.7	10.3	2.8	18.0	10.2	6.0	11.5	531	608
<b>6P61</b>	61.1	10.3	2.8	12.6	7.2	6.0	10.2	564	624
<b>6P64</b>	64.1	9.8	2.7	11.1	6.3	6.0	9.1	565	622

\*Contiene además 2 % en peso de  $Al_2O_3$

Las etapas de obtención de los vidrios fundidos se esquematizan en la Fig. 2.1. Los diferentes reactivos utilizados ( $SiO_2$ : 99.5%, Cerac, USA;  $CaCO_3$ : 99.9%, JT Baker, USA;  $MgO$ : 98.6%, JT Baker, USA;  $K_2CO_3$ : 99.0%, Allied Chemical, USA;  $NaHCO_3$ : 99.5%; JT Baker, USA; y  $NaPO_3$ : 99.7% Allied Chemical, USA) se mezclaron inicialmente en etanol utilizando un agitador mecánico de alta velocidad. Una vez homogenizada la mezcla, se permitió la evaporación del etanol en una estufa ( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 24$  h) y luego el polvo seco se dispuso en un crisol de platino para ser posteriormente calcinado (fundido) al aire en un horno de elevador (rampa de calentamiento con  $T_{\text{max}} = 1400^\circ\text{C}$  y tiempo de sostenimiento,  $t_{\text{sost}} = 4$  h). El vidrio fundido fue posteriormente vaciado en un molde de grafito ( $\sim 50$  mm x 50 mm x 5 mm), el cual, una vez solidificado, fue recocido ( $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 6$  h) para aliviar las tensiones residuales. Cabe destacar, como se puede inferir de la Fig. 2.1, que sólo el vidrio destinado a la



**Figura 2.1.** Esquema del proceso de fabricación de los vidrios monolíticos (F = fundido y S = sinterizado) y del recubrimiento de vidrio (C).

caracterización microestructural y mecánica fue sometido a este recocido. El vidrio destinado a la obtención de las muestras monolíticas de vidrio sinterizado y a la fabricación de los recubrimientos, al ser triturado, no requería dicho tratamiento. El mismo tipo de muestras recocidas fue utilizado en trabajos previos para determinar las propiedades térmicas de los vidrios fundidos que aparecen en la Tabla 2.1.

### 2.1.2. Recubrimientos monocapa

Los recubrimientos monocapa estudiados en este trabajo, se fabricaron según el esquema de la Fig. 2.1. La letra “C” al final denota que se trata del recubrimiento para diferenciarlo de los vidrios monolíticos fundidos y sinterizados, en cuyo caso se agregan las letras “F” y “S”, respectivamente. La primera etapa, subsiguiente a la solidificación del vidrio fundido, es la trituración de dicho vidrio en un molino de bolas hasta un tamaño de partícula aproximado de  $13 \pm 2 \mu\text{m}$  [68]. Posteriormente, las partículas de vidrio se depositaron sobre el sustrato de Ti6Al4V grado médico (ASTM F136, 99.0% de pureza y de dimensiones 45 mm x 5 mm x 4 mm) por sedimentación mediante una suspensión en etanol. Las barras de Ti6Al4V fueron previamente desbastadas y pulidas hasta acabado espejular con una suspensión de diamante ( $1 \mu\text{m}$ ) y posteriormente desengrasadas ultrasonicamente, inicialmente en acetona y luego en etanol. Después de la sedimentación, se evaporó el etanol en una estufa ( $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ) y luego, el recubrimiento en verde, fue sometido a calcinación en un horno dental Unitek. El horno, conteniendo las muestras, fue precalentado a  $600^\circ\text{C}$  y luego llevado a la temperatura máxima ( $T_{\text{max}} = 800 - 820^\circ\text{C}$ ) a una velocidad de  $40^\circ\text{C} / \text{min}$ . Durante el calentamiento, fue evacuado el aire del horno hasta alcanzar un vacío de  $1.3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ . El tiempo de sostenimiento a la máxima temperatura, *tiempo de calcinación*, fue variable para el recubrimiento 6P61C ( $t_{\text{cal}} = 10, 15 \text{ y } 30 \text{ s}$ ) con el propósito de estudiar la influencia de esta variable en las características del recubrimiento. A partir de los resultados de este estudio preliminar las condiciones de calcinación para la capa primaria definitiva (6P64) fueron:  $T_{\text{max}} = 820^\circ\text{C}$  y como  $t_{\text{cal}}$  el mínimo permitido por el programa de control del horno,  $\sim 1 \text{ s}$ . Una vez superado el tiempo de calcinación, se eliminó el vacío del horno y el recubrimiento se enfrió al aire.

### 2.1.3. Recubrimiento bicapa

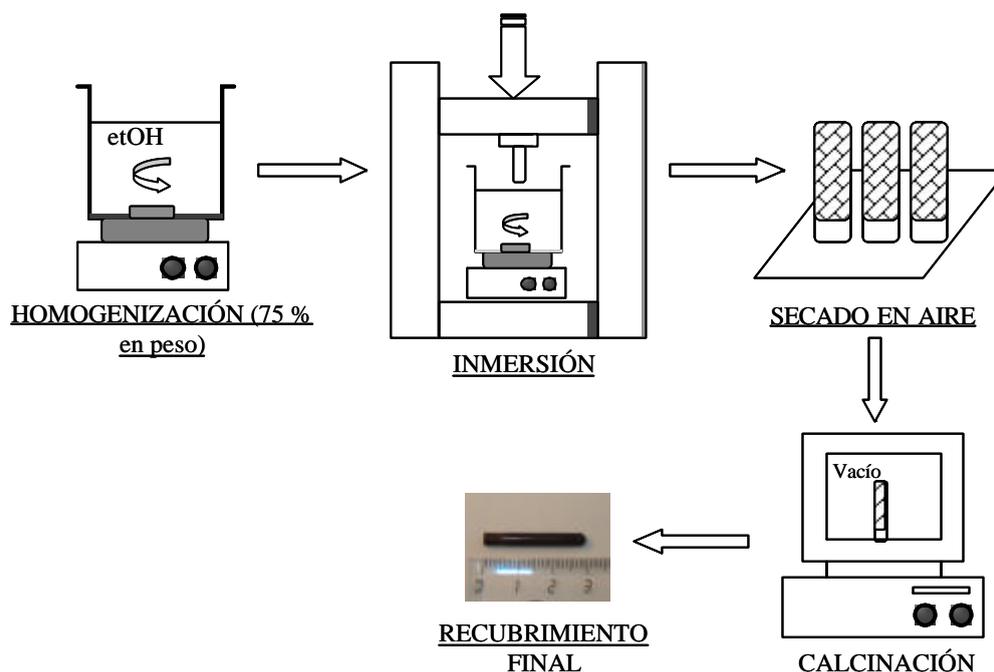
Estos recubrimientos se fabricaron inicialmente por el mismo procedimiento de esmaltado por sedimentación con el que se obtuvieron los recubrimientos monocapa previamente descritos, siguiendo la misma secuencia de pasos para cada capa. El

procedimiento para aplicar la segunda capa se inicia inmediatamente después de calentar y enfriar en aire la primera. En el caso de esta capa externa bioactiva, además de la utilización del vidrio 6P53B, se adicionó un pequeño porcentaje de HA sintética,  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ , (5 % en peso), con un tamaño de partícula medio menor a 1  $\mu\text{m}$ . Esta adición se consideró necesaria después de que estudios previos mostraran la pérdida de la bioactividad de la capa de 6P53B debido al cambio de composición por difusión con la capa interna durante el proceso de calcinación [72]. Además del esmaltado por sedimentación, ha sido necesario implementar un método de recubrimiento por inmersión (*dip coating*) con el propósito fundamental de facilitar el tratamiento de muestras con geometrías complicadas que son las apropiadas para los estudios *in vivo*. Con este procedimiento se han recubierto probetas prismáticas, pulidas en sus caras, como las recubiertas inicialmente por sedimentación y probetas cilíndricas (3.3 mm de radio y 20 mm de longitud) para estudios *in vivo* [73]. En la Fig. 2.2, en la cual se esquematiza este procedimiento, se observa como las muestras se sumergen en una suspensión de etanol con un 75 % en peso en sólidos a través de una máquina Instron electromecánica (modelo 1175) con una velocidad de inmersión arbitraria. La suspensión fue agitada durante 4 horas antes de la inmersión con un agitador magnético y siempre entre cada inmersión. Las muestras se mantienen en la suspensión no agitada durante un tiempo mínimo ( $\sim 5$  s) y luego son extraídas a una velocidad máxima (1000 mm/min). Después de secarse al aire durante 4 horas, el recubrimiento en verde es calcinado en condiciones similares a las utilizadas para el recubrimiento monocapa. Esta misma secuencia de pasos se repite para la aplicación de la segunda capa bioactiva (6P653B+5HA).

### 2.1.4. Vidrio sinterizado

Como se observa en la Fig. 2.1, una de las rutas seguidas después de la trituración de los vidrios ya solidificados es la obtención de muestras de vidrio sinterizado. Esta ruta sólo se siguió para uno de los vidrios destinado para ser recubrimiento monocapa con alto contenido de  $\text{SiO}_2$  (6P64S) que, al mismo tiempo, se dispondrá como capa primaria del recubrimiento bicapa con capa externa bioactiva. En la Fig. 2.1 se ilustran las etapas seguidas para la obtención de este vidrio sinterizado a partir del vidrio fundido,

solidificado y posteriormente triturado. El vidrio en polvo, después de la trituración, fue homogenizado por agitación mecánica y luego compactado mediante una prensa uniaxial Carver (modelo 4386) con una presión de 20 MPa durante 1 minuto. Las muestras del vidrio en verde (discos 20 mm de diámetro y 5 mm de espesor) fueron calcinadas a temperaturas similares a la utilizadas previamente para los recubrimientos pero con tiempos de calcinación mayores (1 a 1.5 minutos). Los discos fueron finalmente recocidos en las mismas condiciones que los vidrios fundidos.



**Figura 2.2.** Esquema del proceso de fabricación de los recubrimientos de vidrio por inmersión.

## 2.2. Caracterización de los materiales

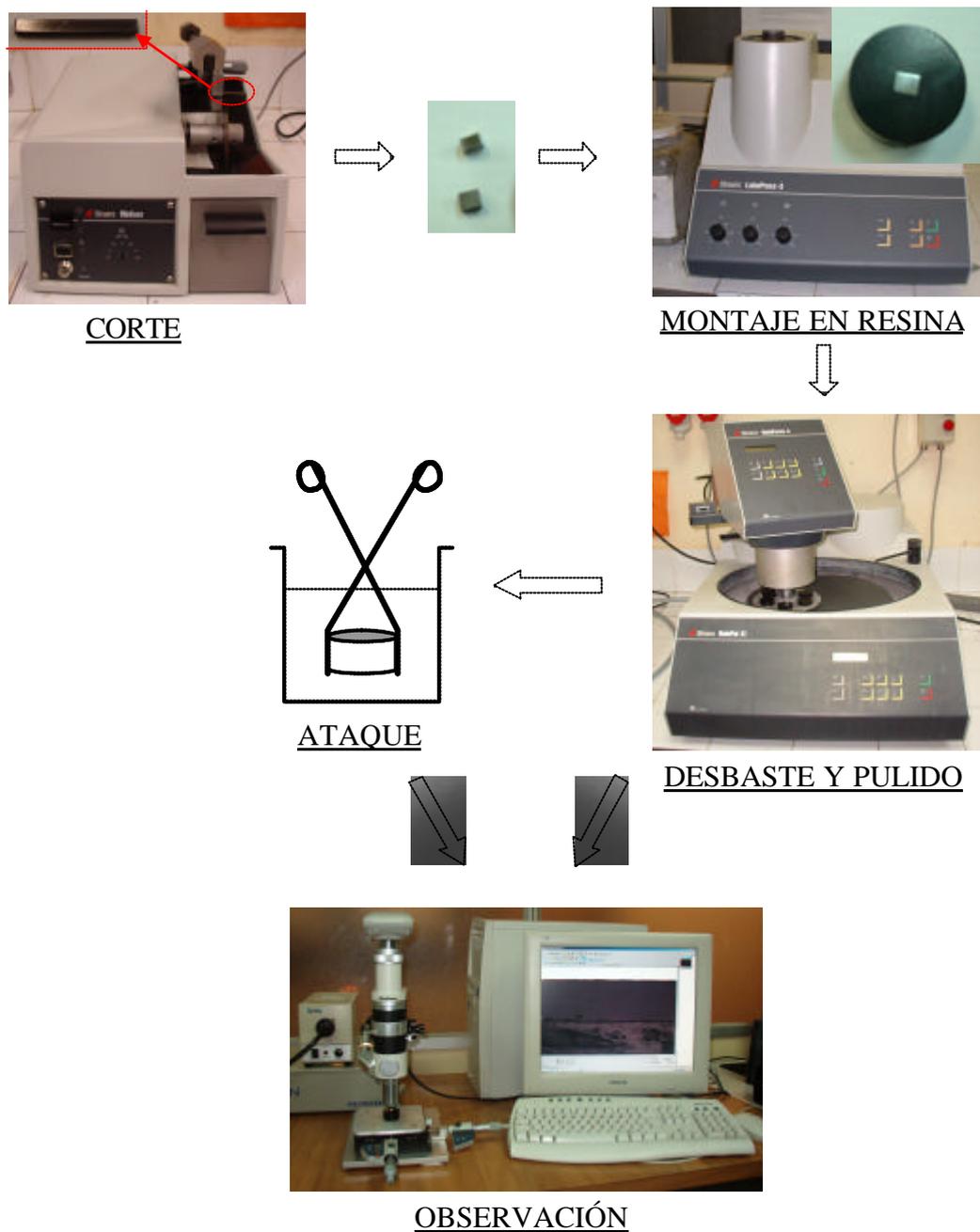
En este apartado se describen las herramientas de caracterización de los materiales utilizados en este trabajo y las condiciones experimentales en las cuales se han usado.

### 2.2.1. Microscopía óptica y análisis de imagen

Las observaciones por microscopía óptica se realizaron mediante un microscopio óptico (Carl-Ziess H-P1) con video cámara digital (Sony CCD-IRIS) acoplado a un ordenador y el análisis de las imágenes capturadas se llevó a cabo mediante un programa comercial de ordenador (MOTIC). La utilización combinada de estas dos herramientas se ha concentrado básicamente en dos aspectos de los materiales estudiados: la superficie superior de las muestras monolíticas y recubrimientos, y la sección transversal de los recubrimientos. En lo referente a la observación de la superficie superior, se analizó el aspecto general de los materiales y se cuantificó la porosidad superficial por reducción de las fotografías capturadas a imágenes binarias mediante análisis digital. En la sección transversal de los recubrimientos, se observó también su aspecto general pero, además, se utilizaron las fotografías para la medición de los espesores y para analizar el efecto del ataque ácido. Para ello, las muestras previamente cortadas y montadas en baquelita, fueron desbastadas y pulidas siguiendo una secuencia de pasos estándar: papeles abrasivos de SiC con tamaño de partícula decreciente para el desbaste y suspensiones de alúmina sobre discos de tela, también con tamaño de partículas decreciente. El ataque se llevó a cabo con un reactivo (10 ml HNO<sub>3</sub>, 6 ml HF y 80 ml H<sub>2</sub>O) utilizado comúnmente para revelar la microestructura de la aleación de Ti6Al4V y que, en este caso, sirvió también para mostrar la microestructura de los vidrios sinterizados. En la Fig. 2.3 se resumen los pasos de preparación, ataque y observación de la sección transversal de los recubrimientos, que son los mismos a los que se sometieron las muestras de vidrios monolíticos para determinar su microestructura por el ataque ácido.

### **2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersada (EDS) y microsonda electrónica (EPMA)**

Los objetivos perseguidos con la utilización de estas dos técnicas eran similares a los planteados previamente para la microscopía óptica y el análisis de imagen, pero esta vez con una mayor resolución y con la posibilidad del análisis químico que permite el análisis por EDS. De esta manera, en la superficie superior de los diferentes materiales, además de observar su aspecto general se ha realizado el análisis de composición química, mientras que en la sección transversal de los recubrimientos se ha observado la



**Figura 2.3.** Esquema del proceso de preparación de las muestras para su observación al microscopio óptico.

microestructura después del ataque químico y se ha determinado el perfil de composición química por EDS. En el caso del comportamiento del recubrimiento bicapa bioactivo (6P64/6P53B+5HA) en fluido fisiológico simulado (SBF), el análisis por SEM y EDS ha sido utilizado para observar la evolución de la capa de hidroxiapatita

carbonatada (HCA) precipitada antes de los ensayos mecánicos por contacto. El microscopio electrónico de barrido utilizado fue un JOEL JMS 6400 con un voltaje de 20 kV. Las muestras para su observación con el microscopio y para el análisis químico por EDS han tenido la misma preparación que se esquematiza en la Fig. 2.3, con la aplicación final de una capa delgada de oro mediante una maquina de recubrimiento al vacío, con el propósito de hacer conductora la superficie.

El análisis químico detallado de la intercara en el recubrimiento monocapa se realizó con la técnica de microanálisis de sonda electrónica mediante un equipo Cameca SX-50. En el análisis lineal elemental, el haz incidente ( $\sim 4$  nm de diámetro) se posicionó a través de la intercara vidrio/Ti6Al4V y el espectro de los rayos X fue registrado durante 1 s en cada posición. Las condiciones de operación del equipo fueron de 15 kV y 15 nA.

Debido a la dificultad para observar las microfisuras superficiales mediante la técnica convencional de SEM, se utilizó un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) en el cual no se requería la capa de oro para la observación. El equipo empleado fue un Hitachi S-4300SE/N equipado con un cañón de emisión de campo (field emission gun). El voltaje de aceleración fue de 25 kV con una presión en la cámara de 50 Pa.

### **2.2.3. Difracción de rayos X**

Esta técnica ha sido utilizada con el principal objetivo de evaluar la cristalización, tanto de los vidrios fundidos como de los recubrimientos de vidrio. En el caso de los vidrios fundidos y de la capa externa del recubrimiento bicapa (6P53B+5HA) se ha utilizado exclusivamente para la evaluación cualitativa de las fases cristalinas presentes, mientras que en el caso del recubrimiento monocapa (6P64) se ha cuantificado también la fase cristalina utilizando el método de integración de los picos de difracción. Este método se basa en la expresión desarrollada por Klug y Alexander [129] a partir de la teoría cinemática de difracción, que establece que la intensidad de difracción de cualquier fase es proporcional a la fracción volumétrica de esta fase y esta dada por:

$$I_{ij} = \frac{U_{ij} f_{vj}}{\mu} \quad (2.1)$$

donde  $I_{ij}$  es la intensidad integrada del pico de difracción  $i$  de la fase  $j$ ,  $U_{ij}$  es el coeficiente de calibración ó constante de calibración,  $f_{vj}$  es la fracción volumétrica de la fase  $j$  y  $m$  es el coeficiente de absorción lineal del material. Considerando que  $m = m^* r_m$ , donde  $m^*$  es el coeficiente de absorción másico del material y  $r$  es su densidad, la ec. (2.1) puede ser expresada así:

$$I_{ij} = \frac{U_{ij} f_{vj}}{\mu^* \rho_m} \quad (2.2)$$

A partir de esta ecuación se obtiene la siguiente relación para la fracción volumétrica de una fase en función de los picos de intensidad integrados:

$$f_{vj} = \frac{I_j}{\sum I_n} \quad (2.3)$$

donde el término del denominador es la suma de la integración de los picos de intensidad de cada fase. Esta ecuación es valida si se asume que los coeficientes de calibración son iguales para las fases presentes en el material y en su desarrollo no se han considerado los factores de corrección de la absorción y de intensidad, ya que son difícilmente calculables experimentalmente.

Debido a la dificultad que impone la presencia del substrato de Ti6Al4V para la aplicación directa de la ec. (2.3), la metodología aplicada en este caso es una variante que permite determinar los límites inferior y superior del porcentaje de fase cristalina en los recubrimientos de vidrio. Así, el límite superior ha sido estimado, integrando los picos de la fase cristalina, estableciendo un perfil aproximado de la fase amorfa como cota inferior del área de dichos picos, y dividiendo esta integración con respecto a la integración de todo el difractograma sobre el fondo de la muestra según la ec. (2.3). De otro lado, el límite inferior se ha estimado siguiendo el mismo procedimiento pero esta

vez dividiendo con respecto a la integración de todo el difractograma sobre el fondo del patrón de la aleación sin recubrimiento, para evitar la influencia del fondo de elevada intensidad que genera la muestra recubierta. Este procedimiento permite acotar el rango en el cual se encuentra el porcentaje de fase cristalina. Para la integración de los picos se utilizó el programa FULLPROF versión 3.1.

La difracción de rayos X ha sido también utilizada para estimar el estado de tensión residual de la fase cristalina presente en el recubrimiento, mediante el método del  $\text{sen}^2\psi$  [130-132]. Este método permite estimar las deformaciones elásticas en dicha fase cristalina y, por tanto, la tensión interna de la misma. Las deformaciones generan cambios en las distancia interplanares de la estructura cristalina con respecto a sus valores libres de tensiones. Estas deformaciones se determinan a partir de los diferentes valores de una distancia interplanar,  $d_{ip}$ , que se extraen al aplicar la ley de Bragg en un pico de intensidad del difractograma, lo más alto posible. Los valores de  $d_{ip}$  se toman para valores diferentes del ángulo entre la normal al plano que difracta y la normal a la muestra,  $\psi$ . De esta manera, la deformación residual de la red cristalina en la dirección cristalográfica,  $\mathbf{f}$ , normal al plano en cuestión, y para cada valor de  $\psi$ ,  $\epsilon_{\phi\psi}$ , esta dada por:

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{ip\phi\psi} - d_{ip0}}{d_{ip0}} = \frac{1 + \nu_{\phi}}{E_{\phi}} \sigma_{\phi} \text{sen}^2\psi - \frac{\nu_{\phi}}{E_{\phi}} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2.4)$$

donde  $d_{ip\phi\psi}$  es la distancia interplanar para cada valor del ángulo  $\psi$ ,  $d_{ip0}$  es la distancia interplanar de la red sin tensiones,  $E_{\phi}$  y  $\nu_{\phi}$  son las constantes elásticas en la dirección normal al plano en cuestión,  $\sigma_{\phi}$  es el valor medio de la tensión residual en esa misma dirección y  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$  son componentes del tensor de tensiones. Teniendo en cuenta que generalmente  $E_{\phi} \gg (\sigma_{11} + \sigma_{22})$ , la tensión residual media se puede expresar como:

$$\sigma_{\phi} = \left( \frac{E_{\phi}}{1 + \nu_{\phi}} \right) \frac{1}{d_{ip0}} \left( \frac{\partial d_{ip\phi\psi}}{\partial \text{sen}^2\psi} \right) \quad (2.5)$$

Por tanto, si la curva  $d_{ip\phi\psi}$  vs.  $\text{sen}^2\mathbf{y}$  es una línea recta cuyo intercepto de  $\text{sen}^2\mathbf{y} = 0$  es  $d_{ip} = d_{ip0}$ , su pendiente puede ser usada para estimar  $S_\phi$  a partir de la ec. (2.5). La determinación de la tensión residual por este método es muy sensible al pico de intensidad seleccionado y a las constantes elásticas utilizadas. Los parámetros experimentales para la utilización de este método se resumen en la Tabla 2.2 y todos los resultados obtenidos han sido sometidos a la misma corrección sistemática de absorción, fondo, polarización y dispersión.

**Tabla 2.2.** Parámetros utilizados en la determinación de las tensiones residuales de la fase cristalina por difracción de rayos X ( $\text{sen}^2\mathbf{y}$ )

Parámetro	Valores
$2\mathbf{q}$ inicial	46°
$2\mathbf{q}$ final	66°
Ángulo de la muestra ( $\mathbf{j}$ )	0, 180°
$\mathbf{y}$	0, 26.57, 39.33, 50.77 y 63.43°
Tamaño de paso	0.025

Todos los análisis de difracción de rayos X, tanto de cristalinidad como de tensión residual por el método del  $\text{sen}^2\mathbf{y}$ , se llevaron a cabo con un difractómetro de polvo de geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  (Siemens D-500) equipado con un monocromador secundario de grafito. La radiación usada fue del tipo  $K_\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) a 40 kV y 30 mA. Las rejillas de divergencia y recepción utilizadas fueron de 1° y 0.05°, respectivamente. Para el análisis de fases, los datos se registraron en el rango de ángulos,  $2\theta$ , entre 15° y 136°, en modo “step-scanning” con un incremento angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 10 s.

#### **2.2.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

Esta herramienta de caracterización se utilizó fundamentalmente para el análisis detallado de las fisuras debidas al contacto Hertziano y, minimamente, para la observación de algunos detalles microestructurales del recubrimiento bicapa. Sus principales ventajas son la posibilidad de observar muestras no conductoras, es una técnica relativamente rápida y no requiere la creación de vacío para su uso. Concretamente el modo de contacto posee una alta resolución, es especialmente rápido y permite incluso medir fuerzas de fricción. El equipo utilizado ha sido un AFM Multimode Microscope de la empresa Digital Instruments (DI). La punta usada ha sido del tipo estándar de nitruro de silicio.

### **2.3. Ensayos mecánicos**

En apartados previos se ha establecido claramente que el objetivo fundamental de este trabajo es la caracterización del comportamiento mecánico de los recubrimientos en cuestión mediante la metodología de contacto Hertziano. Por tanto, es evidente que el grueso de los ensayos mecánicos estará representado por esta técnica incluyendo sólo variaciones en las condiciones experimentales específicas como radio de esfera, sollicitaciones mecánicas, presencia de diferentes ambientes de ensayo, etc. La caracterización mecánica ha sido complementada a través de otras técnicas de contacto como la indentación Vickers para estimación de la tenacidad de fractura y tensiones residuales, el ensayo de rayado (scratch test) para evaluación de la adherencia de los recubrimientos y la nanoindentación para la medición de durezas y módulos de elasticidad. Este apartado, entonces, se concentra en la descripción de los equipos y condiciones experimentales empleadas durante los ensayos de contacto Hertziano para finalizar con una breve descripción de las técnicas de contacto usadas de manera complementaria.

#### **2.3.1. Ensayos por contacto Hertziano**

La utilización del contacto Hertziano tanto para la determinación de propiedades mecánicas intrínsecas de los recubrimientos como para la simulación de situaciones biomecánicas reales de concentración de tensiones en la intercara implante/hueso, es una hipótesis de trabajo que ya ha sido suficientemente argumentada en apartados anteriores. Es necesario entonces ahora, definir que tipo de sollicitación mecánica se evaluara con esta técnica. Para ello, se invoca el reconocimiento generalizado de que los implantes potencialmente recubribles con los materiales estudiados en este trabajo, a pesar de estar sometidos a sollicitaciones mecánicas muy complejas, sufren predominantemente sollicitaciones de tipo monotónico, estático y cíclico, en condiciones específicas de tensión máxima, tiempos de aplicación, número de ciclos, frecuencias, relaciones de carga, ambiente fisiológico, etc. Por lo tanto, para ser coherente con este hecho, en este trabajo se estudia la respuesta de los recubrimientos en cuestión, al contacto Hertziano monotónico, estático y cíclico, con el principal propósito de evaluar la respuesta intrínseca a estas sollicitaciones.

#### **2.3.1.1. Ensayos monotónicos**

Los ensayos monotónicos de contacto Hertziano fueron realizados inicialmente para evaluar la influencia del tiempo de calcinación en las propiedades mecánicas del recubrimiento monocapa. Posteriormente se utilizaron para caracterizar la respuesta al contacto de los vidrios monolíticos, 6P64F y 6P64S, con el ánimo de comparar resultados con los del recubrimiento monocapa 6P64C y así evaluar la influencia del sustrato metálico. Las muestras de los recubrimientos fueron sometidas a contacto directamente sobre la superficie, mientras que las muestras de los vidrios monolíticos fueron desbastadas y pulidas siguiendo el mismo procedimiento realizado para la preparación del sustrato de Ti6Al4V antes de ser recubierto (ver apartado 2.1.2). Finalmente, se estudio también la respuesta del recubrimiento bicapa definitivo (6P64/6P53B+5HA) a este tipo de ensayo.

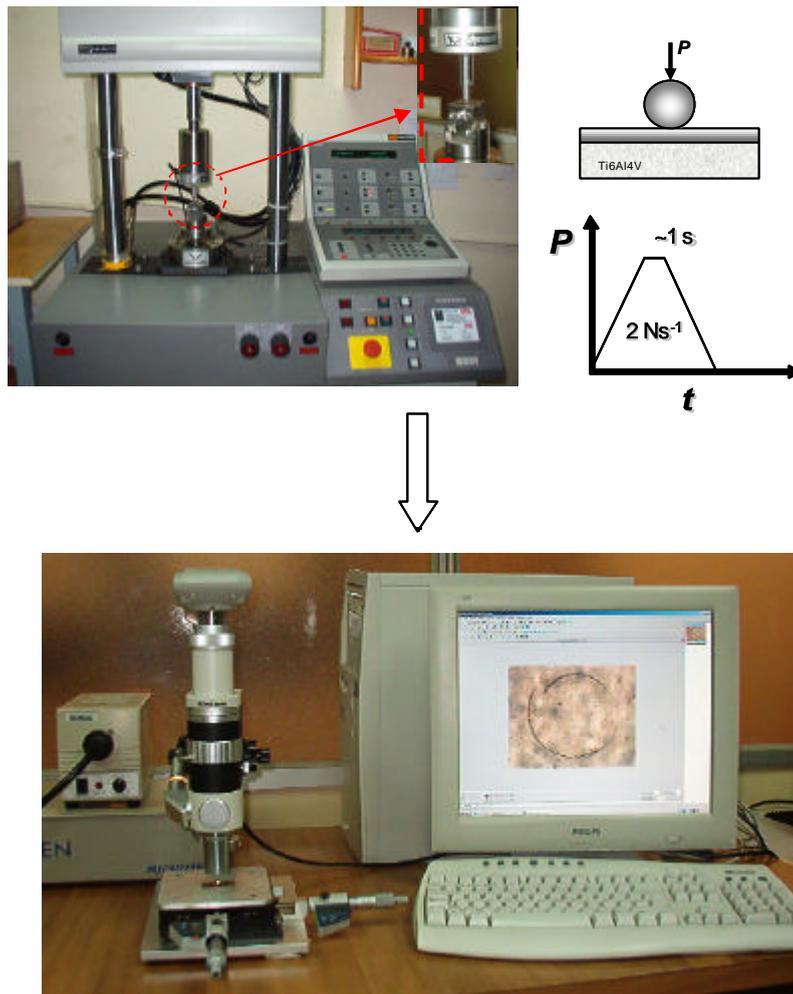
Estos ensayos monotónicos, además de permitir tanto la caracterización de la respuesta al contacto como la estimación de la tenacidad de fractura y tensiones residuales, sirven

para elegir los criterios de daño que se utilizarán posteriormente en los estudios de contacto estático y cíclico.

La metodología empleada en los ensayos monotónicos se esquematiza en la Fig. 2.4. Las muestras, cortadas especialmente para estos ensayos (5 mm x 5 mm x 4 mm), se disponen en una mordaza de sujeción diseñada especialmente para los ensayos de contacto, la cual permite desplazamientos en X e Y. La máquina universal de ensayos fue una Instron electromecánica (modelo 8562) con una célula de carga de 1kN. La carga se aplicó mediante una onda de forma trapezoidal con velocidades de carga y descarga iguales ( $2 \text{ N s}^{-1}$ ) y un tiempo de sostenimiento a carga máxima de 1 s. Las esferas utilizadas para el contacto han sido de metal duro (WC-Co) con diferentes radios,  $R_e = 0.2, 0.5, 0.8, 1.25, 1.6$  y  $2.5$  mm. Para determinar los valores de carga crítica para los cuales se presentaba cada daño, la carga máxima se incrementaba cada vez en 5 N con respecto al ensayo anterior, empezando con 10 N de carga máxima. Una vez retirada la carga, la zona ensayada se observó inmediatamente al microscopio óptico y en los casos de aparición de daño éste fue capturado con una video-cámara digital. Después de acotar inicialmente el daño en un rango de 5 N, se realizaron ensayos con cargas máximas dentro de ese rango con incrementos de 1 N para acotar definitivamente la carga crítica. Esta cota definitiva se acotó finalmente con 5 ensayos con la misma carga máxima. En el análisis de los daños debidos al contacto Hertziano monotónico, además de utilizar la microscopía óptica y el análisis de imagen, se realizaron observaciones por SEM y AFM para una mayor caracterización de dichos daños.

### **2.3.1.2. Ensayos estáticos**

Mediante estos ensayos se estudió el comportamiento bajo contacto estático del recubrimiento monocapa 6P64C, en aire de laboratorio (humedad relativa  $\sim 40\%$ ) y en agua destilada, y del equivalente vidrio fundido (6P64F) y sinterizado (6P64S) para comparación, pero estos dos últimos se estudiaron sólo en aire. El recubrimiento bicapa (6P64/6P53B+5HA) fue también estudiado mediante este ensayo pero sólo en aire de laboratorio. El estado de las muestras antes de los ensayos de contacto estático fue igual



**Figura 2.4.** Esquema de la metodología de ensayos por contacto Hertziano monotónico.

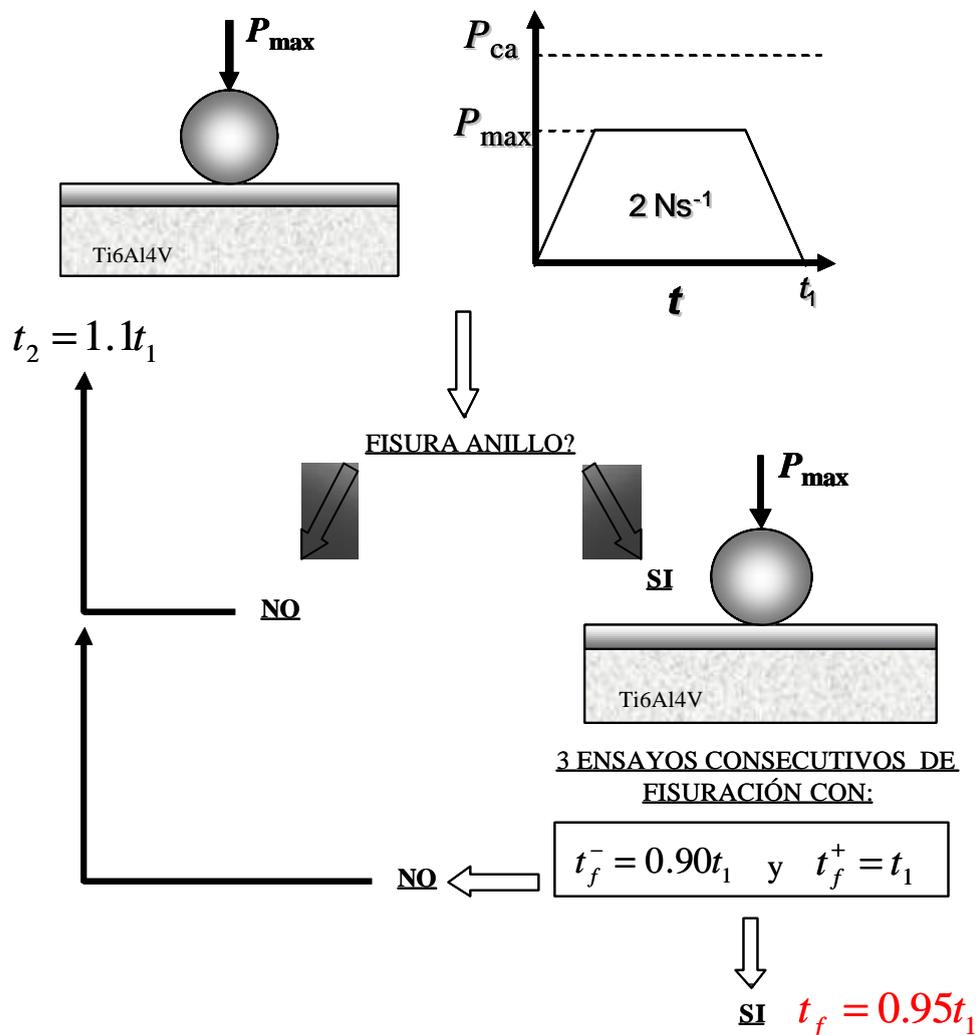
al usado para los ensayos monotónicos. Condiciones experimentales como la máquina electromecánica y la célula de carga han sido comunes a los ensayos monotónicos previamente descritos. Sin embargo, en este caso se ha utilizado sólo un radio de esfera (1.25 mm en el caso de las muestras 6P64C, 6P64F y 6P64S y 0.8 mm con las muestras de 6P64/6P53B+5HA) y, evidentemente, de la forma trapezoidal de aplicación de la carga sólo se ha mantenido la velocidad de carga y descarga, ya que el tiempo de contacto a carga máxima es la variable a partir de la cual se quiere determinar el tiempo crítico de daño,  $t_f$ . Por tanto, para estudiar el comportamiento bajo contacto estático se ha tomado como criterio de daño la fisura anillo, primer daño frágil, que se produce durante los ensayos monotónicos y la sensibilidad de este daño al contacto estático se ha

evaluado aplicando valores de carga máxima siempre menores al valor de la carga monotónica que lo produce:  $P_{\max} = 0.5 - 0.9 P_{ca}$ . El objetivo era, entonces, determinar el tiempo crítico  $t_f$  para la formación de la fisura anillo para cada valor de carga máxima utilizado. Para ello, se realizaron inicialmente una serie de ensayos exploratorios con tiempos prolongados de contacto a la carga máxima más baja, con el propósito de acotar un rango amplio de tiempo de contacto para la formación de la fisura anillo. Una vez establecido este primer rango, la determinación definitiva del  $t_f$  se realizó siguiendo la metodología que se esquematiza en la Fig. 2.5. Una carga máxima dada se aplica durante un tiempo de contacto dentro de este rango esperado e inmediatamente después de retirar la carga, la zona del contacto es observada al microscopio. Si la fisura anillo no se ha formado, se repite el ensayo en una zona diferente de la muestra, guardando una distancia suficiente para evitar interacciones, pero esta vez durante un tiempo de contacto mayor al previo (10%). Este procedimiento se repite hasta la aparición de la fisura. Una vez se presenta el daño, se realizan ensayos con el tiempo de contacto que produjo el daño por primera vez y con tiempos de contacto menores que este (5%) con el propósito de acotar definitivamente el valor de  $t_f$ . De esta manera, el tiempo crítico para la formación de la fisura anillo,  $t_f$ , será igual a  $0.95t_x$ , si tres ensayos consecutivos con  $t_x$ , en diferentes zonas, producen el daño y otros tres, con un tiempo de contacto 10% menor a  $t_x$ , no lo producen.

### 2.3.1.3. Ensayos cíclicos

Las muestras sometidas a los ensayos de contacto cíclico fueron las mismas en las que se estudió previamente el contacto monotónico y estático. El recubrimiento monocapa fue estudiado bajo contacto cíclico en aire de laboratorio y en agua destilada, usando como criterio de daño la fisura anillo, mientras que los vidrios monolíticos fueron estudiados para comparación, con el mismo criterio de daño, pero sólo en aire. En el recubrimiento monocapa se estudio también la sensibilidad de la delaminación producida monotónicamente al contacto cíclico. Para ayudar a explicar los resultados de esta sensibilidad, se estudio el incremento de daño por contacto cíclico directamente sobre el substrato de Ti6Al4V pulido, sin recubrir. Finalmente, se evaluó la respuesta al contacto cíclico en aire de laboratorio del recubrimiento bicapa. Todas las muestras

fueron ensayadas en el mismo estado superficial en el que se utilizaron para los ensayos monotónicos y estáticos previos.



**Figura 2.5.** Esquema de la metodología empleada para la determinación del tiempo para la formación de la fisura anillo bajo contacto Hertziano estático.

La maquina de ensayos mecánicos utilizada fue una Instron servo-hidráulica (modelo 8511) con célula de carga de 1kN. El radio de esfera utilizado para los ensayos del monocapa y de los vidrios monolíticos fue de 1.25 mm, mientras que para el bicapa se utilizó un radio de 0.8 mm para optimizar el uso del área superficial ya que se disponía de menor cantidad de material. En todos los casos la carga se aplicó de forma sinusoidal con una frecuencia de 10 Hz. La relaciones de carga,  $R = P_{min}/P_{max}$  fueron diferentes en

función del material y del criterio de daño: en el monocapa 6P64C se estudiaron valores de  $R$  entre 0.2 y 0.5 para ver la influencia de este parámetro; en los vidrios monolíticos sólo se evaluó el valor de  $R = 0.2$  para propósitos comparativos con el monocapa; para la delaminación cíclica se evaluaron también varios valores de  $R$  (0.1, 0.2 y 0.6) y para el contacto cíclico del sustrato de Ti6Al4V el valor de  $R$  utilizado fue de 0.2; en los vidrios bicapa 6P64/6P53B+5HA también fue suficiente con evaluar sólo un valor de  $R = 0.2$ .

En las muestras en las que se estudió la degradación por contacto cíclico usando como criterio de daño la formación de la fisura anillo, la metodología seguida fue básicamente la misma expuesta previamente para el estudio de la formación de la misma fisura bajo contacto estático (Fig. 2.5). Es decir, la carga máxima aplicada fue siempre menor a la carga crítica para producir la fisura anillo monótonicamente y el número de ciclos crítico para la formación de dicha fisura,  $N_f$ , fue determinado de forma idéntica a como se hizo en el caso del  $t_f$ . En el caso del estudio de la sensibilidad del daño por delaminación al contacto cíclico, la metodología también se mantiene pero esta vez el criterio de daño es la delaminación producida monótonicamente y, por tanto, los valores de carga máxima,  $P_{max}$ , usados durante los ensayos se eligen con respecto a la carga crítica monótonica para producir este daño,  $P_{cdel}$ . En este caso se busca determinar el correspondiente número de ciclos crítico para la aparición del primer daño por delaminación,  $N_{del}$ . La posibilidad de que existiera una deformación plástica del sustrato asociada a la delaminación fue verificada, tanto en los ensayos monótonicos como cíclicos, mediante la eliminación del recubrimiento por flexión elástica de las barras recubiertas usadas para los ensayos de contacto, con el propósito de observar cualquier huella residual. De otro lado, para evaluar la deformación del sustrato de Ti6Al4V por el contacto cíclico fue necesario asumir como criterio el aumento en la magnitud del daño, representado en el cambio en las dimensiones de la marca residual producida para una carga monótonica. Para ello, se eligieron convenientemente tres valores de carga máxima ( $P_{max} = 30, 50$  y  $100$  N) con los cuales se determinó inicialmente la magnitud del daño que producían monótonicamente para luego registrar el aumento de dicho daño al aumentar el número de ciclos. Concretamente el aumento en el daño se caracterizó a través del cambio en el diámetro de la huella residual, por

microscopía óptica y análisis de imagen, y a través de la medición del perfil obtenido mediante el ensayo de rayado (scratch test) a muy baja carga normal. Los detalles sobre esta técnica de rayado se describen más adelante en el apartado de técnicas complementarias.

Al igual que en los casos monotónico y estático, las fisuras anillo debidas al contacto cíclico de los diferentes materiales estudiados fueron analizadas en detalle por SEM y AFM. Las huellas residuales en el Ti6Al4V producidas por los ensayos cíclicos, tanto en las barras recubiertas como en las no recubiertas, también fueron analizadas por SEM.

#### **2.3.1.4. Ensayos monotónicos, estáticos y cíclicos en fluido fisiológico simulado (SBF)**

Los ensayos mecánicos en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF) fueron realizados exclusivamente en el recubrimiento bicapa bioactivo (6P64/6P53B+5HA) al ser este el sistema diseñado para ser evaluado *in vivo* y, por tanto, potencialmente aplicable a nivel clínico. El estudio de este recubrimiento en este medio es, sin duda, una aproximación más realista a las condiciones a las que se verá sometido durante su aplicación, sin menospreciar la relevancia del comportamiento estudiado en aire de laboratorio. Esta aproximación es aún más válida si se tiene en cuenta que las muestras, antes de ser ensayadas por contacto en presencia del SBF, han pasado por un periodo de incubación también en SBF para permitir la precipitación adecuada de la hidroxiapatita carbonatada (HCA). Este periodo es consistente con la fase de cicatrización posterior a la implantación, tiempo durante el cual el implante está libre de cargas externas con el propósito de permitir la osteointegración con el hueso [14]. La metodología experimental completa que se ha seguido, incubación y ensayo mecánico, se representa en la Fig. 2.6. El periodo de incubación para permitir la precipitación de la HCA se ha realizado en una incubadora Selecta (Incubat 2000) y ha consistido en la inmersión de las muestras durante 2 meses en SBF estático a 37°C. La solución de SBF fue cambiada totalmente cada 5 días para minimizar el efecto de los precipitados que se forman y de la contaminación bacteriana [14,15]. La composición del SBF se presenta en la Tabla

2.3 al igual que la del plasma sanguíneo humano. Los detalles de la preparación de esta solución pueden encontrarse en la literatura [133].

Una vez transcurridos los 2 meses de incubación, las muestras se sometieron inmediatamente a los ensayos mecánicos. Para todos los ensayos en SBF se empleó el mismo radio de esfera de 0.8 mm. Durante los ensayos, se hacía recircular el SBF a través del recipiente de metacrilato en el cual estaba contenido el dispositivo mecánico (Fig. 2.7). Esta recirculación se realizó con una bomba peristáltica a través de una manguera de silicona tal que, entre la bomba y el recipiente de metacrilato, ésta se sumergió en un baño termostático con agua a una temperatura adecuada para mantener el SBF dentro del recipiente a 37°C.

Debido a las características microestructurales de la capa de HCA precipitada era imposible asumir la fisura anillo como criterio de daño para estudiar la sensibilidad al contacto estático y cíclico. Por tanto, como en el caso del Ti6Al4V, se eligió como criterio de daño el cambio en las dimensiones de la huella residual producida durante un ensayo monotónico a una carga máxima dada, cuando esta carga se aplicaba durante un tiempo prolongado (estáticamente) o de manera cíclica. De esta manera, se usaron las mismas cargas máximas usadas durante los ensayos monotónicos, tal que en el caso estático estas cargas se aplicaron de manera trapezoidal durante tiempos de contacto incrementales ( $1 \times 10^4$  hasta  $6 \times 10^4$  s) y en el caso cíclico se aplicaron de manera sinusoidal con  $f = 10$  Hz y  $R = 0.2$ , incrementando también el número de ciclos ( $1 \times 10^4$  hasta  $5 \times 10^5$ ). El aumento de daño después de cada ensayo fue cuantificado con la proyección del área dañada (PAD) y determinando el perfil del daño mediante el ensayo de rayado (scratch test) a baja carga normal, como se realizó en el caso del daño en el substrato de Ti6Al4V.

**Tabla 2.3.** Concentración iónica (mM) de la solución de fluido fisiológico simulado (SBF) utilizado [133] y del plasma sanguíneo humano.

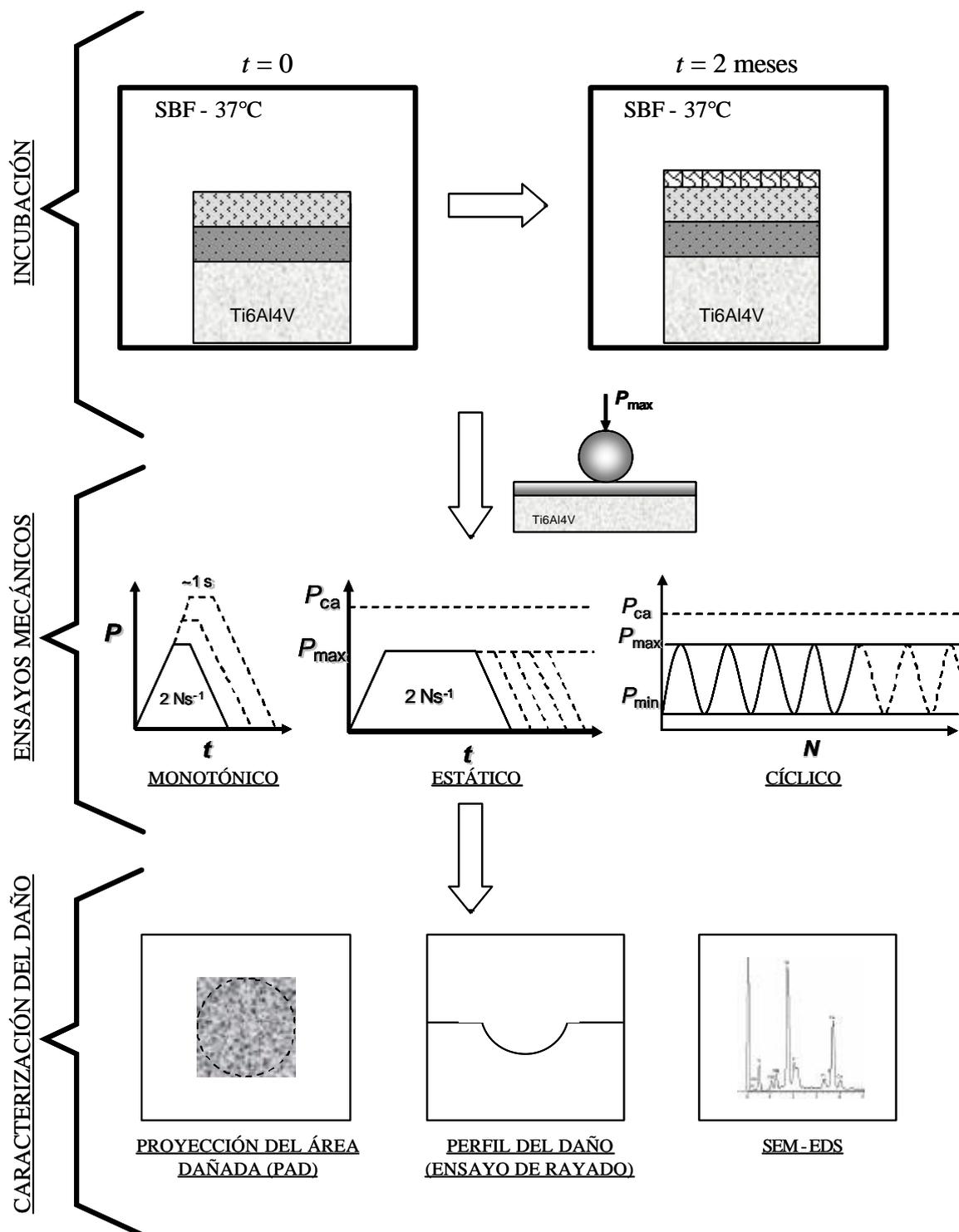
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Cl	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0.5
Plasma humano	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

## 2.3.2. Técnicas complementarias de caracterización mecánica por contacto

### 2.3.2.1. Microfractura por indentación Vickers

Esta técnica ha sido utilizada en este trabajo básicamente para la estimación tanto de la tenacidad de fractura,  $K_{Ic}^0$ , de los recubrimientos y vidrios monolíticos, como de las tensiones residuales,  $\sigma_{res}$ . Todo esto es posible a partir de las fisuras que se producen en las esquinas de la huella residual, después de retirar la carga que se ha aplicado a través del indentador puntiagudo sobre la superficie. Esta es la ventaja fundamental del método, por la cual es ampliamente utilizado para determinar la tenacidad de fractura de una gran variedad de materiales vítreos y cerámicos.

La morfología y longitud de las fisuras generadas debido a la indentación Vickers dependen básicamente de la tenacidad del material indentado y de la carga aplicada. En el caso de sólidos altamente frágiles como el vidrio, se forman, a partir de cierto valor de carga, dos tipos de fisuras: media-radial y lateral. La secuencia de eventos previos a la aparición de estas fisuras se resume en la Fig. 2.8. La fisura media se forma durante la fase de carga, debido a la inestabilidad que alcanzan los defectos contenidos dentro del volumen deformado inelásticamente. Esta fisura se localiza justo debajo de la zona deformada, donde actúa la máxima tensión por el desajuste entre el volumen inelástico y el resto de volumen deformado elásticamente. Para una carga mayor esta fisura crece un poco en profundidad pero, durante la descarga, crece hacia la superficie debido al campo de tensión residual de tracción que se genera durante la recuperación elástica del resto de volumen del material. Justo antes de retirar el indentador, el campo residual de tracción da origen a la fisura lateral la cual surge desde la base del volumen de material deformado inelásticamente. Así, la configuración final de las fisuras formadas corresponde superficialmente a dos fisuras radiales que emanan de las esquinas de la huella y una fisura lateral, visible en los vidrios, de forma circular. Transversalmente el sistema de fisura media-radial puede ser semi-circular o semi-elíptica, formando la clásica fisura *half-penny*, intersecada por la fisura lateral.



**Figura 2.6.** Esquema de la metodología empleada para los ensayos de contacto Hertziano sobre el recubrimiento bicapa (6P64/6P53B+5HA) en presencia de SBF.



**Figura 2.7.** Montaje para los ensayos de contacto Hertziano sobre el recubrimiento bicapa (6P64/6P53B+5HA) en presencia de SBF.

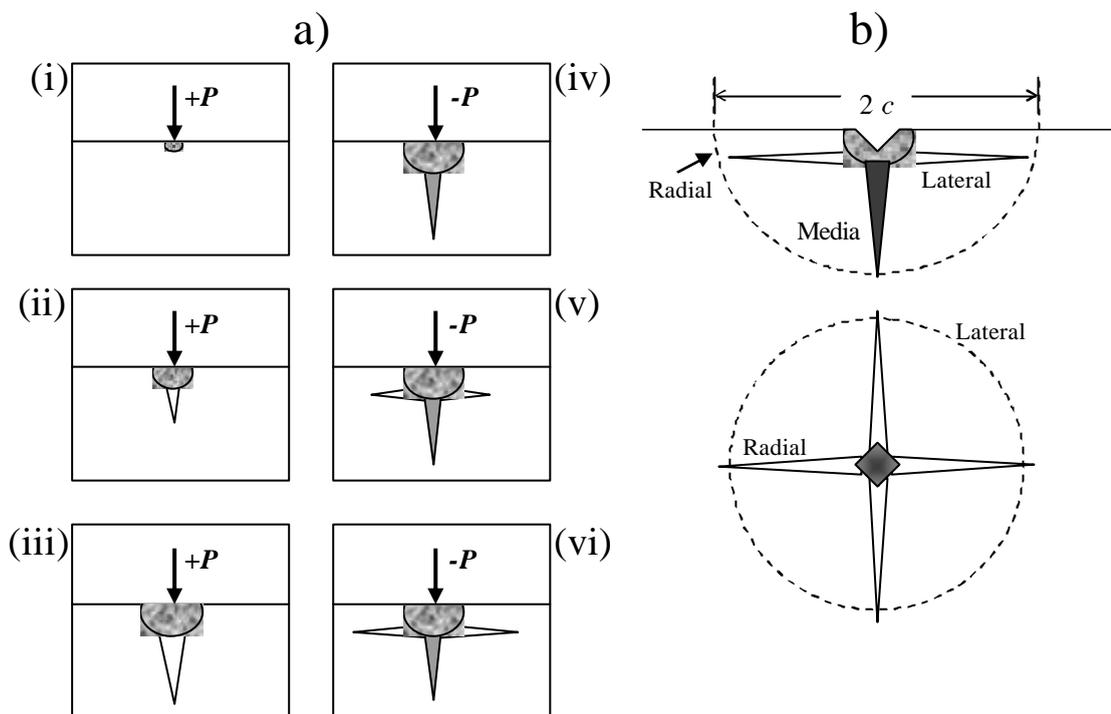
Teniendo en cuenta que la fisura radial, observable en la superficie, detiene su crecimiento cuando el factor de intensidad de tensiones residual,  $K_{resid}$ , se equilibra con la tenacidad de fractura,  $K_{Ic}^0$ , el conocimiento de este factor de intensidad de tensiones permite el cálculo de la tenacidad. Para ello, considerando el caso de una fisura media-radial ideal, Anstis y col. [134] desarrollaron la siguiente expresión para el factor de intensidad de tensiones residual:

$$K_{resid} = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.6)$$

donde  $P$  es la carga de indentación,  $c$  es la longitud de la fisura radial y  $\chi_r$  es un coeficiente que caracteriza el campo de tensión residual debido a la indentación y que esta dado por la expresión:

$$\chi_r = \zeta \left( \frac{E}{H} \right)^{\phi} \quad (2.7)$$

donde  $E$  es el módulo de Young,  $H$  es la dureza ( $H = P/2d_{dg}^2$ , donde  $d_{dg}$  es la longitud de la semi-diagonal) y  $\chi, j^*$  son coeficientes que dependen del material y que han sido calibrados para un amplio rango de materiales frágiles tal que  $\chi = 0.016$  y  $j^* = 0.5$  [134].



**Figura 2.8.** Esquema de la formación de las fisuras media/radial y lateral debido a la indentación Vickers [85]: a) Evolución durante la fase de carga (+) y descarga (-); b) Parámetros geométricos de las fisuras.

A partir de las ecs. (2.6) y (2.7), la tenacidad de fractura de un material frágil sin tensiones residuales, en el cual la fisura radial se desarrolla adecuadamente sin influencia del medio, puede ser calculada según la condición de equilibrio:

$$K_{Ic}^0 = 0.016 \left( \frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{c_0^{3/2}} \quad (2.8)$$

Esta es la forma estándar de la expresión de Anstis y col. [134] para el cálculo de la tenacidad de fractura, que sólo precisa como datos experimentales la carga,  $P$ , y la semi-longitud de la fisura radial que se observa en la superficie,  $c_0$ .

Cuando el material en cuestión no esta libre de tensiones residuales, debe ser considerado el aporte de estas tensiones a la condición de equilibrio:

$$K_{Ic}^0 = K_{resid} + K_{\sigma_{res}} = \chi_r \frac{P}{c^{3/2}} + \psi_0 \sigma_{res} c^{1/2} \quad (2.9)$$

donde  $y_0$  es el factor geométrico de la fisura semi-circular o semi-elíptica, el cual, para el factor de intensidad de tensiones evaluado en un punto superficial de la fisura y asumiendo que las tensiones residuales son constantes sobre todo el perfil de la fisura, tiene un valor de  $y_0 = 1,29$ . Es claro que la determinación de  $K_{Ic}^0$  ó de  $\sigma_{res}$ , conociendo previamente uno de los dos parámetros, es directa a partir de la ec. (2.9). Sin embargo, cuando el problema es determinar ambos parámetros, la solución no es tan directa. Esta se complica aún más, si se quiere considerar los posibles cambios en la forma de la fisura debidos, por ejemplo, al efecto del substrato, en el caso de los recubrimientos, ó a la interacción con la fisura lateral. Una aproximación al tratamiento de este problema se expone en este trabajo, en el apartado de resultados y discusión.

En lo que respecta a las condiciones experimentales empleadas en este método de microfractura por indentación Vickers, el equipo utilizado fue un microdurómetro Matsuzawa (MVK-HO) con un indentador con punta de diamante convencional. Se analizaron cargas de indentación en todo el rango del equipo (0.098 hasta 9,8 N) para estudiar la diferente morfología e idoneidad para ser usadas en el cálculo de la tenacidad de fractura. Las indentaciones se realizaron siempre en contacto con aceite de silicona seco para minimizar el efecto de la humedad del aire en el crecimiento de la fisura. Inmediatamente después de retirar la carga, las fisuras producidas se registraron y midieron mediante la cámara digital y el analizador de imágenes. La evolución de las fisuras radiales con la carga aplicada, en su sección transversal, fue estudiada por

observación en el microscopio óptico después de desbastar y pulir desde el borde de la muestra indentada has alcanzar el plano central de la fisura.

Cabe destacar que la indentación Vickers, realizada en la intercara recubrimiento/substrato perfectamente pulida, fue también utilizada como herramienta para la evaluación cualitativa de la adherencia, en el estudio de la influencia del tiempo de calcinación en las propiedades del recubrimiento monocapa 6P61C. Las cargas empleadas fueron de 0.98, 1.96, 2.94 y 4.9 N. El daño generado por la indentación fue posteriormente analizado por microscopía óptica, análisis de imagen y SEM.

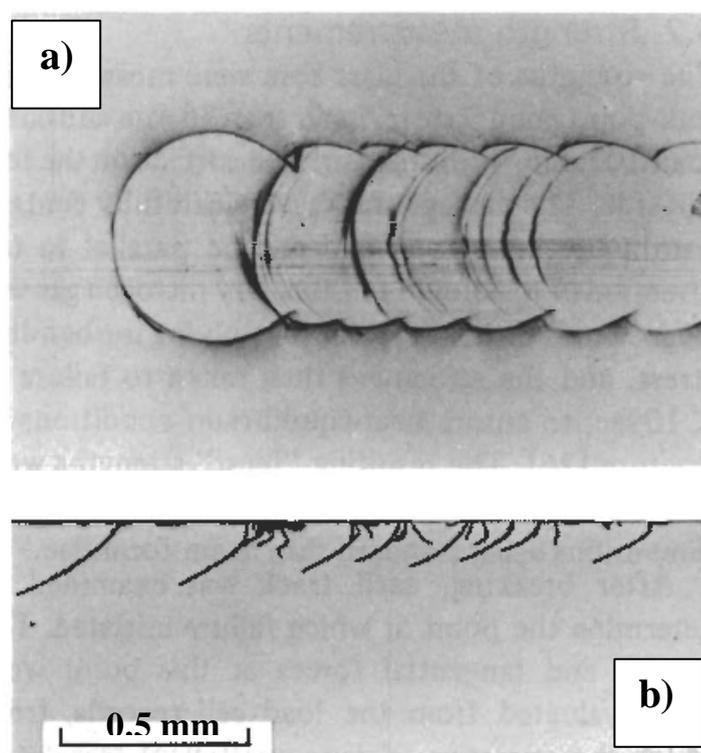
### **2.3.2.2. Contacto deslizante: ensayo de rayado**

El ensayo de contacto esférico deslizante convencional es el ensayo de rayado (*scratch test*) en el cual se aplica una carga normal incremental a través de un indentador con punta esférica, generalmente diamante, al tiempo que el indentador se desplaza horizontalmente en una distancia generalmente corta (1 ó 2 mm). Este método se emplea habitualmente para estimar la adherencia de recubrimientos delgados y moderadamente gruesos. Sin embargo, debido a que la aparición del daño por delaminación no es fácilmente identificable en todos los sistemas recubrimiento/substrato, en muchos casos esta técnica es utilizada para la caracterización de los daños producidos, incluso en sólidos monolíticos, debido a un contacto esférico deslizante.

En este trabajo, el ensayo de rayado ha sido utilizado para estudiar la influencia del tiempo de calcinación en las propiedades del recubrimiento monocapa (6P61C) y para la caracterización mecánica del recubrimiento monocapa 6P64C.

Cuando se realiza un ensayo de contacto esférico deslizante sobre un sólido frágil, como un vidrio, la fricción modifica el campo de tensiones en la zona próxima al contacto [135, 136]. Concretamente, las tensiones de tracción a lado y lado de la zona de

contacto experimentan el mayor incremento y el desplazamiento horizontal de esta zona inhiben la formación de fisura en el frente del rayado. El patrón de daño típico en estos casos está compuesto por numerosas fisuras cónicas parciales (Fig. 2.9a). De otro lado, la fricción tiene un efecto relativamente pequeño en el campo de tensiones lejos de la superficie, lo que se refleja en una pequeña reducción en la profundidad de las fisuras cónicas parciales y la aparición de otras fisuras secundarias poco definidas (Fig. 2.9b). El efecto del desplazamiento de la esfera puede resumirse entonces en un aumento en la densidad de las fisuras más que en el tamaño de las mismas [135,136].



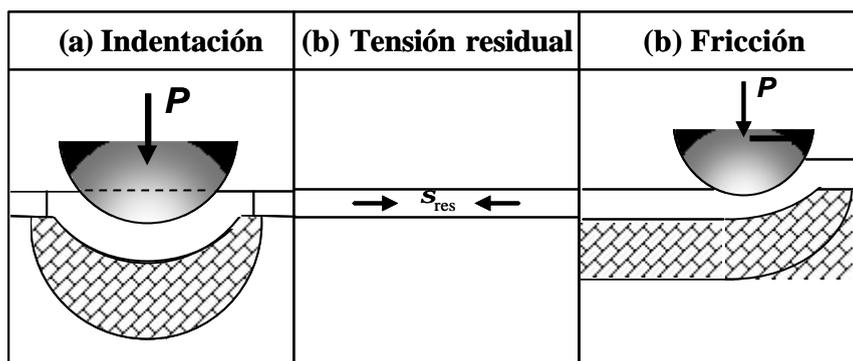
**Figura 2.9.** Fisuras cónicas debido al contacto Hertziano deslizante (izquierda a derecha) [136]: a) Vista superior; b) Vista transversal después de un ataque ácido.

Cuando una punta esférica de un material duro se desliza con una carga normal incremental sobre un recubrimiento, la interacción entre el estado de tensiones inducido y las tensiones residuales presentes en el recubrimiento, genera un estado de tensiones complejo que será finalmente el responsable del patrón de daño producido. En general, se acepta que este estado de tensiones puede ser simplificado como la suma de la contribución de tres términos (Fig. 2.10): 1) Un término debido a la tensión de

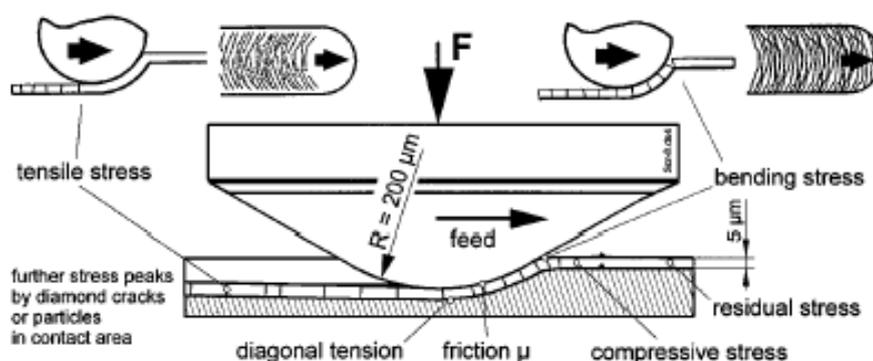
indentación, generalmente elasto-plástica; 2) El término de la tensión residual del recubrimiento y 3) El correspondiente a la fricción entre el indentador y el recubrimiento. Esta claro que el primer término es dependiente tanto del espesor del recubrimiento, como de las propiedades elastoplásticas del recubrimiento y del sustrato. El conocimiento del complejo estado de tensiones es un requerimiento necesario para la correcta interpretación de los daños que se producen. En la Fig. 2.11 se ilustra esta complejidad cuando se ensaya un recubrimiento delgado en el cual se inducen tensiones de tracción detrás del contacto, de compresión adelante, tangenciales en la zona del contacto e incluso de flexión justo delante. Todas estas tensiones explican la variedad de daños que pueden presentarse en el recubrimiento y que obedecen a mecanismos diferentes. Una clasificación de los daños posibles y sus mecanismos se resume en la Fig. 2.12. La pérdida de cohesión del recubrimiento se refleja en la fisuración localizada sin desprendimiento de partículas, mientras que la separación del sustrato se evidencia por del desprendimiento de partículas que dejan expuesto el sustrato a la superficie libre. Cuando el recubrimiento frágil es grueso o moderadamente grueso, se puede presentar primero el desconche con respecto al mismo recubrimiento y posteriormente la delaminación con respecto al sustrato.

La diversidad de tensiones que intervienen durante el ensayo de rayado y la variedad de posibles daños que se producen demuestra claramente que este no es un ensayo de medición de adherencia pura. Este ensayo se debe entender mejor como uno del tipo tribológico de corta duración, en cual se evalúa la adhesión y la cohesión de un sistema recubrimiento/sustrato sometido a un estado complejo de tensiones.

El principal objetivo en un ensayo de rayado es establecer los valores de carga crítica para los cuales se presentan los diferentes daños. Esto es posible a través del análisis simultáneo de los datos registrados de carga aplicada contra desplazamiento, y la observación del daño por microscopía óptica ó microscopía electrónica de barrido (SEM). Los equipos fabricados en los últimos años ya incluyen sensores de emisión acústica con los que la determinación de los valores de carga crítica es más precisa. Con el ensayo de rayado se obtiene información adicional como la fuerza y coeficiente de fricción.



**Figura 2.10.** Esquema del ensayo de rayado representado como el resultado de tres contribuciones [137]: el campo debido a la indentación, la tensión residual en el recubrimiento y la tensión debida a la fricción.



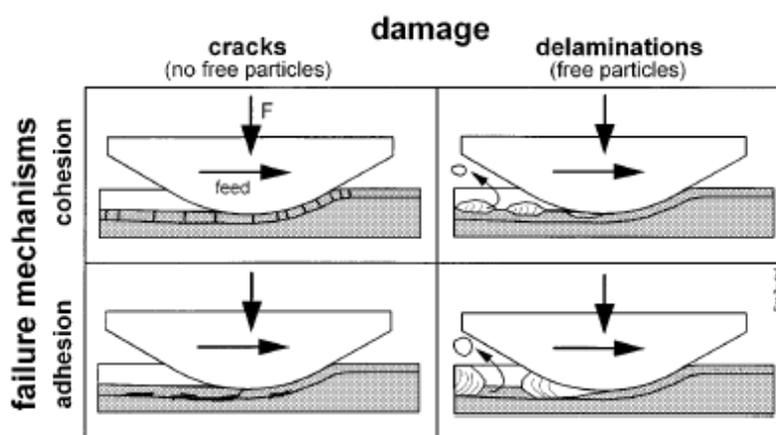
**Figura 2.11.** Estado de tensiones localizado debido al ensayo de rayado [138].

Para los ensayos de rayado realizados en este trabajo se empleó un equipo de la empresa CSM (Revetest scratch tester) acoplado con una cámara digital y sistema de captura de datos por ordenador y sensor de emisión acústica (Fig. 2.13). Se utilizó un indentador Rockwell C de diamante con punta esférica (radio de 200  $\mu\text{m}$ ). Se evaluaron diferentes valores de carga normal máxima (5 hasta 30 N) para cubrir un amplio espectro de daños posibles, con una velocidad de desplazamiento de 3 mm/min y longitudes de rayado entre 1 y 2 mm. Los daños producidos en cada ensayo fueron analizados inmediatamente después de retirar el indentador, a través de la video-cámara y, algunos de ellos, fueron analizados posteriormente por SEM.

Cabe destacar que este equipo fue utilizado también para realizar indentaciones simples sobre los recubrimientos y de esta manera estudiar los daños producidos para un radio de esfera de 200  $\mu\text{m}$ .

### 2.3.2.3. Indentación instrumentada: nanoindentación

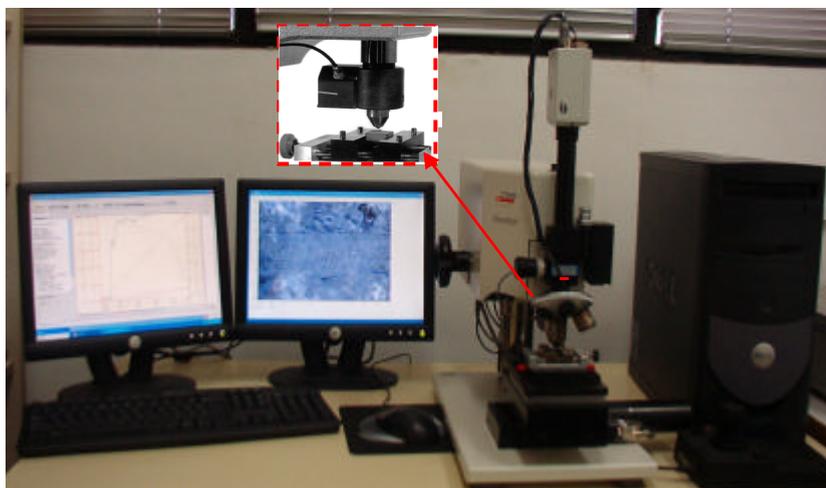
El ensayo de indentación instrumentada se ha utilizado en este trabajo con el propósito de medir la dureza y módulo de Young de los materiales en diferentes localizaciones. El interés se concentró en la caracterización de la superficie, tanto de recubrimientos como de vidrios monolíticos, y de la sección transversal de los recubrimientos.



**Figura 2.12.** Tipos de daño y sus mecanismos durante un ensayo de rayado [138].

La indentación instrumentada se diferencia de los métodos de indentación en el registro continuo que se efectúa de la carga aplicada frente a la profundidad de penetración. Esta última característica fue lo que se consideró inicialmente como su principal ventaja al ofrecer la posibilidad de no requerir la medición de la huella para el cálculo de la dureza. Sin embargo, la incertidumbre en el área de contacto, tanto por la forma real de la punta del indentador como por el diferente comportamiento de hundimiento o apilamiento del material en función de sus propiedades elasto-plásticas, ha dificultado la independencia del método con respecto a la observación de la huella producida. Este inconveniente puede llevar a errores importantes en los cálculos que se realizan exclusivamente a partir de la máxima profundidad de penetración y de la geometría del

indentador. Para solventar los problemas asociados al hundimiento o apilamiento, se han propuesto factores de corrección para la incertidumbre en la medición de estos parámetros [139].



**Figura 2.13.** Equipamiento utilizado para los ensayos de rayado.

A continuación se describe el modelo desarrollado por Oliver y Pharr [140], que incluye una corrección para la forma real de la punta del indentador, que es el más ampliamente utilizado en los equipos de nanoindentación más recientes, como el que se ha utilizado en este trabajo.

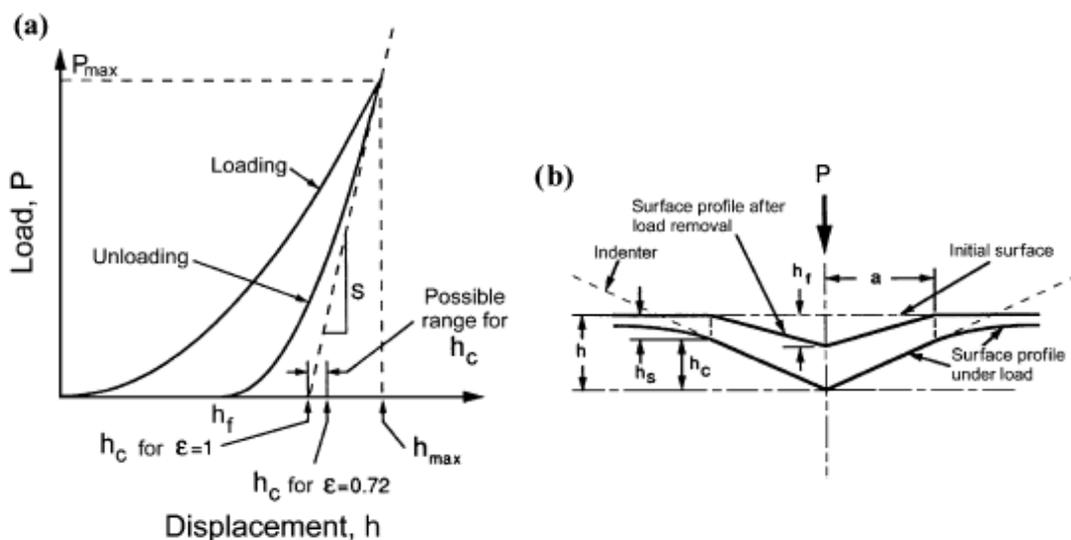
La noción de utilizar la recuperación elástica de una huella de dureza para la determinación de propiedades mecánicas del material se remonta al trabajo de Stillwel y Tabor de 1961 [141], que fue luego continuado por otros autores [142, 143]. En la actualidad, existe un consenso más o menos generalizado sobre la consistencia del método propuesto por Oliver y Pharr en 1992 [140], basado en el trabajo previo de Doerner y Nix [144]. La Fig. 2.14 muestra el patrón de la deformación elasto-plástica durante y después de la indentación y la curva típica asociada de carga aplicada-desplazamientos,  $P-h$ . En la Fig. 2.14a,  $h_{\max}$  representa el desplazamiento correspondiente a la carga máxima,  $P_{\max}$ ;  $h_c$  es la profundidad de contacto definida como la profundidad que alcanza el indentador en contacto con la muestra,  $h_f$  es el desplazamiento final después de completar la descarga y  $S^*$  es la rigidez inicial del

contacto durante la descarga, es decir, la pendiente de la curva de descarga en su tramo superior,  $S^* = dP/dh$ . De la curva  $P-h$  (Fig. 2.14a), la dureza,  $H$ , puede ser calculada a partir de la carga máxima según la expresión:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c(h_c)} \quad (2.10)$$

donde  $A_c(h_c)$  es el área de contacto proyectada, que para medirla a partir de la curva  $P-h$  obedece a una función que requiere el conocimiento de  $h_c$ . Si se considera un indentador Berkovich perfecto, esta función esta dada por:

$$A_c(h_c) = 24.56h_c^2 \quad (2.11)$$



**Figura 2.14.** Parámetros característicos que resultan de un ensayo de indentación instrumentalizada [140].

Como se mencionó antes, los indentadores utilizados en la práctica no son perfectamente puntiagudos y, por tanto, se requiere la calibración de la geometría de la punta ó una calibración de la función del área. Para ello, Oliver y Pharr [140] propusieron realizar varias indentaciones sobre cuarzo fundido, a ciertas profundidades

de interés. De esta manera, es posible ajustar un gráfico de  $A_c(h_c)$  vs.  $h_c$ , a una curva que sigue la función:

$$A_c(h_c) = 24.56h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (2.12)$$

donde los coeficientes  $C_1$  hasta  $C_8$  son constantes. Para la profundidad del contacto,  $h_c$ , Oliver y Pharr desarrollaron la expresión:

$$h_c = h_{\max} - \epsilon \frac{P_{\max}}{S^*} \quad (2.13)$$

donde  $\epsilon$  es una constante que depende de la geometría del indentador ( $\epsilon = 0.75$  para el indentador Berkovich [140]). Este método está basado en soluciones elásticas y funciona bien para materiales cerámicos duros en los que predomina el hundimiento, pero puede subestimar el área real de contacto (~50%) y, por tanto, sobreestimar el cálculo de dureza en materiales blandos, como los metales, donde predomina el apilamiento. A pesar de que existen algunos métodos de corrección propuestos para la estimación del área de contacto [139], en los materiales en los cuales se espera apilamiento se sugiere el análisis de la imagen de la huella residual por diferentes técnicas: microscopía óptica, SEM o AFM. Además, el método de Oliver y Pharr requiere otras correcciones como la influencia de la deriva térmica, de la rigidez del indentador y la incertidumbre en el contacto. El efecto de estos y otros parámetros se reduce considerablemente con la técnica de *medición continua de la rigidez* (CSM), la cual se describe brevemente más adelante.

De otro lado, el módulo de Young del material indentado puede ser calculado a partir de la rigidez del contacto durante el inicio de la descarga,  $S^* = dP/dh$ , es decir, la pendiente de la porción inicial de la curva de descarga (Fig. 2.14a). A partir de las relaciones desarrolladas por Sneddon [145] para la indentación de un sólido elástico semi-infinito, se obtiene una expresión, independiente de la geometría, que relaciona la rigidez del contacto, el área de contacto y el módulo de Young:

$$S^* = 2Q\sqrt{\frac{A_c}{\pi}}E^* \quad (2.14)$$

donde  $Q$  es una constante que depende de la geometría del indentador ( $Q = 1,034$  para indentador Berkovich [140]) y  $E^*$  es el modulo de Young efectivo (ver ec. 1,10). El cálculo del modulo de Young del materia indentado,  $E$ , a partir de la ec. (2.14), requiere la determinación de la rigidez de contacto,  $S^*$ , y del área de contacto,  $A_c$ , usando la curva  $P-h$ . Como en el caso de la dureza, el método de Oliver y Pharr propone una alternativa que se basa en que la curva de la descarga puede ser descrita con una ley potencial de la forma:

$$P = B^*(h - h_f)^{m^*} \quad (2.15)$$

donde  $B^*$  y  $m^*$  son parámetros de ajuste que se determinan experimentalmente. La rigidez durante la descarga,  $S^*$ , se obtiene derivando la ec. (2.15) en la condición de penetración máxima,  $h = h_{\max}$ :

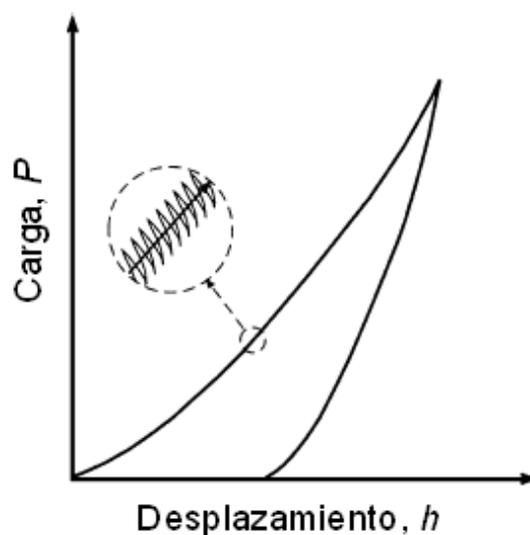
$$S^* = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = B^* m^* (h_{\max} - h_f)^{m^*-1} \quad (2.16)$$

Para la determinación del área de contacto se utiliza la misma expresión descrita antes en el caso de la dureza, la cual presenta los mismos problemas de incertidumbre en función del apilamiento del material. Otros factores que pueden inducir error al usar el método de Oliver y Pharr son los valores asumidos de las constantes  $e$  y  $Q$ . El valor de  $e$  puede depender de la curva de la descarga y se mueve entre 0.74 y 0.79, mientras el de  $Q$  es sensible a los desplazamientos laterales y puede generar una sobrevaloración de los valores calculados de  $H$  y  $E$ . Su valor se encuentra entre 1.023 y 1.085.

Antes se mencionó que la técnica CSM (continuous stiffness measurements) minimiza el efecto de algunos de los errores asociados a la deriva térmica y al *creep*. Esta técnica consiste en la imposición de una fuerza armónica durante la fase de carga (Fig. 2.15) con el propósito de realizar una medición continua de la rigidez del contacto, pero esta

vez, antes de la descarga total, mediante pequeñas descargas. El desplazamiento del indentador, para la frecuencia y el ángulo de fase entre los dos tipos de carga impuestos, se miden de manera continua en función de la profundidad. La solución de este desplazamiento, para las porciones en fase y fuera de fase, resulta en la determinación explícita de la rigidez del contacto,  $S^*$ , como una función continua de la profundidad [140].

Finalmente, es necesario mencionar el error en el que se puede incurrir al calcular propiedades mecánicas volumétricas a partir de la nanoindentación, debido al efecto del tamaño (*size effect*). Las propiedades mecánicas a escala nano e incluso micrométrica pueden diferir de las calculadas a escala macrométrica y, por tanto, la aproximación de medio continuo utilizada en los diferentes análisis puede perder validez.

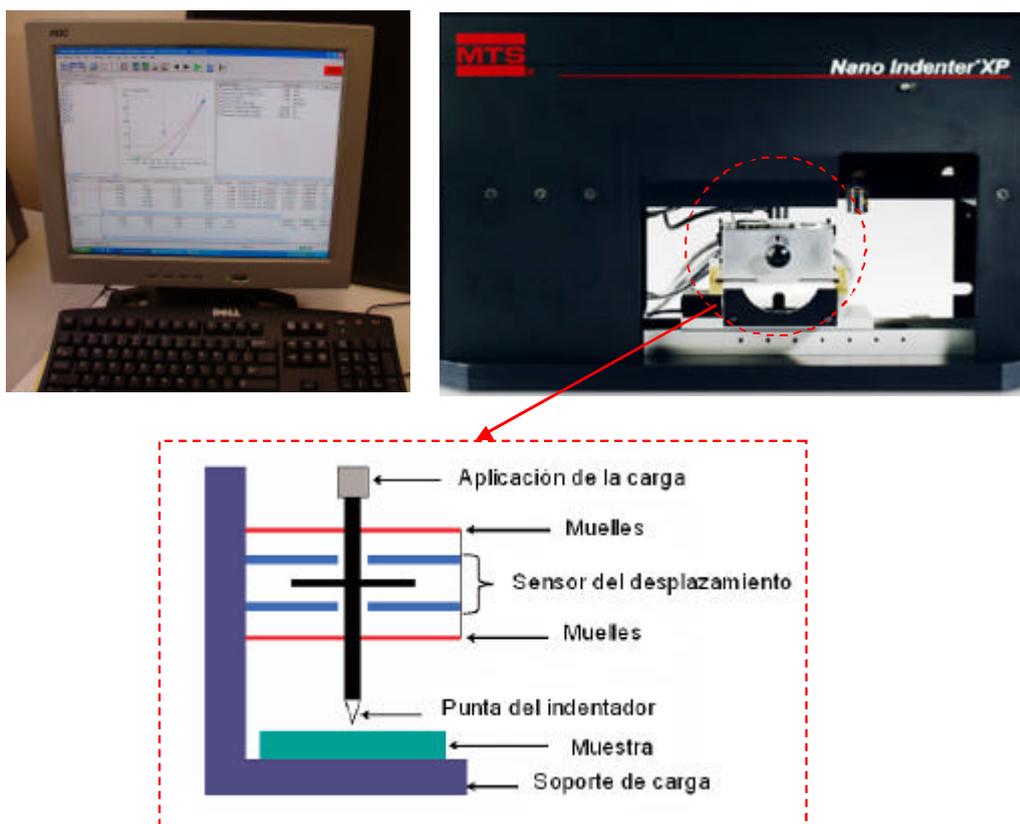


**Figura 2.15.** Esquema del ciclo de carga tipo CSM [140].

El equipo de indentación instrumentalizada utilizado en este trabajo ha sido un Nanoindenter XP de la empresa MTS (Fig. 2.16) con resoluciones de carga y desplazamiento,  $P = 50$  nN y  $h = 0.1$  nm, respectivamente. El equipo permite la captura de datos de carga, desplazamiento y penetración, que pueden ser registrados y analizados a través de un ordenador. El sistema CSM está incorporado mediante el cual

se superimpone una onda carga-descarga (2 nm, 1 mN y 45 Hz) sobre la carga aplicada. Con este sistema se facilita la calibración del área de contacto,  $A_c(h_c)$ , mediante patrón de sílice para compensar el desgaste del indentador. Para las mediciones de dureza y modulo de Young se ha empleado un indentador de diamante tipo Berkovich con una velocidad de carga de  $0.05 \text{ N s}^{-1}$  y evaluando varias profundidades máximas de penetración (hasta  $2 \mu\text{m}$ ). Los cálculos de  $H$  y  $E$  se realizan por el ordenador que captura los datos, mediante un programa basado en el modelo de Oliver y Pharr previamente expuesto.

Cabe mencionar que esta técnica ha sido también utilizada con indentador de punta esférica de diamante ( $25 \mu\text{m}$  de radio) para estudiar los daños producidos en los recubrimientos con radios de contacto muy pequeños, analizando las curvas  $P-h$  asociadas.



**Figura 2.16.** Equipo utilizado para los ensayos de nanoindentación instrumentada: Nanoindenter XP-MTS.