



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS  
Departamento de Corrosión y Protección

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química-Física Aplicada C-II



*"Tribocorrosión de biomateriales metálicos modificados  
superficialmente mediante técnicas de vacío"*

Memoria presentada por

**ALFREDO DE FRUTOS ROZAS**

Dirigida por:

**Dra. MARÍA DE LOS ÁNGELES ARENAS VARA**  
**Dr. JUAN JOSÉ DE DAMBORENEA GONZÁLEZ**

en la Facultad de Ciencias de la

Universidad Autónoma de Madrid para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, 2010



ESTE TRABAJO HA SIDO REALIZADO GRACIAS  
A LA FINANCIACIÓN PROPORCIONADA POR  
LOS PROYECTOS MAT2005-07872-C03-02  
(NANOTRIBOCOR) Y EUREKA Σ! 3499 (DUBIOP)

# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Diseño de materiales resistentes a la corrosión y al desgaste.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Materiales empleados en prótesis de cadera artificiales.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 Tratamientos de modificación superficial.....</b>	<b>8</b>
1.3.1 Modificación superficial mediante deposición física en fase vapor: PVD.....	9
1.3.1.1 Evaporación mediante haz de electrones.....	9
1.3.1.2 Evaporación por arco eléctrico.....	10
1.3.1.3 Magnetron sputtering.....	12
1.3.2 Consideraciones generales de los procesos PVD.....	13
1.3.2.1 Preparación superficial del sustrato.....	13
1.3.2.2 Características del sustrato.....	14
1.3.2.3 Características del recubrimiento.....	16
1.3.2.3.1 Tipo de enlace.....	17
1.3.2.3.2 Estructura de los recubrimientos PVD.....	17
<b>1.4. Comportamiento frente a la tribocorrosión.....</b>	<b>19</b>
1.4.1 Consideraciones generales de los procesos tribocorrosivos.....	19
1.4.2 Técnicas aplicadas al estudio de los procesos de tribocorrosión.....	25
1.4.2.1 Técnicas de desgaste por deslizamiento.....	26
1.4.2.2 Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la tribocorrosión.....	28
1.4.2.2.1 Registro del potencial a circuito abierto.....	29
1.4.2.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas.....	30
1.4.2.2.3 Ensayos potencioestáticos.....	31
1.4.2.2.3.1 Potencial anódico.....	32
1.4.2.2.3.2 Potencial catódico.....	33
1.4.2.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica.....	34
1.4.2.2.5 Medida y análisis del ruido electroquímico.....	36
<b>Referencias.....</b>	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....</b>	<b>51</b>
<b>CAPÍTULO 3: DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.....</b>	<b>55</b>
<b>3.1. Substratos empleados y tratamientos de modificación superficial.....</b>	<b>57</b>
3.1.1 Substratos empleados.....	57

3.1.2	Tratamientos de modificación superficial.....	58
3.1.2.1	Tratamientos sobre el acero inoxidable AISI 316.....	59
3.1.2.1.1	Nitruración por plasma.....	59
3.1.2.1.2	Recubrimiento CrN.....	60
3.1.2.1.3	Tratamiento dúplex.....	60
3.1.2.2	Tratamientos sobre la aleación de CoCrMo.....	60
3.1.2.2.1	Nitruración por plasma.....	61
3.1.2.2.2	Recubrimiento PVD de CrN.....	61
3.1.2.2.3	Tratamiento dúplex.....	61

## **3.2 Evaluación de los recubrimientos.....62**

3.2.1	Caracterización microestructural.....	62
3.2.2	Ensayos electroquímicos.....	63
3.2.2.1	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	64
3.2.2.2	Medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.....	64
3.2.3	Caracterización del comportamiento frente a la tribocorrosión.....	65
3.2.3.1	Configuración experimental.....	65
3.2.3.1.1	Materiales de ensayo.....	66
3.2.3.1.2	Procedimiento de ensayo.....	67
3.2.3.2	Técnicas electroquímicas empleadas para el estudio frente a la tribocorrosión.....	68
3.2.3.2.1	Medidas de potencial a circuito abierto.....	69
3.2.3.2.2	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	69
3.2.3.2.3	Ensayos bajo control potencioestático.....	70
3.2.3.2.3.1	Control anódico.....	70
3.2.3.2.3.2	Control catódico.....	71
3.2.3.2.4	Medida y análisis del ruido electroquímico.....	71
3.2.4	Liberación de iones metálicos en ambientes fisiológicos simulados.....	73

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....75**

### **4.1 Análisis microestructural de los tratamientos de modificación superficial.....75**

4.1.1	Tratamientos de modificación superficial sobre acero AISI 316.....	77
4.1.1.1	Nitruración por plasma.....	77
4.1.1.2	Recubrimiento CrN y tratamiento dúplex.....	82
4.1.2	Tratamientos de modificación superficial sobre CoCrMo.....	88

### **4.2 Comportamiento frente a la corrosión.....93**

4.2.1	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	93
4.2.1.1	Nitruración por plasma de AISI 316.....	93

4.2.1.2	Nitruración por plasma de la aleación de CoCrMo.....	95
4.2.1.3	Recubrimiento CrN y tratamiento dúplex sobre AISI 316.....	96
4.2.1.4	Recubrimiento CrN y tratamiento dúplex sobre CoCrMo.....	98
4.2.2	Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	100
4.2.2.1	Materiales de referencia.....	100
4.2.2.1.1	Aleación de CoCrMo.....	100
4.2.2.1.2	Acero inoxidable AISI 316 L.....	106
4.2.2.2	Tratamientos de modificación superficial sobre acero AISI 316.....	108
4.2.2.2.1	Nitruración por plasma.....	108
4.2.2.2.2	Recubrimiento de CrN y tratamiento dúplex.....	111
<b>4.3 Comportamiento frente a la tribocorrosión.....</b>		<b>115</b>
4.3.1	Medida del potencial a circuito abierto.....	116
4.3.2	Curvas de polarización potenciodinámicas.....	120
4.3.3	Ensayos bajo control potencioestático.....	124
4.3.3.1	Control anódico.....	125
4.3.3.2	Control catódico.....	142
4.3.4	Medida y análisis del ruido electroquímico.....	146
4.3.4.1	Análisis de los registros de ruido electroquímico.....	151
4.3.4.1.1	Análisis en el dominio temporal.....	152
4.3.4.1.2	Análisis en el dominio de frecuencias.....	158
4.3.4.1.3	Evolución de la respuesta en función de la distancia deslizada (dominio temporal y de frecuencias).....	165
4.3.5	Estudio de la influencia de la adición de proteínas al medio en el proceso de tribocorrosión del acero inoxidable AISI 316 L.....	176
<b>4.4. Liberación metales tras la exposición a la disolución de PBS.....</b>		<b>184</b>
<b>Referencias.....</b>		<b>189</b>
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES.....</b>		<b>197</b>







---

# Capítulo

# 1

## INTRODUCCIÓN



## **1.1 Diseño de materiales resistentes a los procesos combinados de corrosión desgaste**

Debido a los continuos avances tecnológicos, los materiales deben satisfacer unas condiciones de trabajo cada vez más exigentes, una mayor durabilidad y un menor coste de fabricación.

Los requerimientos que han de cumplir los materiales pueden ser muy variados: elevada resistencia a la corrosión, al desgaste, a presiones extremas, a soportar cargas cíclicas, a procesos de fatiga, soportar temperaturas elevadas, etc... Sin embargo, resulta muy complicado encontrar materiales que presenten simultáneamente todas o algunas de estas propiedades.

En el caso concreto de la presente tesis, en la que se presta especial atención a los fenómenos combinados de corrosión-desgaste (tribocorrosión), existen numerosas aleaciones metálicas (aceros inoxidable, aleaciones de Co-Cr, aleaciones de Ni-Cr, aleaciones de titanio, etc.) que presentan una elevada resistencia frente a la corrosión debido a la capacidad que tienen de pasivarse, pero una limitada resistencia al desgaste y a soportar cargas cíclicas que hace que no sean aptas para un gran número de aplicaciones. Análogamente, los aceros rápidos de herramientas, que exhiben una buena resistencia al desgaste debido a la dureza que le confieren los carburos metálicos, presentan una resistencia frente a la corrosión muy limitada precisamente como consecuencia de la heterogeneidad superficial por los carburos.

Puesto que los fenómenos de corrosión y desgaste son procesos superficiales, mediante la modificación superficial de las aleaciones metálicas se pueden obtener materiales con características diseñadas a medida para satisfacer las necesidades de diversas aplicaciones industriales. De esta manera, se puede alargar el tiempo de vida de la pieza, reduciendo cuantiosos costes, tanto directos (reparación y sustitución), como indirectos (paradas de producción). Incluso en algunas aplicaciones, como por ejemplo las prótesis artificiales, la necesidad de reemplazar la pieza debido a su degradación puede llevar asociados riesgos y efectos adversos para la salud.

En general, los tratamientos de modificación superficial para aplicaciones en tribocorrosión han de cumplir dos objetivos fundamentales: incrementar tanto la resistencia al desgaste de la

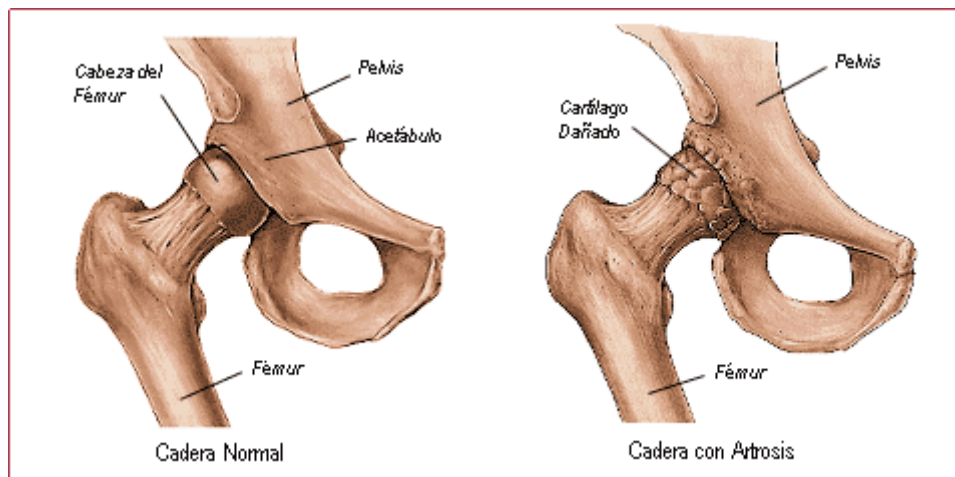
superficie, como la resistencia frente a la corrosión. En este sentido, la gran versatilidad de la tecnología de deposición física en fase vapor (conocida por su acrónimo en inglés, PVD) permite obtener recubrimientos variados y de composición controlada que generalmente presentan unas excelentes propiedades de dureza y de resistencia frente a la corrosión. En algunas ocasiones, es necesario además proporcionar al material base una mayor dureza. En este sentido, en los últimos años se están empleando procesos de nitruración por plasma, especialmente en aceros inoxidable, pudiéndose combinar con un posterior proceso PVD, dando lugar a lo que se conoce como recubrimiento dúplex.

Finalmente, es importante destacar que aunque un material exhiba unas buenas propiedades mecánicas y un buen comportamiento frente a la corrosión, no significa necesariamente que presente unas buenas propiedades frente a procesos combinados de corrosión–desgaste. Este hecho es debido a la sinergia entre ambos mecanismos de degradación. Por tanto, para diseñar superficies resistentes a este tipo de procesos es indispensable adquirir un mejor conocimiento de los mecanismos de degradación involucrados, lo que requiere el desarrollo de metodologías de ensayo que engloben el uso combinado de técnicas de desgaste y electroquímicas.

En este trabajo, se van a caracterizar los fenómenos tribocorrosivos de distintos materiales en un medio fisiológico simulado. Se pretende determinar si los tratamientos de modificación superficial por PVD o los sistemas dúplex realizados sobre materiales metálicos empleados en aplicaciones biomédicas suponen una mejora en su comportamiento frente a procesos combinados de corrosión-desgaste.

## 1.2 Materiales empleados en prótesis de cadera artificiales

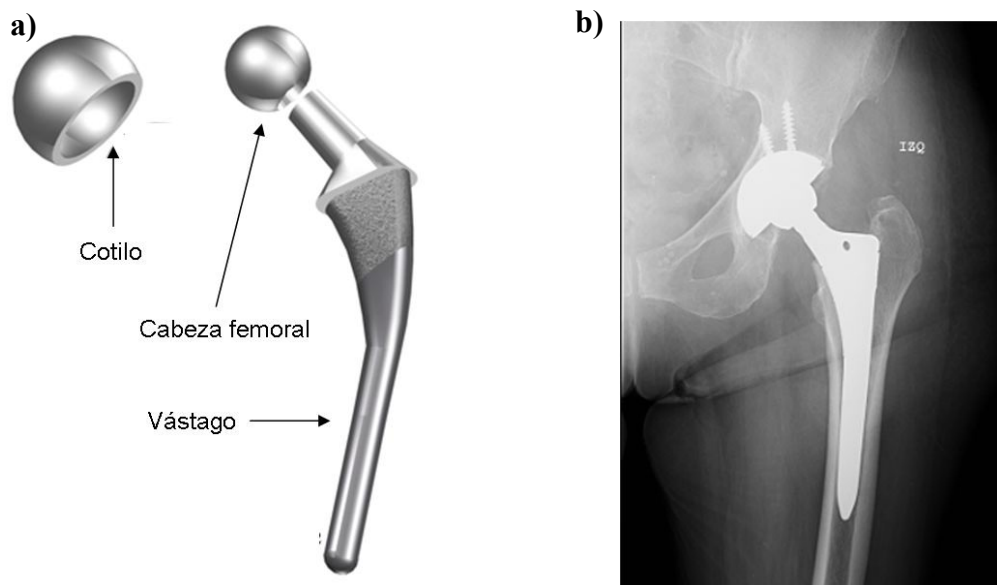
La cadera es una articulación constituida por una esfera dentro de una cavidad. La esfera está formada por la cabeza del fémur que se ajusta perfectamente a la cavidad o acetábulo. Cuando aparecen problemas, generalmente artrosis, se ha de realizar la sustitución protésica de la cadera mediante la colocación de un implante artificial, figura 1.



**Figura 1.** Esquema de cadera normal y cadera con artrosis que requiere la sustitución.

Mediante la artroplastia de cadera, se reemplaza la cabeza del fémur y la cavidad que la contiene. Las partes de que constan las prótesis artificiales de cadera son fundamentalmente tres, figura 2:

- **Vástago femoral:** Cuña alargada que va alojada en el fémur. Fabricados principalmente en titanio, que a veces se recubre con alúmina o hidroxiapatita para facilitar la adherencia al hueso [1].
- **Cabeza femoral:** Va alojada en el cuello del vástago, con una forma generalmente esférica que permite el juego entre el vástago y el cotilo. Los materiales empleados en su fabricación pueden ser cerámicos (alúmina, zircona) o metálicos (aleaciones de cobalto, aleaciones de titanio y acero inoxidable) [2-3].
- **Cotilo o acetábulo:** Es la parte que se acopla en la pelvis, pueden ser metálicos, cerámicos o poliméricos (polietileno de ultra alta peso molecular –UHMWPE-) [2-5].



**Figura 2.** a) Partes de una prótesis de cadera artificial, b) radiografía tras realizar la artroplastia de cadera.

Para sustituir la parte articular -par formado por el cotilo y la cabeza femoral- se han empleado materiales de diferente naturaleza: metales, cerámicas y polímeros.

Atendiendo al tipo de material de cada una de las partes, las prótesis se pueden clasificar en tres grupos diferentes: metal/metal, metal/polímero, y cerámica/cerámica [6-7]. Cada uno de estos pares presenta una serie de ventajas e inconvenientes que se señalan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Ventajas e inconvenientes de los distintos tipos de prótesis.

Par	Ventajas	Inconvenientes
<b>metal / metal</b>	Tasa de desgaste baja Mayor durabilidad del implante	Liberación de iones metálicos Problemas de toxicidad Corrosión
<b>metal / polímero</b>	Baja tasa de liberación de iones metálicos.	Tasa de desgaste elevada Generación de partículas de desgaste Osteolisis
<b>cerámica / cerámica</b>	Tasa de desgaste muy baja Resistencia a la corrosión elevada Biocompatibilidad	Riesgo de fractura

El tipo de prótesis más empleada en la actualidad, debido a su alta biocompatibilidad, es la de metal/polímero [6]. La cabeza femoral corresponde a la parte metálica (aleación de CoCrMo o de titanio), y el cotilo está hecho de polímero, generalmente polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). Este tipo de implantes presentan una tasa de éxito elevada, mayor del 90 % a 15 años, sobre todo en pacientes que desarrollan una actividad física moderada. Sin embargo, su mayor inconveniente es la generación de partículas provenientes del polietileno debido a su baja resistencia al desgaste [8,9]. Este fenómeno provoca problemas de osteolisis que conducen a la pérdida del implante y a realizar una nueva cirugía para sustituirlo.

En el caso de las prótesis metal/metal se emplean aleaciones base cobalto (CoCrMo) o de titanio (Ti6Al4V), siendo más utilizado el CoCrMo por su mayor resistencia al desgaste comparado con las aleaciones de titanio. La principal ventaja que presentan estos implantes son sus excelentes propiedades mecánicas, con una tasa de desgaste entre 50-100 veces menor que las metal/polímero [10], lo que reduce casi por completo la probabilidad de pérdida del implante por osteolisis. Otra ventaja es que permite diseñar componentes de mayor tamaño, mejorando la estabilidad y evitando el riesgo de fractura.

Debido a estas propiedades, las prótesis metal/metal están especialmente recomendadas para pacientes jóvenes, ya que en estos casos, y como consecuencia de la mayor actividad física del paciente, el empleo de prótesis metal/polímero puede aumentar el riesgo de osteolisis debido a la elevada generación de partículas de desgaste de UHMWPE. En este punto, es importante indicar que como contrapartida, los biomateriales metálicos presentan corrosión electroquímica debido a la agresividad de los fluidos biológicos y fenómenos de desgaste por deslizamiento [11-14], dando lugar a la liberación de iones metálicos que pueden provocar efectos adversos para la salud y/o reacciones alérgicas, especialmente en pacientes con fallo renal, lo que puede conducir en algunos casos, a la sustitución del implante.

Por último, las prótesis cerámica/cerámica surgieron como una posible solución a los problemas que presentan los otros dos tipos de prótesis: la generación de productos de desgaste, reduciendo el riesgo de osteolisis de las prótesis metal/polímero [15], y la liberación de iones metálicos como consecuencia de los fenómenos de corrosión-desgaste de las metal/metal [16]. Las cerámicas presentan una elevada dureza, bajo coeficiente de fricción, una lubricación adecuada por la elevada mojabilidad de este tipo de materiales y una buena resistencia frente a la corrosión

electroquímica. Los materiales cerámicos que se suelen emplear son la alúmina, la zircona y la hidroxiapatita. Sin embargo, su extrema fragilidad hace que exista un riesgo alto de fractura que puede conducir a un fallo catastrófico del implante [17], por lo que su uso está menos extendido.

A pesar del buen comportamiento de las prótesis artificiales que se emplean en la actualidad, el principal reto que se afronta en este campo es el desarrollo de prótesis que presenten un mayor tiempo de vida en servicio sin limitar la actividad física del paciente. Para ello, uno de los requisitos indispensables en este tipo de aplicaciones consiste en aumentar la resistencia al desgaste, la corrosión y a la combinación de ambos procesos (tribocorrosión) [18-19].

Una de las vías que se están estudiando en la actualidad para conseguir estas propiedades es la de la mejora de los materiales metálicos mediante la aplicación de diferentes tratamientos de modificación superficial [20].

En la presente tesis, se evalúa el comportamiento frente a la tribocorrosión de diferentes tratamientos de modificación superficial (nitruración por plasma, recubrimientos PVD de CrN y tratamientos dúplex) realizados sobre un acero inoxidable AISI 316 y una aleación de CoCrMo, con el objetivo de determinar si alguno de ellos podría convertirse en una alternativa adecuada para ser usado como biomaterial en prótesis articulares.

### **1.3 Tratamientos de modificación superficial**

La aplicación de tratamientos de modificación superficial adecuados permite reducir el desgaste y la corrosión de los materiales empleados en prótesis metal/metal alargando el tiempo de vida en servicio de la pieza. Además, se podría aumentar la biocompatibilidad, ya que, si se consigue mejorar la resistencia frente al desgaste y la corrosión, ocurrirá una menor producción de partículas y una menor tasa de liberación de iones metálicos tóxicos para el organismo, factores principales que conducen al fallo de este tipo de implantes.

El incremento de la dureza superficial y la disminución del coeficiente de fricción son dos de los factores más importantes para reducir el desgaste. En este sentido, en el caso de los materiales metálicos, la modificación superficial con técnicas de deposición en fase vapor (PVD), procesos de nitruración por plasma (especialmente en el caso de aceros inoxidables) y tratamientos



dúplex, en los que se combina la nitruración por plasma y los recubrimientos PVD, permite conseguir mejoras muy significativas en la dureza y la resistencia frente a la corrosión. Por ello, en la presente tesis son las técnicas elegidas para realizar los tratamientos de superficies. A continuación, se detallan brevemente las características más importantes de cada una de las técnicas de modificación superficial empleadas.

### **1.3.1 Modificación superficial mediante deposición física en fase vapor: PVD**

La tecnología PVD engloba un amplio conjunto de técnicas de modificación superficial que tienen en común el empleo de medios físicos para obtener el material que formará el recubrimiento en fase vapor. Los recubrimientos se depositan en cámaras de alto vacío para evitar la reacción de los elementos precursores del recubrimiento con la atmósfera, requieren temperaturas de proceso medias (400-500 °C) o bajas (<100 °C), obteniéndose capas finas (10µm) o muy finas (<1µm) de composición muy controlada.

Existen diferentes técnicas industriales para la deposición de recubrimientos PVD, diferenciándose entre ellas por el método utilizado para conseguir el material de deposición en fase vapor. Atendiendo a este criterio, se pueden clasificar en tres grupos [21]: evaporación térmica (haz de electrones, arco eléctrico, etc.), técnicas de pulverización (magnetron sputtering) y técnicas combinadas de evaporación – pulverización.

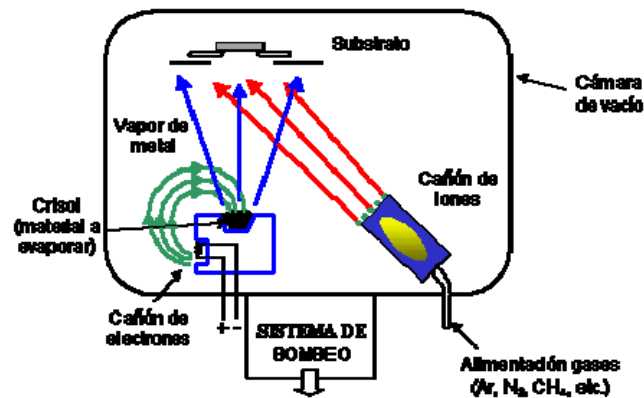
Por sus características, las más empleadas son:

- a) Técnicas de evaporación por haz de electrones.
- b) Técnicas de evaporación por arco eléctrico.
- c) Técnicas de magnetron sputtering.

#### **1.3.1.1 Evaporación mediante haz de electrones.**

El calentamiento del sólido se produce mediante el bombardeo con electrones de alta energía generados en un cañón de electrones [22-23], figura 3. Los electrones son acelerados y dirigidos hacia el crisol que contiene el material a evaporar mediante la aplicación de tensión. La focalización del haz de electrones en el crisol se consigue mediante la aplicación de un campo

magnético, lo que permite, tanto focalizar el haz de electrones en un punto, como realizar un barrido de la superficie para evaporar todo el material que contiene el crisol.



**Figura 3.** Esquema de un sistema de recubrimiento PVD de evaporación por haz de electrones.

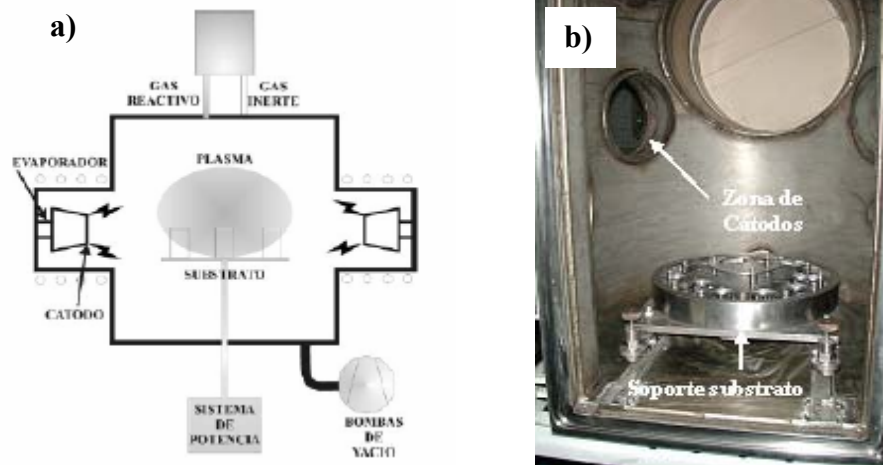
Este método permite concentrar una gran potencia en un punto pequeño, por lo que es especialmente útil si la presión de vapor del metal a evaporar es muy alta, como el cromo. Sin embargo, si el punto de fusión del material es lo suficientemente bajo en vacío, como el del aluminio, se pueden utilizar métodos convencionales de calentamiento, como resistencias, para evaporar el metal.

El principal inconveniente de la evaporación por haz de electrones es meramente económico, ya que requiere de equipos electrónicos de alimentación y control del haz de electrones muy sofisticados. Sin embargo, es uno de los métodos más adecuados para evaporar materiales que presentan un alto punto de fusión o presión de vapor. Esto hace que numerosas compañías utilicen este método a nivel industrial para la deposición y comercialización de recubrimientos de CrN, TiN, ZrN, etc...

### 1.3.1.2 Evaporación por arco eléctrico.

La figura 4 muestra un esquema de un reactor PVD de arco eléctrico. La evaporación y obtención de los iones de metal se basa en el efecto que produce un arco voltaico de alto amperaje generado sobre la superficie del material a evaporar (cátodo) [21]. Los iones se focalizan por un campo magnético, y se aceleran y proyectan sobre la pieza a recubrir aplicando

una diferencia de potencial entre las muestras y la cámara del reactor. La energía cinética de los iones se transforma en calorífica al chocar contra la pieza y mantiene la temperatura durante la fase de recubrimiento.



**Figura 4.** a) Esquema de un reactor de PVD por arco eléctrico, b) detalle del interior de la cámara de un equipo PVD por arco eléctrico.

La principal ventaja de este método de evaporación es la generación de una gran densidad de iones, lo que permite obtener espesores de capa considerables en tiempos relativamente cortos, haciendo de este método de evaporación el más atractivo desde un punto de vista industrial [24].

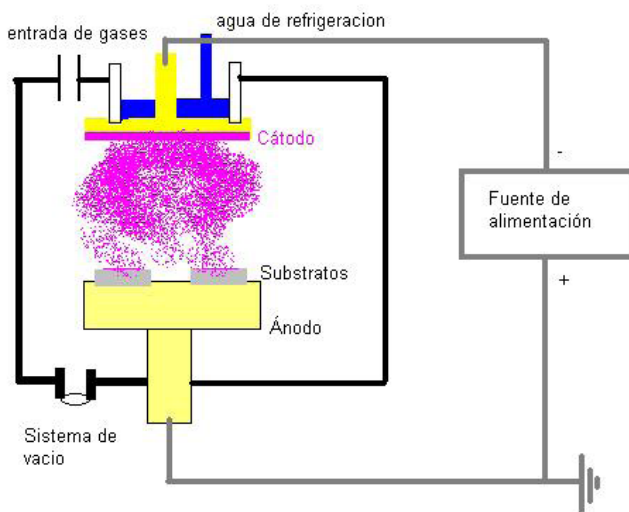
El principal inconveniente que presenta este método es que el material evaporado no sólo está formado por iones, sino que también contiene partículas y agregados atómicos con tamaños comprendidos entre 0.1-10  $\mu\text{m}$ , conocidos como “microgotas”, que dificultan la obtención de recubrimientos homogéneos y aumentan la rugosidad superficial. Sin embargo, la deposición de microgotas se puede evitar mediante el uso de campos magnéticos que únicamente dirigirían a los iones formadores del recubrimiento curvando sus trayectorias hasta alcanzar el sustrato. Como las microgotas no tienen carga no se verían afectadas por los campos magnéticos, y por tanto, describirían trayectorias rectas, no incidiendo sobre la pieza a recubrir.

### 1.3.1.3 Magnetron sputtering

La figura 5 muestra un esquema de un reactor PVD basado en un proceso de magnetron sputtering. A diferencia de los dos procesos descritos anteriormente, en el presente caso la fase vapor de los átomos que forman el recubrimiento se obtiene mediante el bombardeo del blanco con iones de un gas inerte (argón) a baja energía (500-1000 eV). Los iones del gas inerte se generan mediante una descarga eléctrica en forma de plasma. Cuando la energía de los iones incidentes es suficientemente elevada, la interacción con la superficie del blanco hace que los átomos formadores del recubrimiento sean arrancados para pasar a fase vapor y ser depositados sobre el substrato [21,25].

Este proceso presenta el inconveniente de ser más lento que el de evaporación por haz de electrones y arco eléctrico, dificultando su uso en aplicaciones industriales en los que se exija una producción en serie elevada.

Por el contrario, el principal interés de este método radica en la baja temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de deposición, entre 100°C-250°C, lo que permite recubrir substratos sin modificar su microestructura, y por tanto es el método idóneo para multitud de substratos como aleaciones de aluminio, polímeros, etc...[26].



**Figura 5.** Esquema de un sistema de recubrimiento PVD por magnetron sputtering de diodo.

### **1.3.2 Consideraciones generales de los procesos PVD**

La principal ventaja de los procesos de deposición mediante PVD radica en su gran versatilidad, que permite diseñar recubrimientos con características definidas que pueden abarcar un amplio rango de aplicaciones industriales. Sin embargo, para que el proceso global sea llevado a cabo con éxito se han de tener en consideración algunos aspectos generales, tanto del sustrato sobre el que se realiza el tratamiento de modificación superficial, como de las características propias del recubrimiento.

La tecnología PVD permite generar recubrimientos sobre todos los tipos de materiales, ya sean, metálicos, cerámicos u orgánicos. Sin embargo, para que el recubrimiento depositado posea unas buenas propiedades se ha de prestar especial atención a la elección adecuada del sustrato, así como, a su preparación superficial para garantizar la adherencia del mismo.

#### **1.3.2.1 Preparación superficial del sustrato**

La preparación superficial del sustrato previa a la deposición del recubrimiento PVD es uno de los factores más determinantes para conseguir capas con buenas propiedades. Normalmente, es un proceso que consta de dos etapas, desbastado y pulido, y posterior limpieza para eliminar todos los contaminantes de la superficie.

Los recubrimientos PVD reproducen el estado superficial del material sobre el que se depositan debido al poco espesor que presentan, generalmente entre 2-10  $\mu\text{m}$ . Por tanto, cualquier defecto y/o inhomogeneidad en el sustrato será reproducido por el recubrimiento.

Mediante los procesos de desbastado y pulido se obtienen superficies homogéneas y de muy baja rugosidad, y por tanto permiten la deposición de recubrimientos libres de defectos.

Una vez finalizada la etapa de pulido se pasa al proceso de limpieza, ya que para obtener una buena adherencia del recubrimiento PVD es estrictamente necesario que no haya contaminantes sobre la superficie del sustrato sobre el que se depositan.

Los procesos de limpieza se dividen en dos etapas. La primera consta de una serie de baños desengrasantes que elimina en gran medida los contaminantes de la superficie como grasas o sales, figura 6.



**Figura 6.** Vista general de una línea de limpieza industrial previa a los tratamientos mediante PVD.

La segunda etapa se realiza en vacío dentro del reactor de PVD, justo antes de iniciar la deposición del recubrimiento, mediante el bombardeo de la superficie con un plasma de argón que elimina la contaminación residual.

### **1.3.2.2 Características del sustrato**

Generalmente, durante el proceso de deposición mediante PVD se alcanzan temperaturas comprendidas entre los 400°C-500°C por lo que, antes de la deposición se han de tener en cuenta fenómenos susceptibles de ocurrir en el material que va a recubrirse, como la sensibilización térmica, temperatura de fusión y capacidad de oxidación. En este sentido, los aceros de herramientas, metal duro o aceros inoxidable no sufren deformaciones ni cambios en su microestructura en este rango de temperaturas, por lo que no es necesario realizar tratamientos térmicos y/o rectificadores posteriores. Sin embargo, estas temperaturas no son adecuadas para recubrir aleaciones de aluminio [27] ya que se inducen cambios en su microestructura y propiedades mecánicas. Para este tipo de sustratos se debe utilizar, como se ha mencionado anteriormente, el método de magnetron sputtering, puesto que es el que permite obtener recubrimientos a menor temperatura.

La dureza del material base es otra característica crucial en el éxito de los recubrimientos duros obtenidos por PVD. Toda capa dura debe poder transmitir los esfuerzos que recibe al material

base sin que en él se produzcan deformaciones. Si la dureza del sustrato es insuficiente, la capa, dura, frágil y por lo tanto, poco deformable, rompe hasta desprenderse como consecuencia de la deformación plástica del sustrato [28,29]. Este efecto es de suma importancia si el material final ha sido diseñado para soportar grandes esfuerzos a compresión. En estos casos, el sustrato debe ser endurecido previamente. Los métodos de endurecimiento que más se emplean son el templeado y el revenido, que se suelen usar en los aceros de herramientas para obtener durezas superiores a 60 Rockwell C, y el granallado cuando el material base no se puede endurecer mediante tratamientos térmicos.

Otro método convencional para aumentar la dureza del sustrato es el proceso de nitruración en sales fundidas que se ha venido empleando de manera extensa sobre todo en aceros.

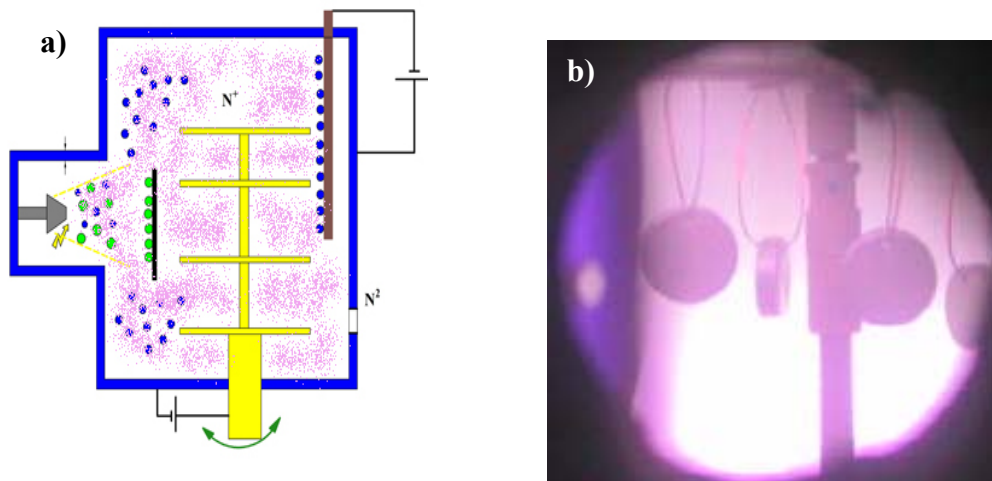
Desde el punto de vista industrial, sería interesante poder realizar un proceso de endurecimiento del sustrato que no interrumpiera el ciclo de vacío. Entre las posibilidades en las que se está trabajando en la actualidad destaca la nitruración por plasma.

La nitruración por plasma es un proceso de endurecimiento superficial como consecuencia de la difusión de átomos de nitrógeno en la matriz metálica en presencia de un plasma reactivo [30-32]. Esta tecnología es especialmente interesante cuando se aplica a aleaciones metálicas resistentes a la corrosión, como aceros inoxidable, aleaciones de CoCrMo y aleaciones Ni-Cr, ya que los procesos convencionales de nitruración, a pesar de ser efectivos para endurecer superficialmente este tipo de materiales, presentan importantes barreras técnicas. La primera de ellas es que la película de óxido pasiva formada en la superficie de estas aleaciones metálicas dificulta la entrada y difusión del nitrógeno en la matriz metálica. Y la segunda, y más importante, es que los materiales nitrurados convencionalmente, especialmente los aceros inoxidable, presentan una pérdida considerable de sus propiedades en términos de resistencia frente a la corrosión como consecuencia de la precipitación de nitruros de cromo. La formación de éstos nitruros lleva asociado un empobrecimiento en cromo de la matriz y una pérdida de estabilidad de la película pasiva [33,34].

Sin embargo, a mediados de los ochenta se demostró que era posible incrementar la dureza superficial de los aceros inoxidable austeníticos sin inducir una disminución de su resistencia frente a la corrosión ya que, si el tratamiento de nitruración por plasma se realizaba adecuadamente no se producía la precipitación de nitruros de cromo [33].

En la figura 7 se muestra un esquema del tratamiento de nitruración por plasma.

La pieza a tratar actúa como cátodo, y enfrente se encuentra el ánodo, colocado a potencial de tierra. El cátodo está a potencial negativo, de forma que los iones del plasma son atraídos hacia él. El plasma se genera en una mezcla de gases puros, generalmente  $N_2$ , Ar y  $H_2$ , a través de la aplicación de una diferencia de potencial. Seguidamente, los iones de nitrógeno penetran en la superficie y quedan atrapados en la estructura cristalina, lo que produce el endurecimiento del material.



**Figura 7.** Nitruración por plasma a) esquema del proceso de nitruración, b) piezas sometidas al proceso de nitruración.

Al sistema formado por la nitruración más el recubrimiento PVD se le denomina recubrimiento dúplex [35], y es especialmente atractivo para aceros inoxidable y aleaciones de CoCrMo.

Finalmente, si la sollicitación de la pieza es de desgaste adhesivo o abrasivo sin esfuerzos compresivos, la dureza del acero base puede ser menor sin necesidad de ser endurecido previamente.

### 1.3.2.3 Características del recubrimiento

Para obtener recubrimientos que cumplan los requerimientos de la aplicación industrial para la que han sido diseñados se deben tener en cuenta dos factores determinantes que influyen en las propiedades de los mismos, como son, el tipo de enlace y su estructura.



### 1.3.2.3.1 Tipo de enlace

La naturaleza química de los elementos que forman la capa depositada mediante PVD determina en gran medida su comportamiento. En este sentido, se pueden formar enlaces químicos de diferente naturaleza que se pueden dividir en tres grupos diferentes:

- **Enlace predominantemente metálico:** Presente en boruros, carburos y nitruros de los metales de transición. Presenta una gran dureza, elevada estabilidad química a temperaturas bajas y son conductores.
- **Enlace predominantemente covalente:** Este tipo de enlace se da en boruros, carburos y nitruros de elementos de peso atómico bajo, como SiC, BN, B<sub>4</sub>C, DLC (carbono tipo diamante) etc. Su principal característica es la elevada dureza y la alta estabilidad química.
- **Enlace predominantemente iónico:** Formado principalmente por óxidos de diferentes elementos como, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc. Estos materiales se caracterizan por presentar una elevada estabilidad química a altas temperaturas, elevada dureza y baja conductividad térmica.

### 1.3.2.3.2 Estructura de los recubrimientos PVD

La funcionalidad de los recubrimientos depositados mediante PVD no sólo depende de las características intrínsecas del material depositado, sino que en el recubrimiento, se pueden distinguir hasta cuatro zonas diferentes que condicionan el comportamiento del sistema.

- **Capa superficial (< 10 nm):** Es la zona más externa del recubrimiento, responsable del comportamiento químico (corrosión, oxidación, etc.) y del coeficiente de fricción bajo condiciones de desgaste.
- **Capa intermedia (1-10 µm):** Es la capa principal, responsable de las propiedades de dureza y resistencia al desgaste abrasivo del recubrimiento.
- **Intercara entre sustrato y recubrimiento PVD (< 10 nm):** Responsable de la adherencia del recubrimiento.
- **Superficie del sustrato:** Es la que determina el anclaje del recubrimiento.

En muchas aplicaciones industriales resulta difícil que un único material formador del recubrimiento cumpla todas las propiedades exigidas a la intercara, al recubrimiento y a la

superficie. Por eso, se han desarrollado diferentes tipos de recubrimiento que varían en el diseño de su estructura.

- **recubrimientos monocapa ternarios (capas mixtas):** Se trata de soluciones sólidas de diferentes materiales como el TiAlN o el CrAlN. La estrategia consiste en combinar la elevada dureza del compuesto covalente con la buena adherencia del compuesto metálico [36].

En los casos ternarios anteriores, el AlN proporciona una elevada dureza, y el CrN o TiN la adherencia al sustrato.

- **capas gradiente:** Se trata de recubrimientos con composición variable desde el sustrato hacia la superficie para conseguir unas propiedades específicas en cada zona del sistema, como son una buena adherencia al sustrato, unas buenas propiedades mecánicas del recubrimiento y una superficie con alta estabilidad química y/o bajo coeficiente de fricción [37].

Un ejemplo es el del sistema Ti/TiN/TiCN/C. El titanio puro se deposita sobre el sustrato debido a sus excelentes propiedades de adherencia. Seguidamente se deposita el TiN debido a su elevada dureza y buena estabilidad química. La capa de TiCN se incluye porque presenta un coeficiente de rozamiento menor que el TiN pero con valores de dureza similares, y finalmente, se deposita la capa más externa de carbono puro debido a sus propiedades autolubricantes.

- **estructura multicapa:** Se forman por la deposición alternada de capas de diferente composición, como el Ti/TiN, Cr/CrN, TiN/CrN, Cr<sub>2</sub>N-CrN, etc. Su principal ventaja con respecto a los recubrimientos monocapa convencionales reside en la generación de un gran número de intercaras que inhiben la propagación grietas a la vez de disminuir la porosidad y defectos, obstaculizando la llegada de agentes corrosivos al sustrato [38,39].

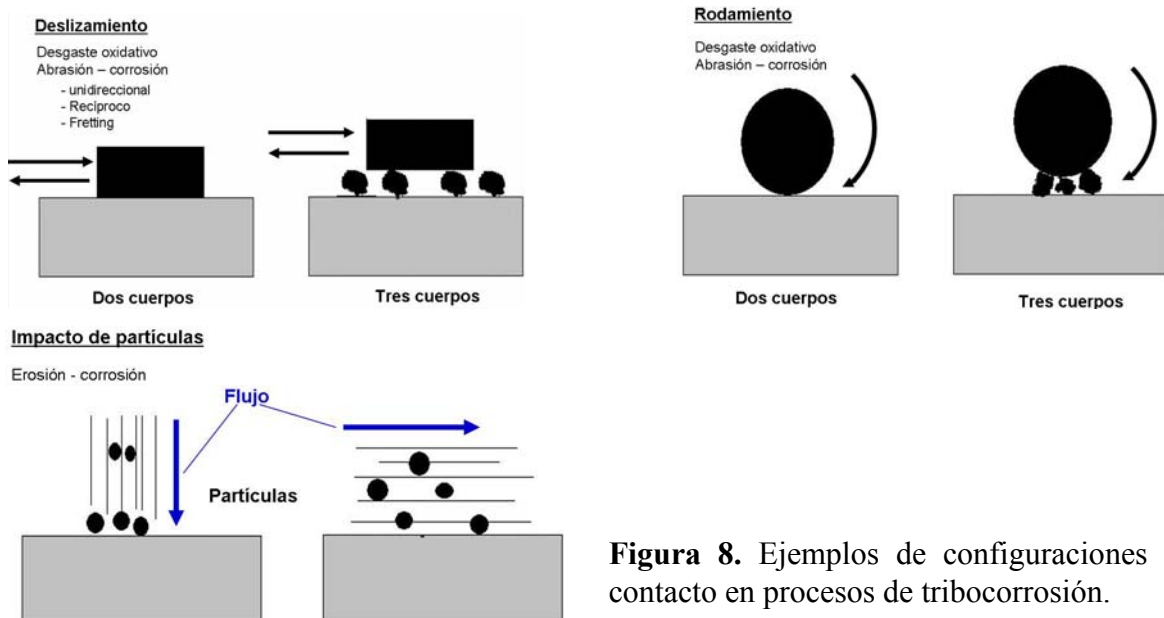
- **tratamientos dúplex:** Se denomina así a los sistemas formados por una nitruración por plasma más un recubrimiento PVD [40,41] que son depositados en la misma cámara de PVD sin interrumpir el ciclo de vacío. La estrategia consiste en conseguir un endurecimiento superficial del sustrato mediante el proceso de nitruración por plasma. De esta manera, el sustrato puede soportar los esfuerzos mecánicos, evitando la rotura del recubrimiento depositado posteriormente mediante PVD. Este tipo de tratamientos se realizarán en la presente tesis sobre un acero inoxidable austenítico AISI 316 y sobre una aleación de CoCrMo, combinando la nitruración por plasma con la deposición de un recubrimiento de CrN.

## 1.4 Estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión

### 1.4.1 Consideraciones generales de los procesos tribocorrosivos

Se conoce como tribocorrosión a la degradación irreversible que sufre un material por el efecto de la interacción simultánea, mecánica y fisico-química, de dos superficies en contacto, en presencia de un medio corrosivo [42].

Este fenómeno puede ocurrir para una amplia variedad de configuraciones de contacto, algunas de ellas esquematizadas en la figura 8.



**Figura 8.** Ejemplos de configuraciones de contacto en procesos de tribocorrosión.

El desgaste por deslizamiento es una de las configuraciones más extendidas para el estudio de fenómenos de tribocorrosión, principalmente a nivel de laboratorio [43-44]. A su vez, puede presentar diferentes geometrías de contacto, tales como: bola sobre disco, punzón sobre disco o disco sobre disco, y el movimiento relativo entre las dos superficies puede ser unidireccional, o bidireccional. Un caso particular de este tipo de configuración es el fretting [45]. El fretting es un movimiento bidireccional de muy pequeña amplitud que suele producirse por vibraciones en presencia de un medio agresivo, sobre todo, en el caso de elementos ensamblados, como sucede en las válvulas de los motores de combustión.

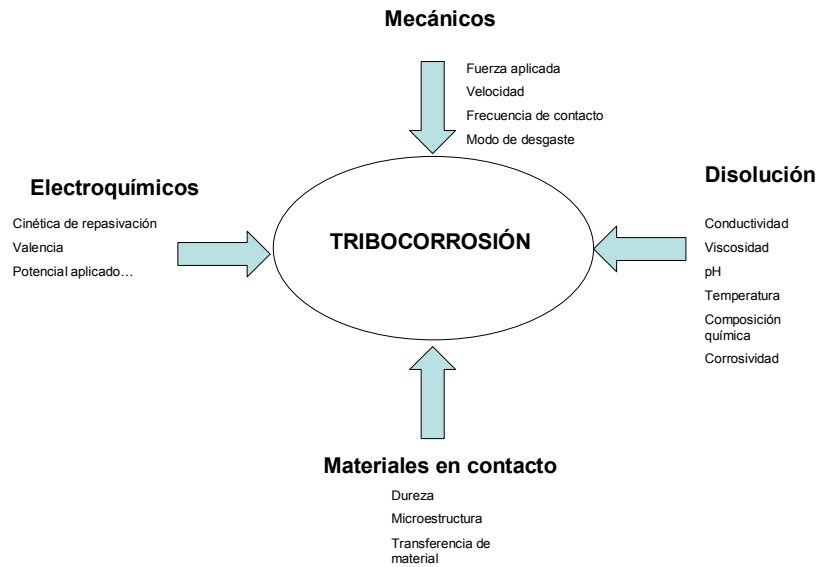
Otra configuración en la que se producen efectos tribocorrosivos es la que tiene lugar en rodamientos, como por ejemplo, los cojinetes de bolas, que aún operando en condiciones lubricadas que previenen de los efectos de la corrosión y el desgaste, pueden presentar fenómenos de tribocorrosión debido a la contaminación del aceite, generalmente por agua, lo que produce un aumento de la agresividad del medio.

El impacto de partículas sobre una superficie en un ambiente agresivo también puede resultar en la degradación del material por la acción combinada de procesos mecánicos y electroquímicos [46]. Un ejemplo real de procesos de erosión – corrosión es el que puede ocurrir en tuberías, válvulas, bombas, etc. En estos casos, la acción combinada del flujo de un medio agresivo (agua, gas, petróleo, etc.) con partículas en suspensión que sean capaces de generar daños mecánicos por impacto con la superficie, puede conducir a un fallo catastrófico del material.

Es importante mencionar, que aunque los fenómenos de tribocorrosión normalmente se asocian a procesos de degradación severa de los materiales, también son de gran utilidad en algunas aplicaciones, como por ejemplo, en los procesos de pulido mecánico – químico, donde la eliminación de material resultante de las interacciones químicas y mecánicas permite obtener superficies con una rugosidad superficial determinada [47].

#### *Factores que afectan a los procesos de tribocorrosión*

Los procesos de degradación en los que se combinan los fenómenos de corrosión-desgaste se producen en diversas aplicaciones pertenecientes a diferentes sectores industriales como el biomédico, aeronáutico, petroquímico, nuclear, naval, etc. La alta competitividad del mercado actual hace que se estén realizando grandes esfuerzos en diseñar superficies que exhiban una elevada resistencia a este tipo de fenómenos de degradación. No obstante, previo al diseño de estas superficies, es importante adquirir un mejor conocimiento de los mecanismos involucrados en los procesos de tribocorrosión. Esta tarea es bastante compleja debido al elevado número de factores que afectan a estos procesos, algunos de ellos esquematizados en la figura 9 y que se detallan a continuación.



**Figura 9.** Factores que afectan a los procesos tribocorrosión (figura adaptada de [47]).

**- Propiedades de los materiales que forman el par tribológico:**

Las propiedades de los materiales que forman el contacto tribológico, incluidos aquellos productos de reacción formados durante el proceso combinado de corrosión-desgaste, desempeñan un papel fundamental en el comportamiento frente a la tribocorrosión. En general, en ausencia de corrosión, la resistencia frente al desgaste de los materiales viene determinada por sus propiedades mecánicas, como la dureza, ductilidad, rigidez y módulo elástico.

Sin embargo, en los procesos de tribocorrosión, los metales, además de presentar unas buenas propiedades mecánicas, han de poseer una alta resistencia frente a la corrosión en el medio estudiado. Todas estas características vienen determinadas por la composición y microestructura de los materiales, densidad de defectos, tamaño de grano, dislocaciones, rugosidad superficial y las propiedades mecánicas y electroquímicas del óxido que se forma sobre la superficie metálica. No obstante, como veremos más adelante, que un material presente unas excelentes propiedades mecánicas y de resistencia frente a la corrosión no garantiza una alta resistencia frente a los procesos combinados de corrosión-desgaste ya que se producirán efectos sinérgicos entre ambos procesos de degradación.

**- Parámetros mecánicos impuestos en el contacto tribológico:**

La pérdida de material para un sistema metal-electrolito determinado depende en gran medida tanto de la fuerza normal aplicada, como del tipo de contacto impuesto (deslizamiento, fretting,

erosión, etc.). Otros factores que tienen gran influencia son las condiciones impuestas en el ensayo de desgaste como la velocidad de deslizamiento, el tipo de movimiento relativo entre las dos superficies, la forma y el tamaño de los componentes del par tribológico, etc.

Por ejemplo, un metal sometido a deslizamiento bajo carga mecánica a una velocidad de deslizamiento lo suficientemente baja de modo, que su cinética de repasivación sea mayor que la velocidad de eliminación de la película pasiva, es susceptible de presentar un buen comportamiento frente a la tribocorrosión. Sin embargo, si aumentamos la velocidad de deslizamiento hasta un valor en el cual la cinética de repasivación no sea capaz de regenerar los daños ocasionados por el efecto mecánico, se disparará la tasa de desgaste, pudiendo originarse también un proceso de disolución anódica del metal en el medio agresivo.

**- *Naturaleza del medio agresivo (disolución):***

Este factor desempeña un papel fundamental en los procesos de tribocorrosión. Sus propiedades de viscosidad, conductividad, pH, corrosividad y temperatura tendrán una marcada influencia en los procesos combinados de corrosión – desgaste de los metales.

Por ejemplo, un metal que se encuentre en estado pasivo en un medio neutro, y cuya película pasiva se mantenga intacta bajo determinadas condiciones mecánicas presentará una excelente resistencia frente a la tribocorrosión. Sin embargo, si el mismo metal exhibe un comportamiento electroquímicamente activo a un pH menor, una posible acidificación del medio resultaría catastrófica, ya que, podría aumentar el desgaste adhesivo por la disolución de la película pasiva, además de producirse la disolución anódica del metal.

**- *Parámetros electroquímicos:***

En este apartado se pueden distinguir entre dos tipos de parámetros electroquímicos, como son, los intrínsecos del material, y los impuestos externamente mediante el empleo de determinadas técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de los fenómenos de tribocorrosión.

En cuanto a los intrínsecos del material destacan la cinética de repasivación, velocidad de corrosión, etc. Respecto a los impuestos, su influencia se detallará más adelante en el apartado referente al empleo de las técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la tribocorrosión.

La mayor dificultad asociada al estudio de los fenómenos de tribocorrosión es que estos parámetros no son independientes entre sí, por lo que la variación de tan sólo uno de ellos puede

cambiar sustancialmente el comportamiento de los materiales frente a los procesos combinados de corrosión – desgaste. Es por ello, que para un mejor control del proceso de degradación, todas estas variables deben estar bien definidas, y además, debemos ser capaces de monitorizar, al menos, la respuesta mecánica y electroquímica del sistema en estudio.

Como se ha mencionado anteriormente, este tipo de procesos en los que se combinan los fenómenos de corrosión-desgaste, son los procesos de degradación a los que están sometidos los materiales empleados como prótesis articulares, y que son objeto de estudio en la presente tesis.

*Posibles procesos de degradación que pueden ocurrir de la acción combinada de procesos de corrosión y desgaste por deslizamiento:*

La presente tesis se centra exclusivamente en el estudio de los mecanismos de degradación involucrados en los fenómenos de corrosión asistidos mecánicamente utilizando una configuración de contacto de desgaste por deslizamiento.

Generalmente, un metal que expuesto a un medio agresivo se corroe para generar una película protectora sobre su superficie y que, a su vez se somete a deslizamiento, puede presentar los siguientes procesos de degradación, figura 10:

**a) Formación de una película pasiva lubricante y/o muy resistente mecánicamente:**

En estos casos, los efectos de los procesos de corrosión y desgaste en la degradación del material estarán minimizados en gran medida.

**b) Formación de una película pasiva con malas propiedades mecánicas y elevada cinética de repasivación del sustrato:**

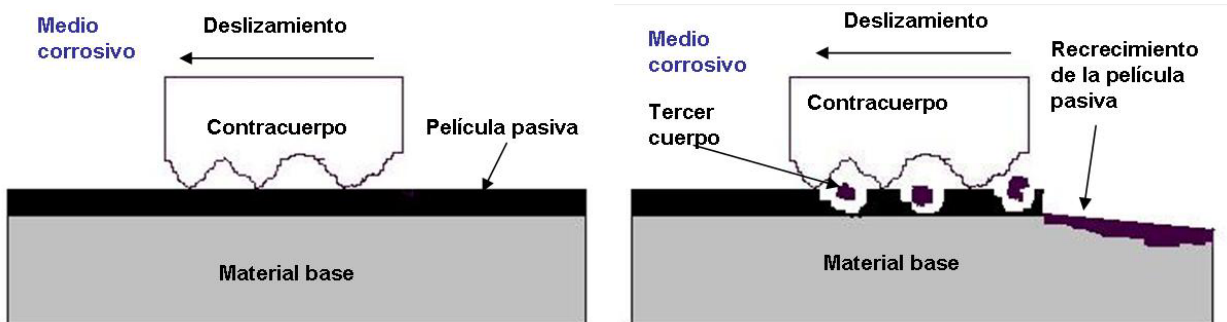
Este hecho puede provocar una alta tasa de desgaste debido a la continua formación y eliminación de la película pasiva. En estos casos, se producen procesos de abrasión y no se puede predecir el valor del coeficiente de fricción, pudiendo presentar valores muy dispares.

**c) Formación de película pasiva débil mecánicamente y cinética de repasivación del sustrato muy lenta:**

El desgaste de la película pasiva puede dar lugar a áreas metálicas expuestas cuya cinética de repasivación es muy lenta, lo que puede generar una pila de corrosión activa, produciéndose una corrosión muy elevada en el área desgastada.

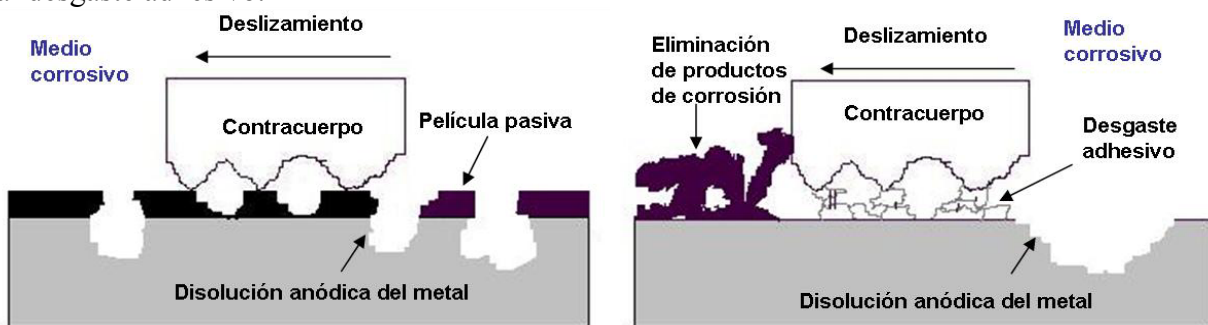
**d) Formación de productos de corrosión no adherentes sobre la superficie y sustrato activo en el medio empleado:**

En estos casos, los procesos de corrosión y desgaste actúan de manera independiente, pudiendo aparecer fenómenos de desgaste adhesivo debido a la ausencia de película de óxido protectora junto a una alta disolución anódica del metal debido a su comportamiento activo en el medio estudiado. La pérdida de material es prácticamente la suma de ambos procesos por separado, ya que las componentes sinérgicas entre ambos fenómenos serán prácticamente despreciables.



**a) Película pasiva lubricante resistente al desgaste adhesivo.**

**b) Degradación por abrasión.**



**c) Generación de pila de corrosión activa.**

**d) Productos de corrosión con poca adherencia.**

**Figura 10.** Posibles modelos de interacción en procesos combinados de desgaste por deslizamiento y corrosión [48].



Por tanto, para minimizar la degradación del material y evitar el fallo en servicio de los materiales sujetos a este tipo de procesos, éstos deben cumplir unos requisitos, que de modo general, conllevan una alta resistencia tanto a los procesos de degradación mecánica, como a los fenómenos de corrosión.

No obstante, el cumplimiento de estas propiedades por separado no necesariamente implica que el material posea una alta resistencia frente a la tribocorrosión. Este hecho es debido a que los efectos combinados del desgaste y la corrosión suelen resultar en pérdidas de material mucho mayores que la suma de ambos procesos por separado, lo que indica la existencia de un marcado efecto sinérgico entre ambos procesos de degradación.

En este sentido, la pérdida total de material debido a un proceso de tribocorrosión se puede definir como la suma de los siguientes términos [49]:

$$V_T = W + C + S_w + S_c \quad (1)$$

Dónde,

**V<sub>T</sub>**: Volumen total desgastado tras el proceso de tribocorrosión.

**W**: Pérdida de material debida únicamente a factores mecánicos en ausencia de corrosión.

**C**: Volumen eliminado debido únicamente a la corrosión electroquímica en ausencia de deslizamiento.

**S<sub>w</sub>**: Aceleración del desgaste mecánico debido a la corrosión.

**S<sub>c</sub>**: Aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico.

Un conocimiento profundo de los mecanismos de tribocorrosión conlleva poder separar, y cuantificar, las diferentes contribuciones reflejadas en la ecuación (1). Para ello, es imprescindible la monitorización simultánea durante el proceso, tanto de la respuesta mecánica, como de la electroquímica.

#### **1.4.2 Técnicas aplicadas al estudio de los procesos de tribocorrosión.**

El estudio de los fenómenos de tribocorrosión por deslizamiento generalmente requiere el uso combinado de ensayos de desgaste y medidas electroquímicas.

---

En cuanto a la respuesta mecánica, la práctica más común consiste en monitorizar el coeficiente y las fuerzas de fricción durante el deslizamiento. En general, los cambios producidos en el coeficiente de fricción pueden relacionarse con transiciones en el mecanismo de degradación, cambios superficiales producidos por efecto de la corrosión, etc.

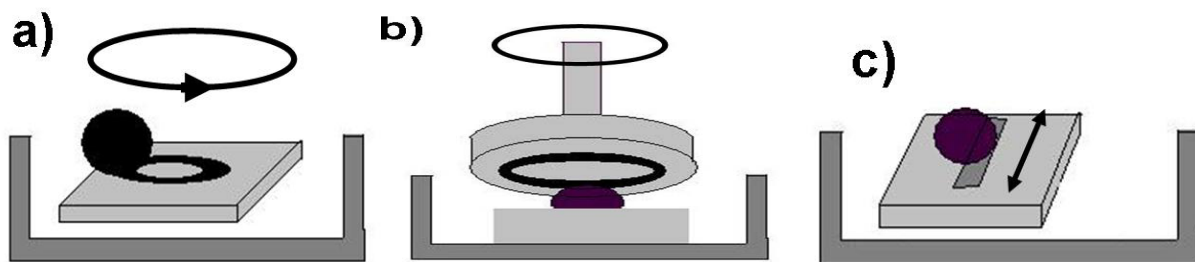
En cuanto al estudio de la respuesta electroquímica del material, existen numerosas técnicas electroquímicas que al aplicarse, proporcionan una información muy valiosa de los procesos de corrosión que ocurren en la superficie durante el deslizamiento.

Además del registro de los parámetros mecánicos y electroquímicos se debe realizar un análisis posterior de los materiales ensayados mediante diferentes técnicas de estudio como la microscopía electrónica de barrido, microanálisis por EDS, microscopía confocal, etc.

#### 1.4.2.1 Técnicas de desgaste por deslizamiento

En las técnicas de desgaste por deslizamiento existen numerosas configuraciones de ensayo como bola sobre disco, disco sobre disco, etc. De entre todas ellas, en la presente tesis se emplea la geometría de bola sobre disco.

En la figura 11, se presentan algunos de los dispositivos más empleados a nivel de laboratorio para este tipo de contacto.



**Figura 11.** Distintas configuraciones empleadas para realizar ensayos de tribocorrosión con configuración bola sobre disco.

La figura 11.a muestra un movimiento unidireccional en el que el contracuerpo (bola) se coloca sobre el disco que gira (muestra a analizar). El esquema 11.b es una variante de la configuración

anterior en la que el disco gira sobre la bola. Por último, en la configuración de la figura 11.c la bola describe un movimiento bidireccional sobre el disco.

De todas las configuraciones de bola sobre disco, en esta tesis se ha empleado la que se presenta en la figura 11.a, aplicando una carga normal sobre la bola y seleccionando un radio de giro en la muestra objeto de estudio que gira bajo la misma.

Debido a que la tribocorrosión es un área de conocimiento relativamente reciente, uno de los principales problemas asociados al estudio de este tipo de fenómenos es la falta de reproducibilidad en la intercomparación de resultados entre diferentes laboratorios. Este fenómeno radica en que no existe en el mercado ningún equipo estándar para realizar los ensayos, y la mayoría de investigadores modifican los equipos clásicos de desgaste para incorporar la parte electroquímica del dispositivo.

Un claro ejemplo es un estudio de intercomparación que fue llevado a cabo entre varios laboratorios europeos, en el cual se usaron los mismos materiales y condiciones electroquímicas, pero distintas configuraciones experimentales en cuanto a la parte mecánica se refiere [50]. Los resultados obtenidos revelaron que los distintos sistemas empleados presentaban diferencias considerables en cuanto a la tasa de desgaste y las densidades de corriente registradas.

A priori, sería lógico pensar que si un material dado se evalúa bajo las mismas condiciones experimentales (radio de giro, velocidad, composición del electrolito, condiciones electroquímicas, etc.) se deberían obtener resultados prácticamente idénticos independientemente de que se empleen las configuraciones de deslizamiento de las figuras 11.a o 11.b. Sin embargo, para la configuración de la figura 11.a, los productos procedentes del proceso de degradación del material (terceras partículas) quedarán atrapadas en mayor medida entre las dos superficies en contacto. Por el contrario, la configuración de la figura 11.b favorece que las partículas generadas durante el desgaste escapen del contacto tribológico por efecto gravitatorio.

Así, todos estos resultados ponen de manifiesto que únicamente se pueden comparar resultados bajo condiciones experimentales de desgaste estrictamente iguales. Una posible solución a este problema sería la futura comercialización de dispositivos estandarizados para el estudio de los

fenómenos de tribocorrosión [51] que permitiría obtener resultados más reproducibles entre distintos laboratorios de los que se consiguen en la actualidad.

#### **1.4.2.2 Técnicas electroquímicas aplicadas al estudio de la tribocorrosión**

Para poder utilizar las técnicas electroquímicas en el estudio de los fenómenos de tribocorrosión se han de tener en cuenta, además de las propiedades intrínsecas de una de ellas, las siguientes consideraciones generales:

##### ***1.- Aislamiento eléctrico del sistema:***

El adecuado aislamiento eléctrico del sistema es un aspecto fundamental. Su importancia radica en que la medida de la corriente del sistema en estudio es uno de los datos de mayor interés, por lo que es muy importante evitar pérdidas a través de las partes conductoras del dispositivo experimental. Por ello, la celda de medida debe ser de un material no conductor y todos los posibles contactos han de ser correctamente aislados.

##### ***2.- Elección adecuada del contracuerpo:***

El contracuerpo, en este caso la bola, ha de ser de un material no conductor para que la respuesta electroquímica provenga únicamente del material objeto de estudio. Generalmente, se emplean bolas cerámicas de alúmina o nitruro de silicio [52-54].

El mayor inconveniente es que en diversos sistemas reales, como las prótesis metal – metal de CoCrMo, el contacto se establece entre dos superficies metálicas por lo que los datos existentes en la bibliografía científica del comportamiento de estas aleaciones han de ser interpretados con cautela [51].

En la monitorización de la respuesta electroquímica se pueden utilizar un amplio abanico de técnicas, desde las más convencionales, registro del potencial a circuito abierto, curvas de polarización potenciodinámicas, ensayos potencioestáticos y espectroscopía de impedancia electroquímica, hasta métodos más novedosos como la medida y análisis del ruido electroquímico. El empleo de una u otra técnica dependerá de la información que se quiera extraer y de la aplicabilidad al caso concreto objeto de estudio.

A continuación se definen las diferentes técnicas electroquímicas susceptibles de ser aplicadas durante ensayos de desgaste por deslizamiento en un ambiente agresivo.

#### **1.4.2.2.1 Registro del potencial a circuito abierto.**

La medida del potencial a circuito abierto es una de las técnicas electroquímicas más básicas. Consiste en monitorizar la diferencia de potencial que se establece entre el electrodo de trabajo (material que está siendo investigado) y un electrodo de referencia en un medio acuoso, conectados mediante un voltímetro. La medida del potencial a circuito abierto permite obtener información acerca de la tendencia termodinámica del sistema.

Puesto que el mecanismo de los procesos de oxidación electroquímica de un metal se caracteriza por la ocurrencia simultánea y a la misma velocidad de las dos semirreacciones que componen la reacción redox global, el potencial registrado es el resultante del acoplamiento galvánico entre las áreas anódicas, donde sucede la reacción de oxidación del metal, y las áreas catódicas, en las que ocurre la reducción del agente oxidante. Análogamente, en un ensayo de tribocorrosión, el potencial registrado durante el deslizamiento será el potencial mixto que se establece entre las áreas anódicas (sometidas a desgaste) y catódicas (no sometidas a desgaste).

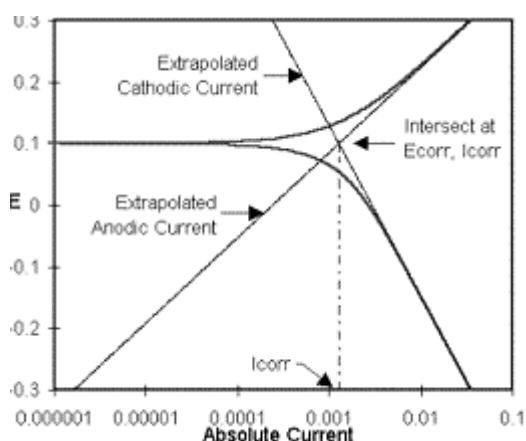
Por ejemplo, el potencial a circuito abierto del acero inoxidable cuando se encuentra en estado pasivo es más anódico que cuando la película pasiva pierde sus propiedades protectoras por efecto del deslizamiento. Por tanto, la evolución del mismo durante el deslizamiento puede contener una información muy valiosa acerca del estado superficial y la tendencia termodinámica del sistema durante el fenómeno de tribocorrosión sin perturbar externamente el sistema. Por el contrario, cuando los materiales son muy activos, la evolución del potencial a circuito abierto no se ve afectada por el efecto del deslizamiento [55].

La principal desventaja que tiene el uso de esta técnica es que, en la situación de equilibrio en la que se encuentra el sistema, la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas es la misma, y por tanto, la densidad de corriente neta es cero. Por esta razón, resulta imposible obtener información acerca de la cinética de corrosión del sistema.

### 1.4.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

La técnica electroquímica de polarización potenciodinámica es uno de los ensayos más empleados para el estudio de los procesos de corrosión debido tanto a su alta sensibilidad para determinar la cinética de diferentes reacciones electroquímicas, como para extraer información acerca de diferentes procesos de corrosión que pueden ocurrir en la superficie del metal objeto de estudio (susceptibilidad a la formación de picaduras, corrosión por resquejamiento, formación de capas pasivas...) [56,57].

Se trata de una técnica de estado estacionario basada en la medida de la relación entre potencial y corriente perturbando el sistema mediante una señal en corriente continua. Normalmente, se parte de la situación en la que el metal se corroe libremente. Mediante el empleo de un potenciostato se polariza el sistema desde potenciales catódicos hasta potenciales anódicos, obteniéndose una gráfica E-I como la de la figura 12. La corriente de corrosión, relacionada directamente con la cinética de oxidación del metal, se puede extraer de un modo sencillo a partir de la intersección de los tramos lineales de la curva de polarización potenciodinámica (cálculo de pendientes de Tafel anódica y catódica), siempre y cuando el sistema se encuentre bajo control por activación [58].



**Figura 12.** Curvas E-I del proceso de corrosión de un metal

Es importante señalar que la velocidad de barrido de potencial impuesta para obtener la curva de polarización puede cambiar la respuesta electroquímica del material evaluado. Por tanto, es muy importante la selección de una velocidad de barrido adecuada para asegurar las condiciones estacionarias del experimento. En este sentido, la norma ASTM G5 indica que se debe usar una

velocidad de barrido de 0.16 mV/s. Dicha norma emplea esta velocidad para un sistema metal/electrolito específico (acero inoxidable AISI 430/1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). No obstante, se ha encontrado que este valor es idóneo para multitud de sistemas metal/electrolito y es aceptado como el valor estándar para realizar este tipo de medidas.

Sin embargo, en el caso de los ensayos de tribocorrosión normalmente se emplean velocidades de barrido superiores [59,60]. Este hecho es debido a que para materiales en estado pasivo se suelen hacer curvas de polarización con barridos de potencial muy amplios. Así, si se impone una velocidad de barrido muy baja, el efecto del desgaste sobre la superficie hasta que los potenciales impuestos alcanzan la región anódica de la curva puede ser muy acusado, por la gran cantidad de ciclos deslizados desde el inicio del ensayo potenciodinámico.

En la presente tesis, para minimizar este efecto en los ensayos de tribocorrosión se impone una velocidad de barrido de 1 mV/s. Por otro lado, en los ensayos estáticos se empleará la velocidad de 0.16 mV/s (ASTM G5).

No obstante, es de sobra conocido que un aumento en la velocidad de barrido conlleva un incremento de la corriente registrada [58]. Por este motivo, se ha de tener un cuidado especial al comparar los resultados obtenidos aplicando esta técnica electroquímica al estudio de la tribocorrosión con los realizados en condiciones estáticas.

A pesar de estas limitaciones, el empleo de esta técnica aplicada al estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión permite estudiar como afecta el desgaste a las diferentes reacciones electroquímicas que ocurren en la superficie en función del voltaje aplicado, así como la influencia de las reacciones electroquímicas en el comportamiento tribológico (cambios en la evolución del coeficiente de fricción).

#### **1.4.2.2.3 Ensayos potencioestáticos**

Este método electroquímico consiste en imponer un potencial constante al electrodo de trabajo (sometido a la acción del deslizamiento) mediante un potencioestato, registrando su respuesta en corriente. La principal ventaja que presenta con respecto al registro del potencial a circuito abierto, es que se obtiene información acerca de la cinética de las reacciones electroquímicas involucradas.

El valor de la corriente registrada durante un ensayo potencioestático,  $I_{\text{medida}}$ , es la resultante de todos los procesos electroquímicos que tienen lugar en la superficie del electrodo de trabajo, es decir, la suma de las corrientes provenientes de las reacciones anódicas,  $I_{\text{an}}$ , y catódicas,  $I_{\text{cat}}$ , definida según la ecuación:

$$I_{\text{medida}} = \Sigma (I_{\text{an}} + I_{\text{cat}})$$

Por convenio, las reacciones anódicas tienen signo positivo, mientras que las catódicas tienen signo negativo.

El valor del potencial impuesto determina las reacciones electroquímicas dominantes.

#### 1.4.2.2.3.1 Potencial anódico

Si imponemos un potencial en la región anódica, en el cual las reacciones catódicas sean despreciables, el valor de  $\Sigma I_{\text{cat}}$  será igual a cero. Por tanto, la corriente registrada durante estos ensayos viene determinada por la reacción de oxidación del metal ( $I_{\text{medida}} = \Sigma I_{\text{an}}$ )

La relación entre la pérdida de material y la corriente anódica registrada viene determinada por la ley de Faraday, ecuación (2):

$$V_{\text{chim}} = QM / nF\rho \quad (2)$$

Donde,

**$V_{\text{chim}}$** : Pérdida de material debida a la disolución anódica durante el experimento de tribocorrosión.

**$Q$** : Carga eléctrica obtenida de la integración de la corriente anódica registrada durante el tiempo que dura el experimento.

**$M$** : Peso atómico del metal.

**$n$** : Número de electrones involucrados en la reacción de oxidación del metal.

**$F$** : Constante de Faraday.

**$\rho$** : Densidad del metal.



En una primera aproximación, Uhlig propuso un modelo sencillo en el que el volumen total eliminado en un proceso de tribocorrosión viene determinado por la siguiente ecuación [59]:

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{mec}} + V_{\text{chim}} \quad (3)$$

Donde  $V_{\text{mec}}$  representa el volumen desgastado por efectos mecánicos, y  $V_{\text{chim}}$  hace referencia al material eliminado por degradación electroquímica.

Puesto que  $V_{\text{tot}}$  se puede estimar fácilmente mediante perfilometría o microscopía confocal, y  $V_{\text{chim}}$  se puede estimar por la ley de Faraday,  $V_{\text{mec}}$ , se puede estimar de un modo sencillo a partir de la diferencia entre  $V_{\text{tot}}$  y  $V_{\text{chim}}$ .

Sin embargo, este modelo no separa las contribuciones de los términos sinérgicos de la ecuación (1). En este sentido, el término  $V_{\text{mec}}$  de la ecuación (3) engloba la suma del proceso puramente mecánico,  $W$ , y el de aceleración del desgaste mecánico debido a la corrosión,  $S_w$ . Así mismo,  $V_{\text{chim}}$  engloba la pérdida de material debida a la corrosión en ausencia de deslizamiento,  $C$ , y la aceleración de la corrosión debida al desgaste,  $S_c$ .

#### 1.4.2.2.3.2 Potencial catódico

Si se impone un potencial lo suficientemente catódico para inhibir la disolución anódica,  $I_{\text{an}}$  será igual a cero. Por tanto, la corriente medida en estos casos corresponderá únicamente a las reacciones catódicas ( $I_{\text{medida}} = \Sigma I_{\text{cat}}$ )

Bajo estas condiciones, el proceso de corrosión electroquímica de la superficie es despreciable, y por tanto, la medida del volumen total desgastado tras este tipo de ensayos puede ser una buena estimación de la pérdida de material debida a factores mecánicos en ausencia de corrosión,  $W$  [60,61].

#### Determinación de cada uno de los términos al proceso global de tribocorrosión:

Mediante la información obtenida del empleo de las diferentes técnicas electroquímicas detalladas hasta el momento se puede realizar una estimación de los términos descritos en la

ecuación (1). A modo de resumen, a continuación se señala que técnica permite el cálculo de cada uno de los términos de dicha ecuación [62]:

**V<sub>T</sub>**: Obtenido mediante microscopía confocal tras los ensayos a potencial a circuito abierto.

**W**: Obtenido mediante microscopía confocal tras los ensayos a potencial catódico (corrosión electroquímica inhibida).

**S<sub>c</sub>**: Mediante el uso de la ley de Faraday, introduciendo la carga recogida durante los ensayos a potencial anódico.

**C**: Obtenido mediante técnicas electroquímicas en ausencia de desgaste mecánico.

**S<sub>w</sub>**: Despejando la ecuación (1):  $S_w = V_T - W - S_c - C$

#### 1.4.2.2.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica es una técnica de corriente alterna que se basa en la aplicación de una señal de potencial del tipo sinusoidal de muy pequeña amplitud, del orden de 5 a 10 mV en un barrido de frecuencias. La señal sinusoidal responde a la siguiente ecuación:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t)$$

La respuesta que se obtiene al aplicar la señal de potencial, es otra señal de corriente sinusoidal que contiene la misma frecuencia, pero que difiere en los valores de amplitud y ángulo de fase.

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \Phi)$$

De forma análoga a los ensayos de corriente continua, donde la resistencia, R, es la relación entre el voltaje y la corriente (ley de Ohm), en los ensayos de impedancia electroquímica la impedancia del sistema, Z, es la relación entre la señal de voltaje sinusoidal aplicada y el flujo de corriente sinusoidal en la respuesta. La impedancia, a diferencia de la resistencia, es una magnitud vectorial con argumento y módulo.

Esta técnica de estado no estacionario está muy consolidada en el estudio de las reacciones interfaciales que tienen lugar cuando un electrodo se sumerge en una disolución. Esto hace que sea ampliamente usada en el estudio de mecanismos de corrosión de metales y de degradación de

películas protectoras [63-65]. Para ello, es de gran utilidad el empleo de circuitos equivalentes constituidos por una combinación de elementos eléctricos (resistencias, condensadores, inductancias...) en serie y/o en paralelo que tengan un comportamiento similar al del electrodo estudiado. El circuito propuesto se valida mediante el grado de ajuste entre los datos experimentales y teóricos obtenidos con un programa de simulación adecuado.

En general, los sistemas electroquímicos no se comportan como resistencias o condensadores puros. Si se desean obtener ajustes más satisfactorios se suelen sustituir los condensadores por elementos de fase constante (CPE), que fueron introducidos para explicar las desviaciones del comportamiento ideal que a menudo ocurren en sistemas reales [66,67]. La impedancia del CPE se define como:

$$Z = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1}$$

Donde,  $Y_0$  es la función general de admitancia,  $j$  es el operador complejo  $(-1)^{1/2}$ ,  $\omega$  es la frecuencia y  $n$  es el factor de dispersión. Cuando  $n=1$ , la impedancia corresponde a la de un condensador ideal, si  $n=0$  no hay componente imaginaria indicando un comportamiento resistivo, y cuando  $n=0.5$  se considera que está asociado a procesos de difusión.

La principal ventaja que presenta el uso de esta técnica aplicada al estudio de fenómenos de tribocorrosión es que la perturbación que se genera es prácticamente despreciable, siendo una situación similar a lo que ocurre al aplicar la técnica de potencial a circuito abierto donde el electrodo se corroe libremente, por lo que prácticamente no se modifican las condiciones de contacto entre los componentes del par tribológico.

Sin embargo, la validez de las medidas de impedancia depende del cumplimiento de tres condiciones fundamentales:

- **Linealidad:** La relación entre la perturbación y la respuesta del sistema debe ser lineal.
- **Causalidad:** El sistema se debe comportar de acuerdo a la relación causa-efecto.
- **Estabilidad:** Cuando cesa la perturbación el sistema ha de volver a su estado original.

El cumplimiento de estas tres condiciones durante los ensayos de tribocorrosión es muy complicado debido a la acción del deslizamiento durante los ensayos, por lo que posiblemente no

es la técnica más idónea para estudiar mecanismos de los procesos de corrosión-desgaste. No obstante, algunos autores la han empleado encontrando conclusiones interesantes. A modo de ejemplo, Ponthiaux et al. [68] realizaron ensayos de impedancia electroquímica en un acero inoxidable antes de iniciar el ensayo de tribocorrosión y una vez finalizado el mismo y compararon los resultados con los obtenidos de la monitorización del potencial a circuito abierto, OCP. Estos autores encontraron que el valor del OCP durante el deslizamiento era mucho más negativo que el registrado antes de aplicar la carga, lo que está relacionado con la activación electroquímica de la superficie de desgaste por la acción del contracuerpo que elimina la película pasiva de la superficie. Al terminar el ensayo, el OCP recuperaba los valores registrados antes de iniciar el deslizamiento, indicando en principio, la repasivación de la huella de desgaste. Sin embargo, en las medidas de impedancia realizadas después de deslizamiento, el diámetro del arco capacitivo en el diagrama de Nyquist era muy inferior al obtenido tras la impedancia antes del ensayo de tribocorrosión. Este hecho revela que a pesar de la recuperación del OCP tras el deslizamiento, la nueva capa pasiva formada sobre el área triboactivada no presenta las mismas propiedades protectoras que la película pasiva original.

Por último, cabe destacar que en la presente tesis no se empleará esta técnica para el estudio de los fenómenos combinados de corrosión-desgaste. Sin embargo, si que se utilizará para estudiar los mecanismos de degradación y la estabilidad química de los diferentes tratamientos de modificación superficial en condiciones estáticas.

#### **1.4.2.2.5 Medida y registro del ruido electroquímico**

Se define como ruido electroquímico a las fluctuaciones espontáneas de potencial y corriente que ocurren en un metal expuesto a un medio agresivo [69].

Como hemos visto anteriormente, la mayoría de los métodos electroquímicos, tales como, polarización potenciodinámica, ensayos potencioestáticos y los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, requieren una fuente externa de potencial que perturba el sistema, acelerando o inhibiendo, la cinética de corrosión electroquímica. Este hecho puede modificar las propiedades fisico-químicas de los componentes del par tribológico, estableciendo unas

condiciones de contacto mecánico distintas a las que ocurren en la mayoría de los sistemas reales (condiciones de potencial a circuito abierto).

La principal ventaja que presenta la medida del ruido electroquímico (ENM, electrochemical noise measurement) para estudiar “in situ” los procesos de corrosión electroquímica, es que permite registrar simultáneamente las fluctuaciones de potencial y corriente sin perturbar el sistema externamente. De este modo, es posible obtener información termodinámica a partir del ruido en potencial, e información cinética a partir del ruido en corriente.

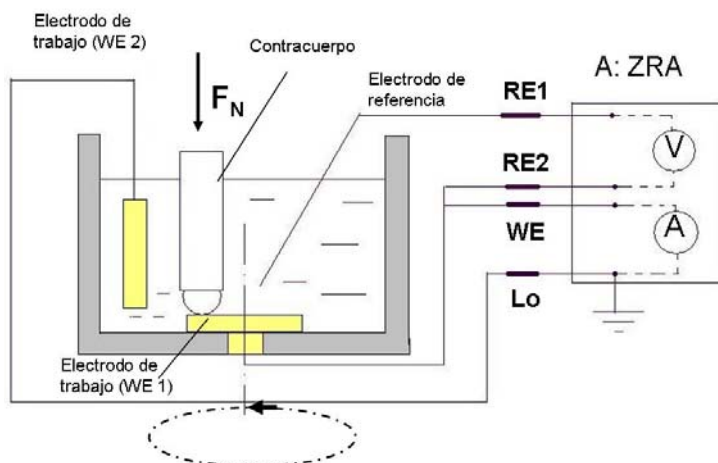
### **Configuraciones para la medida del ruido electroquímico**

En la bibliografía se detallan diferentes configuraciones experimentales para la medida de ruido electroquímico de potencial y corriente de manera simultánea [70-72]. En la presente tesis se hace referencia a dos de las más empleadas: electrodos de trabajo nominalmente idénticos y electrodos asimétricos.

#### *Electrodos de trabajo nominalmente idénticos*

La configuración más utilizada para la medida del ruido electroquímico consiste en conectar dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos mediante un amperímetro de resistencia cero (ZRA, zero resistance ammeter). De este modo, la señal de corriente registrada corresponde a la corriente que pasa entre los dos electrodos de trabajo, mientras que el ruido de potencial es la diferencia de potencial entre los dos electrodos de trabajo y el electrodo de referencia empleado.

En la figura 13 se muestra un esquema de este dispositivo de medida de ruido electroquímico acoplado a un ensayo de desgaste por deslizamiento.

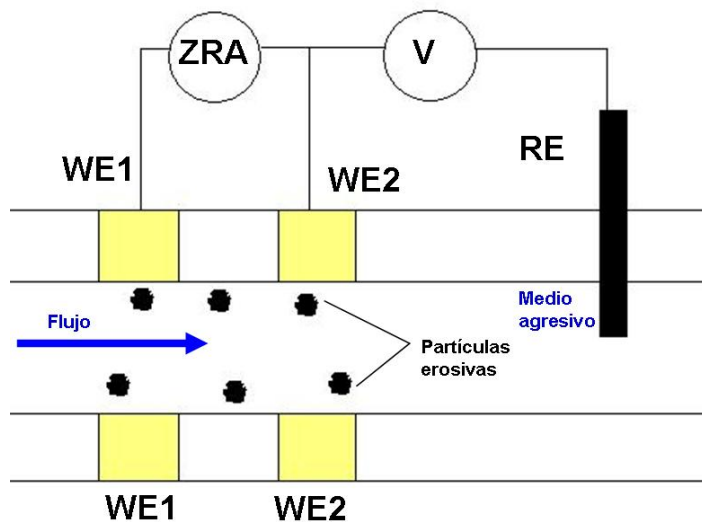


**Figura 13.** Esquema de dispositivo para el registro de ruido electroquímico en potencial y corriente usando dos electrodos nominalmente idénticos.

Al conectar los dos electrodos de trabajo mediante el ZRA, se puede medir la corriente que lo atraviesa como resultado de las variaciones naturales de potencial de cada uno de ellos. A las variaciones locales de potencial de cada uno de los electrodos de trabajo, le corresponden pequeñas variaciones del potencial mixto del sistema. Por esta razón, han de ser nominalmente idénticos y con la misma preparación superficial, ya que, si uno de ellos fuera de un material más noble que el otro, se establecería un par galvánico entre ambos, acelerando la oxidación electroquímica del electrodo más activo [73].

Sin embargo, en los ensayos de tribocorrosión esta condición sólo se cumple hasta antes de iniciar el ensayo de desgaste por deslizamiento. A partir de entonces, los electrodos de trabajo dejan de ser idénticos, ya que, el metal sujeto a la acción mecánica del contracuerpo se encuentra en un estado activo, con respecto al otro electrodo, por los daños ocasionados en su película pasiva. Como consecuencia de la activación mecánica se establece un par galvánico entre el electrodo sujeto a deslizamiento (ánodo) y el electrodo que hace de cátodo como resultado de la relación entre las áreas anódicas y catódicas del sistema. En este sentido, Wu et al. [74] estudiaron este fenómeno en un proceso de fretting – corrosion para un acero inoxidable AISI 304 frente a corindón en una disolución de NaCl 0.5 M, obteniendo que el volumen total eliminado tras los ensayos de tribocorrosión usando dos electrodos nominalmente idénticos era un 20 % superior que el material desgastado en condiciones de potencial a circuito abierto, precisamente por el efecto de las áreas catódicas y anódicas que se ponen en juego durante el ensayo.

No obstante, este hecho no significa que esta configuración no pueda ser aplicada en otros ensayos de tribocorrosión. Wood et al. [75] emplearon dos electrodos nominalmente idénticos para la medida de ENM en ensayos de erosión – corrosión. En este caso, los dos electrodos se sometían a la vez al desgaste por impacto de las partículas causantes de la erosión, según el esquema de la figura 14. Puesto que los dos electrodos están sometidos al mismo flujo de partículas, la probabilidad de que impacten en uno u otro electrodo es idéntica, por lo que se pueden emplear dos electrodos nominalmente idénticos en este tipo de ensayos.



**Figura 14.** Esquema de una tubería en su sección transversal con dos anillos nominalmente idénticos WE1 y WE2.

En el caso que nos ocupa en la presente tesis (desgaste por deslizamiento en un medio agresivo) esta configuración no se debe emplear. Sin embargo, mediante una modificación del dispositivo anterior se puede resolver este problema, como comentaremos en el siguiente apartado.

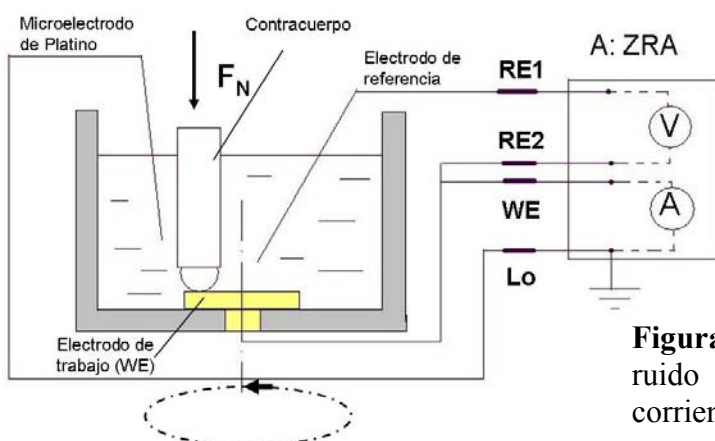
### Electrodos asimétricos

La mayoría de los estudios teóricos acerca del ruido electroquímico asumen que cuando se usan dos electrodos nominalmente idénticos conectados entre sí, estos presentan los mismos niveles de ruido en corriente. Sin embargo, los electrodos, aun siendo nominalmente idénticos inicialmente, pueden presentar diferentes características electroquímicas en un medio agresivo generándose una asimetría entre ambos [76,77].

Este fenómeno ha sido observado en electrodos pintados y en ensayos de corrosión localizada, donde uno de los electrodos se deteriora con mayor rapidez que el otro. También se pueden generar asimetrías por las características intrínsecas del experimento. Por ejemplo, en los ensayos de corrosión bajo tensión, donde uno solo de los electrodos es sometido al esfuerzo mecánico, siendo su degradación mucho más rápida que la del otro electrodo de trabajo.

Por estos motivos, algunos autores han empleado intencionadamente electrodos asimétricos para la medida de ruido electroquímico con el objetivo de estudiar los procesos electroquímicos que están teniendo lugar en sólo uno de los electrodos de trabajo [78-80].

La figura 15 muestra un esquema del empleo de electrodos asimétricos para la medida del ruido electroquímico en procesos combinados de corrosión – desgaste. La principal diferencia con respecto al esquema anterior es que se sustituye el electrodo de trabajo no sometido al esfuerzo mecánico por un microcátodo de platino que, mediante un diseño adecuado no polariza el electrodo de trabajo, y por tanto, no acelera el proceso de tribocorrosión del metal. De este modo, el ruido electroquímico registrado pertenece mayoritariamente al electrodo de trabajo sometido a deslizamiento. Por este motivo, en la presente tesis se emplea esta configuración para la medida del ruido electroquímico.



**Figura 15.** Dispositivo para el registro de ruido electroquímico en potencial y corriente usando electrodos asimétricos.

### Métodos de análisis del ruido electroquímico.

Los datos de corriente y potencial obtenidos de las medidas de ruido electroquímico se pueden analizar mediante diferentes métodos. Los métodos de análisis más empleados se describen brevemente a continuación:

#### **a) Inspección directa de registros experimentales de potencial y corriente.**

A partir de este método se puede obtener información cualitativa muy útil acerca de la velocidad del proceso estudiado y del tipo de mecanismo de corrosión sin necesidad de procesar matemáticamente los datos obtenidos experimentalmente (registro de I y E en función del tiempo).



En muchos sistemas, a partir del estudio de la forma de los tránsitos se puede distinguir entre procesos de corrosión uniforme, corrosión localizada y estado pasivo [81].

Generalmente, cuando se producen procesos de corrosión localizada aparecen tránsitos individuales de características que se diferencian de la línea base del ruido electroquímico por su tamaño y duración [82,83]. Por otro lado, los fenómenos de corrosión uniforme o los materiales en estado pasivo se caracterizan por no presentar tránsitos individuales.

**b) Análisis estadístico en el dominio temporal.**

Los parámetros estadísticos más ampliamente utilizados en el análisis del ruido electroquímico son la desviación estándar, valores medio, máximo y mínimo [84]. Estos parámetros constituyen una forma sencilla de tratamiento matemático de los datos obtenidos que pueden proporcionar información valiosa acerca de los procesos de corrosión.

Este método de análisis es especialmente útil cuando se aplica esta técnica en vigilancia industrial, debido a la gran cantidad de datos que se generan lo que dificulta la inspección directa de los registros experimentales.

**c) Análisis en el dominio de frecuencias.**

Este método de análisis conlleva la transformación de los datos registrados en el dominio temporal, al de frecuencias.

Generalmente, la transformación se realiza mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT, Fast Fourier Transform) y/o el Método de la Máxima Entropía (MEM, Maximum Entropy Method) [85,86]. A partir de los espectros obtenidos se puede extraer información relacionada con la cinética y los mecanismos de corrosión que tienen lugar.

**d) Análisis basado en la Transformada de Wavelets.**

La Transformada de Wavelets es una extensión de la Transformada de Fourier para el estudio de señales no estacionarias. Este método matemático aplicado al análisis del ruido electroquímico es muy reciente. A partir de su aplicación, se pueden distinguir distintos mecanismos de corrosión y realizar la caracterización automática de tránsitos [87,88].

**e) Análisis basado en la Teoría del Caos.**

Estos métodos tratan de obtener información sobre el mecanismo de corrosión a través del estudio del orden y su correlación con los datos de ruido electroquímico. La información obtenida es de tipo cualitativa. Por ejemplo, mediante el uso de esta técnica se ha determinado que la corrosión localizada es un proceso caótico, mientras que la corrosión uniforme es un proceso aleatorio [89].

De todos los métodos de análisis de las medidas de ruido electroquímico, en la presente tesis se han empleado únicamente los tres primeros.

## Referencias

- [1] J. Lawrence Katz. Orthopedic Applications. En *Biomaterials Science: an Introduction to Materials in Medicine*, 1996, páginas 335-345. ISBN:
- [2] A.H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* 23 (2002) 937–945.
- [3] M. Niinomi. Fatigue characteristics of metallic biomaterials. *International Journal of Fatigue* 29 (2007) 992–1000.
- [4] M. J. Mathias, K. Tabeshfar. Design and development of a new acetabular cup prosthesis. *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1428 – 1433.
- [5] S. Ge, S. Wang, X. Huang. Increasing the wear resistance of UHMWPE acetabular cups by adding natural biocompatible particles. *Wear* 267 (2009) 770–776.
- [6] K. S. Katti. Biomaterials in total joint replacement. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 39 (2004) 133-142.
- [7] M. T. Manley, K. Sutton. Bearings of the Future for Total Hip Arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty* 23 (2008) 47-50.
- [8] A. Wang, D.C. Sun, C. Stark, J.H. Dumbleton, Wear mechanisms of UHMWPE in total joint replacements, *Wear* 181-183 (1995) 241–249.
- [9] D. Xiong, S. Ge, Friction and wear properties of UHMWPE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic under different lubricating conditions, *Wear* 250 (2001) 242–245.
- [10] S. B. Goodman, E. Gómez Barrena, M. Takagi, Y. T. Kontinen. Biocompatibility of total joint replacements: A review. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 90 (2009) 603-618.
- [11] J. J. Jacobs, J. L. Gilbert, R. M. Urban. Current concepts review: corrosion of metal orthopaedic implants. *The Journal of Bone and Joint Surgery (American)* 80 (1998) 268-282.
- [12] Urban RM, Jacobs JJ, Gilbert JL, Galante JO. Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings. *The Journal of Bone and Joint Surgery (American)* 76 (1994) 1345 - 1359
- [13] J. H. Dumbleton, M. T. Manley. Metal-on-Metal Total Hip Replacement What does the literature say? *The Journal of Arthroplasty* 20 (2005) 174-188
- [14] C. Lhotka, T. Szekeres, I. Steffan, K. Zhuber, K. Zweymüller. Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements. *Journal of Orthopaedic Research* 21 (2003) 189-195
-

- [15] S. Lerouge, O. Huk, L'H. Yahia, J. Witvoet, L. Sedel. Ceramic-ceramic and metal-polyethylene total hip replacements: Comparison of pseudomembranes after loosening. *The Journal of Bone and Joint Surgery* 79-B (1997) 135-139.
- [16] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaco, E. Pires, B. Saramago. Wear of ceramic coated metal-on-metal bearings used for hip replacement. *Wear* 263 (2007) 1060–1065.
- [17] I.T. Pulliam, R.T. Trousdale. Fracture of a Ceramic Femoral Head after a Revision Operation. A Case Report. *The Journal of Bone and Joint Surgery* 79 (1997) 118-121.
- [18] M. Azzi, M. Paquette, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu. Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. *Wear* 267 (2009) 860–866.
- [19] J. Lutz, S. Mändl. Reduced tribocorrosion of CoCr alloys in simulated body fluid after nitrogen insertion. *Surface and Coatings Technology* (2010), doi:10.1016/j.surfcoat.2010.01.048.
- [20] X. Liu, P. K. Chu, C. Dinga. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49–121.
- [21] Donald M. Mattox. *Handbook of Physical Vapour Deposition (PVD) Processing*, 1998. ISBN: 08-1551-4220.
- [22] S. Cho, S. Lewis, V. Prabhu, I. Fuke. Intelligent automation of electron beam physical vapour deposition. *Surface Engineering* 21 (2005) 17-26.
- [23] Chr. Metzner, K. Goedicke, G. Hoetzsch, B. Scheffel, J.-P. Heinss. Electron beam-PVD for enhanced surface properties on metallic strips and sheets. *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 160-170.
- [24] R.J. Rodríguez, J.A. García, A. Medrano, M. Rico, R. Sánchez, R. Martínez, C. Labrugère, M. Lahayeb, A. Guelle. Tribological behaviour of hard coatings deposited by arc-evaporation PVD. *Vacuum* 67 (2002) 559–566
- [25] P.J. Kelly, R.D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum* 56 (2000) 159}172
- [26] Ana Bélen Cristóbal López. Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD: desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [27] E. Lugscheider, G. Krämer 1, C. Barimani, H. Zimmermann. PVD coatings on aluminium substrates. *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 497 502
- [28] B. Navinsek, P. Panjan, J. Krusic. Hard coatings on soft metallic substrates. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 809-815.
- [29] J.C.A. Batista, C. Godoy, A. Matthews. Impact testing of duplex and non-duplex (Ti,Al)N and Cr–N PVD coatings. *Surface and Coatings Technology* 163 –164 (2003) 353–361.
-

- [30] B. Larisch, U. Brusky, H. J. Spies. Plasma nitriding of stainless steel at low temperatures. *Surface and Coatings Technology* 116-119 (1999) 205-211.
- [31] J. Wang, J. Xiong, Q. Peng, H. Fan, Y. Wang, G. Li, B. Shen. Effects of DC plasma nitriding parameters on microstructure and properties of 304L stainless steel. *Materials Characterization* 60 (2009) 197-203.
- [32] A. Çelik, Ö. Bayrak, A. Alsaran, İ. Kaymaz, A.F. Yetim. Effects of plasma nitriding on mechanical and tribological properties of CoCrMo alloy. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2433–2438.
- [33] Z. L. Zhang, T. Bell. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided steel. *Surface Engineering* 1 (1985) 131-136.
- [34] H. Dong. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. *International Materials Reviews* 55 (2010) 65-98.
- [35] E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González-Santamaría, A. García-Luis, M. Brizuela, G.A. López, M. Flores Martínez. Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour. *Surface and Coatings Technology* 202 (2008) 2945-2954
- [36] J.L. Mo, M.H. Zhu. Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribology International* 42 (2009) 1758–1764
- [37] G.G. Fuentes, M.J. Díaz de Cerio, J.A. García, R. Martínez, R. Bueno, R.J. Rodríguez, M. Rico, F. Montalá, Yi Qin. Gradient CrCN cathodic arc PVD coatings. *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 670–674
- [38] C. Subramanian, K. N. Strafford, T. P. Wilks, L. P. Ward. On the design of coating systems: Metallurgical and other considerations. *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 385-397.
- [39] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar, J. Vlcek. High-temperature oxidation of TiN/CrN multilayers reactively sputtered at low temperatures. *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1497-1502
- [40] T. Bell, H. Dong, Y. Sun. Reliasing the potential of duplex surface engineering. *Tribology International* 31 (1998) 127-137.
- [41] A. de Frutos, M.A. Arenas, G.G. Fuentes, R.J. Rodríguez, R. Martínez, J.C. Avelar-Batista, J.J. de Damborenea. Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 204 (2010) 1623–1630.
- [42] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear* 256 (2004) 517–524.
-

- [43] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control. *Corrosion Science* 45 (2003) 625–640.
- [44] I.M. Hutchings. *Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials*. 1992. ISBN: 0-340-56184-x
- [45] S. Fouvry, V. Fridrici, C. Langlade, P. Kapsa, L. Vincent. Palliatives in fretting: A dynamical approach. *Tribology International* 39 (2006) 1005–1015.
- [46] A. Neville, C.Wang. Erosion–corrosion of engineering steels—Can it be managed by use of chemicals?. *Wear* 267 (2009) 2018–2026
- [47] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3913–3929.
- [48] Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor. *Engineering Tribology*, 2001. ISBN: 0-7506-7304-4.
- [49] S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear* 181-183 (1995) 476-484.
- [50] S. Mischler, P. Ponthiaux. A round robin on combined electrochemical and friction tests on alumina/stainless steel contacts in sulphuric acid. *Wear* 248 (2001) 211-225.
- [51] M.T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M.A. Wimmer. Significance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and current status. *Advances in Tribology* 2009 doi:10.1155/2009/250986.
- [52] R. J. K. Wood. Tribocorrosion of coatings: a review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (2007) 5502-5521.
- [53] S. Mischler. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. *Tribology International* 41 (2008) 573-583.
- [54] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams. Tribocorrosion in implants-assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. *Tribology International* 39 (2006) 1509–1517.
- [55] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 256 (2004) 459-468.
- [56] Neil G. Thompson, Joe H. Payer. *DC electrochemical test methods*. 1998 NACE International ISBN: 1-877914-63-0.
- [57] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Ellis Horwood ed. John Wiley and Sons, 1985, ISBN: 0-85312-875-8.
-

- [58] Enrique Otero Huerta, *Corrosión y Degradación de Materiales*, ed. Síntesis, ISBN: 84-7739-518-1.
- [59] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt. Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International* 32 (1999) 295–303.
- [60] Carmen Navas. *Recubrimientos de NiCrBSi resistentes a la corrosión y al desgaste*. Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2007.
- [61] R.C. Barik, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, K.S. Tan, K.R. Stokes. Erosion and erosion–corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel–aluminium bronze. *Wear* 259 (2005) 230–242.
- [62] D. Sun, J. A. Wharton, R. J. K. Wood. Abrasive size and concentration effects on the tribocorrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. *Tribology International* 42 (2009) 1595–1604.
- [63] F. Mansfeld, S. L. Jeanjaquet, M. W. Kendig. An electrochemical impedance spectroscopy study of reactions at the metal/coating interface. *Corrosion Science* 26 (1986) 735–742.
- [64] A. Conde, J.J. de Damborenea. Electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of enamel coatings. *Corrosion Science* 44 (2002) 1555–1567.
- [65] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour. *Corrosion Science* 45 (2003) 1257–1273.
- [66] G.J. Brugg, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275–295.
- [67] I. Milošev, T. Kosec, H.-H. Strehblow. XPS and EIS study of the passive film formed on orthopaedic Ti–6Al–7Nb alloy in Hank’s physiological solution. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3547–3558.
- [68] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 256 (2004) 459–468.
- [69] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam. Investigation of electrochemical processes by an electrochemical noise analysis. Theoretical and experimental aspects in potentiostatic regime. *Electrochimica Acta* 31 (1986) 1025–1039.
- [70] S. Turgoose, R.A. Cottis, *Electrochemical Impedance and Noise, Corrosion Testing Made Easy*, Ed. B.C. Syrett, NACE International. Houston, EE. UU, 1999, pp. 1–149.
- [71] J. M. Sánchez-Amaya, M. Bethancourt, L. González-Rovira, F. J. Botana. Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Revista de Metalurgia* 45 (2009) 143–156.
-

- [72] Y. Puget, K. Trethewey, R.J.K. Wood. Electrochemical noise analysis of polyurethane-coated steel subjected to erosion–corrosion. *Wear* 233–235 (1999) 552–567
- [73] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt. Tribocorrosion behavior of plasma nitrided Ti\_6Al\_4V alloy in neutral NaCl solution. *Surface and Coatings Technology* 145 Ž2001. 121\_131
- [74] Pei-Qiang Wu, J.-P. Celis. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion–wear in sliding contacts. *Wear* 256 (2004) 480–490.
- [75] R. J. K. Wood, J. A. Wharton, A. J. Speyer, K. S. Tan. Investigation of erosion-corrosion processes using electrochemical noise measurements. *Tribology International* 35 (2002) 631-641.
- [76] F. Mansfeld, C. Chen, C.C. Lee, H. Xiao. The effect of asymmetric electrodes on the analysis of electrochemical impedance and noise data. *Corrosion Science* 38 (1996) 497-513.
- [77] A. Bautista, F. Huet. Noise resistance applied to corrosion measurements: IV. Asymmetric coated electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1730-1736.
- [78] J. F. Chen, W. F. Bogaerts. Electrochemical Emission Spectroscopy for Monitoring Uniform and Localized Corrosion. *Corrosion* 52 (1996) 753-759.
- [79] R. A. Cottis. The significance of electrochemical noise measurements on asymmetric electrodes. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7585-7589.
- [80] K. Habib. Modified electrochemical emission spectroscopy (MEES) as NDT technique for detecting localized corrosion of copper alloys in seawater. *Desalination* 135 (2001) 111-119.
- [81] Javier Botana Pedemonte, Mariano Marcos Bárcena, Álvaro Aballe Villero. *Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis*. 2002. ISBN: 84-95687-33-X.
- [82] A. Conde, D. E. Williams. Crevice corrosion and pitting detection on 304 stainless steel using electrochemical noise. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 585-590.
- [83] J. L. Dawson. Electrochemical noise measurement: The definitive in-situ technique for corrosion applications?. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.
- [84] J.Y. Huang, Y.B. Qiu, X.P. Guo. Cluster and discriminant analysis of electrochemical noise statistical parameters. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 2218–2223.
- [85] L. Beaunier, J. Frydman, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam. Comparison of spectral analysis with fast fourier transform and maximum entropy method. Application to the role of molybdenum implantation on localized corrosion of type 304 stainless steel. *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.



[86] A. Conde, J. de Damborenea. Monitoring of vitreous enamel degradation by electrochemical noise. *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 212-217.

[87] Álvaro Aballe Villero. Avances en la evaluación de procesos corrosivos mediante ruido electroquímico. Aplicación de Wavelets. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz, Puerto Real, 2001.

[88] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos, J. M. Sánchez-Amaya. Use of wavelets to study electrochemical noise transients. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 2353-2361.

[89] A. Legat, V. Dolecek. Chaotic analysis of electrochemical noise measured on stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 1851-1858.



---

# Capítulo

# 2

## OBJETIVOS



Los recubrimientos obtenidos por la técnica de deposición física en fase vapor (PVD) presentan un alto interés tecnológico gracias a la excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Sin embargo, todavía falta información sobre los mecanismos básicos de degradación de los recubrimientos así obtenidos, máxime cuando estos trabajan en condiciones extremas de presión, temperatura, medios especialmente agresivos o combinaciones de estos. Un caso especialmente interesante lo constituye su empleo en aplicaciones biomédicas, donde a la agresividad del medio natural (fluidos sanguíneos) se unen las elevadas sollicitaciones mecánicas a las que se encuentran sometidos los materiales que operan en este medio. Prótesis, implantes, elementos de sujeción o, incluso herramientas quirúrgicas, se encuentran dentro de este grupo de materiales que deben presentar, junto a una elevada resistencia a la corrosión, una no menos elevada resistencia al desgaste.

Por esta razón, durante las últimas décadas, una parte importante de la investigación científica se ha focalizado en la obtención de **recubrimientos nanoestructurados y triborreactivos resistentes a la corrosión y al desgaste para su posible aplicación como biomateriales**.

El desarrollo de este tipo de recubrimientos **nanoestructurados** se ha abordado desde distintas perspectivas, siendo el PVD una de las más prometedoras. En este sentido, el trabajo aquí presentado se ha desarrollado dentro del marco de dos proyectos de investigación (**NANOTRIBOCORR, MAT -2005-07872-C02 y DUBIOP, Eureka 3499!**) cuyo objetivo básico era el de conseguir combinaciones de propiedades inalcanzables con los recubrimientos monocapa tradicionales. En dichos proyectos se planteaba el desarrollo de materiales que puedan ser empleados como sustitutos de los actualmente usados en cirugía protésica, en los que se trata de cambiar los modelos actuales de implantes articulados “metal/polímero” por implantes del tipo “metal/metal”. No obstante, los conocimientos derivados de estos desarrollos serían de aplicación en otras situaciones donde también confluya la necesidad de aunar resistencia a la corrosión con elevadas sollicitaciones mecánicas como engranajes, motores, etc. Por último, y con el objetivo de superar las limitaciones derivadas de los pequeños espesores conseguidos mediante la técnica de PVD se proponía, como importante novedad, el empleo de los denominados “tratamientos dúplex”; concretamente un proceso de nitruración iónica seguido de un recubrimiento de PVD.

Por tanto, el primer objetivo de esta tesis es el **estudio del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos obtenidos sobre acero inoxidable y una aleación de CoCrMo**, así como su comparación con las aleaciones de referencia, concretamente CoCrMo y

AISI 316L, empleadas habitualmente en este tipo de aplicaciones. Se propone el estudio completo de tres tipos de tratamientos: dúplex, nitruración y recubrimiento con CrN monocapa obtenido PVD.

En segundo lugar, y dado que los problemas de rechazo de prótesis quirúrgicas por problemas derivados tanto de corrosión como de tumoración causada por depósito de partículas, se trataría de evaluar el deterioro de superficies y recubrimientos en ensayos “in-vitro” por fenómenos combinados de desgaste y corrosión (**tribocorrosión**). Para ello, se pretende utilizar las técnicas electroquímicas más clásicas (medida del potencial a circuito abierto, curvas de polarización potenciodinámicas y ensayos potencioestáticos) junto con el **ruido electroquímico** con el objetivo de intentar correlacionar las fluctuaciones de potencial/corriente con el tipo de degradación sufrida por el material. Gracias al empleo de las primeras se pretende responder a la pregunta de si en la degradación de material predominan los fenómenos corrosivos a los puramente mecánicos (o viceversa). Con el empleo del ruido se quiere avanzar en un campo no desarrollado en la actualidad –y que se establece como una línea de futuro- sobre si el empleo de parámetros como la densidad de potencia espectral permite anticipar el tipo de desgaste que se está produciendo en el material.

---

# Capítulo

# 3

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL





### 3.1 SUBSTRATOS EMPLEADOS Y TRATAMIENTOS DE MODIFICACIÓN SUPERFICIAL

Los materiales objeto de estudio son muestras de acero inoxidable y de una aleación de base cobalto con tres tratamientos de modificación superficial diferentes: nitruración por plasma, recubrimiento de nitruro de cromo depositado mediante PVD y sistema dúplex (nitruración + CrN).

#### 3.1.1. Substratos empleados.

El acero empleado como sustrato es un inoxidable austenítico AISI 316, y la aleación base cobalto es de CoCrMo. Todas las muestras empleadas como sustratos se mecanizaron en forma de discos de 30 mm de diámetro y 5 mm de espesor en el caso de las de acero inoxidable AISI 316; y de 20 mm de diámetro y 3 mm de espesor para la aleación de CoCrMo.

Las tablas I y II recogen la composición química cuantitativa en % atómico del acero inoxidable AISI 316 y la aleación de CoCrMo, respectivamente.

**Tabla I.** Composición química del acero inoxidable AISI 316 obtenida mediante GDOES.

<b>AISI 316</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>N</b>	<b>Fe</b>
<b>% atom.</b>	<b>0.11</b>	<b>19.93</b>	<b>9.41</b>	<b>2.45</b>	<b>0.19</b>	<b>Bal.</b>

**Tabla II.** Composición química de la aleación de CoCrMo obtenida mediante GDOES.

<b>CoCrMo</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>N</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>Co</b>
<b>% atom.</b>	<b>0.99</b>	<b>30.97</b>	<b>3.46</b>	<b>0.25</b>	<b>0.76</b>	<b>0.27</b>	<b>Bal.</b>

Ambos materiales se emplean en aplicaciones biomédicas por su elevada resistencia frente a la corrosión. Este hecho radica principalmente en su alto contenido en cromo, que permite la formación espontánea de una película pasiva de óxidos/hidróxidos de cromo de unos pocos nanómetros de espesor.

La principal diferencia desde el punto de vista mecánico entre ambos materiales es su dureza superficial. Mientras que para el acero inoxidable AISI 316 es de 182 Vickers, para la aleación

de CoCrMo es de 380 Vickers. Esta diferencia de dureza se debe a la mayor cantidad de carbono presente en la aleación de CoCrMo con respecto al acero inoxidable AISI 316.

En este sentido, la figura 1 muestra una micrografía óptica de la microestructura de la aleación de CoCrMo en la que se distingue claramente la precipitación de carburos metálicos, tanto en las fronteras de grano, como en la matriz de CoCrMo, que contribuyen al endurecimiento superficial de la aleación.



**Figura 1.** Micrografía óptica de la aleación de CoCrMo. Preparación metalográfica realizada en una disolución de persulfato amónico a 5 V durante 10 segundos (x 1000 aumentos).

Es importante destacar que el acero inoxidable empleado como material de referencia para las medidas electroquímicas fue el AISI 316 L en vez del AISI 316. Este hecho es debido a que su uso como biomaterial está más extendido por su mayor resistencia frente a fenómenos de corrosión localizada con respecto al acero AISI 316.

### **3.1.2 Tratamientos de modificación superficial**

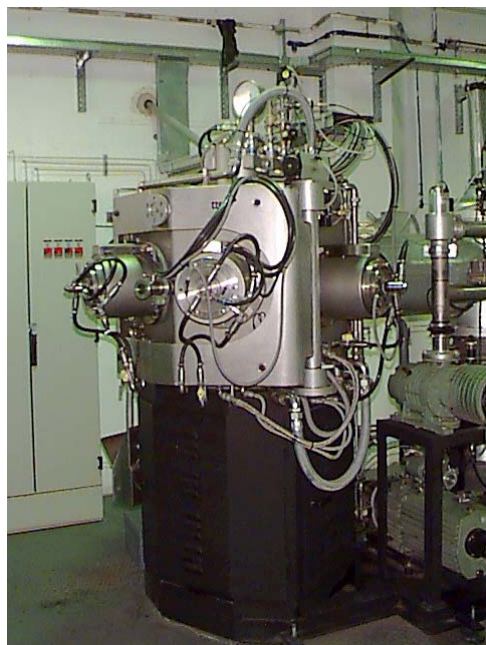
Sobre los sustratos mencionados anteriormente se realizaron los siguientes tratamientos de modificación superficial: nitruración por plasma, recubrimiento de nitruro de cromo mediante PVD y tratamiento dúplex.

Antes de realizar los tratamientos, se llevó a cabo una preparación superficial previa común a todos los sustratos.

En primer lugar, las superficies a tratar se sometieron a un proceso de desbastado y posterior pulido, obteniendo una rugosidad superficial media de 45 nm y 12 nm para el acero inoxidable AISI 316 y la aleación de CoCrMo, respectivamente. Posteriormente, se realizó una etapa de limpieza sumergiendo las piezas en una serie de baños de diferente composición, con el objetivo de eliminar la mayor parte de contaminantes presentes en la superficie y asegurar la buena adherencia de los recubrimientos depositados posteriormente. De esta manera, las piezas están preparadas para ser introducidas en la cámara de PVD e iniciar los diferentes tratamientos de modificación superficial.

### 3.1.2.1 Tratamientos sobre el acero inoxidable AISI 316

Los tratamientos de modificación superficial sobre el acero inoxidable AISI 316 fueron realizados por la empresa Tratamientos Térmicos Carreras (Grup TTC, España). Todos los procesos se llevaron a cabo en un equipo industrial de PVD, figura 2, mediante la técnica de arco eléctrico.



**Figura 2.** Vista general del equipo industrial de PVD por arco eléctrico empleado para realizar los tratamientos de modificación superficial sobre el acero inoxidable AISI 316.

#### 3.1.2.1.1 Nitruración por plasma

Una vez introducidas las muestras a tratar en el reactor de PVD se realiza la etapa final de limpieza de la superficie mediante el bombardeo del plasma generado sobre la superficie de las

muestras. Para ello, se introduce una mezcla de gases inertes de argón e hidrógeno en el reactor. En esta etapa, se somete al cátodo a una intensidad de 100 A/cátodo y al sustrato a una polarización catódica de -1000 V. La presión en la cámara era de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar y el proceso se realizó durante 20 minutos a 570 °C.

Seguidamente, se comienza la nitruración por plasma. Para ello, se corta el flujo de hidrógeno y se introduce el gas reactivo, nitrógeno. Para generar el plasma de nitrógeno, en el cátodo del sistema se emplea una intensidad de 80 A/cátodo y el sustrato se polariza catódicamente a -800 V. El tratamiento se realizó durante 90 minutos a una presión de  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar y a una temperatura de aproximadamente 500 °C.

#### **3.1.2.1.2 Recubrimiento CrN**

En primer lugar, se llevo a cabo la limpieza catódica introduciendo argón a una presión de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar, con un cátodo a una intensidad de 100 A/cátodo y una polarización catódica del sustrato de -1000 V durante 15 minutos a 500 °C. Seguidamente, para generar el recubrimiento de CrN se introduce el gas reactivo (nitrógeno) a una presión de  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar. Durante esta etapa el equipo consta de 2 cátodos de cromo puro trabajando a una intensidad de 80 A/cátodo y el sustrato se polariza catódicamente a -250 V. El tiempo de deposición fue de 30 minutos y la temperatura de 450 °C.

#### **3.1.2.1.3 Tratamiento dúplex**

El tratamiento dúplex se realizó en la misma cámara de PVD sin interrumpir el ciclo de vacío durante todo el tratamiento, lo que hace que sea muy atractivo desde el punto de vista industrial. El proceso de limpieza catódica y el de nitruración se realizó exactamente igual que lo descrito anteriormente en el apartado 3.2.1.1. Seguidamente, se realizó la deposición del recubrimiento de nitruro de cromo usando las mismas condiciones mencionadas en el apartado 3.2.1.2.

#### **3.1.2.2 Tratamientos sobre la aleación de CoCrMo**

Los tratamientos de modificación superficial sobre la aleación de CoCrMo se realizaron en la empresa Tecvad Ltd. (Cambridge, Reino Unido). Todos los tratamientos se realizaron en un equipo industrial de PVD, figura 3, mediante la técnica de evaporación por haz de electrones.



**Figura 3.** Vista del interior del reactor de PVD empleado para realizar los tratamientos de modificación superficial sobre la aleación de CoCrMo.

### 3.1.2.2.1 Nitruración por plasma

Previo al tratamiento de nitruración iónica se llevó a cabo una limpieza por plasma de los substratos de CoCrMo en el interior de la cámara usando un gas inerte. Una vez terminado el proceso de limpieza, se introduce un flujo de nitrógeno en la cámara de PVD para generar el plasma reactivo del proceso de nitruración. Las condiciones experimentales, temperatura, flujo de gases, presión, tiempo de tratamiento, etc..., fueron optimizadas por la empresa Tecvac Ltd., responsable del tratamiento de nitruración.

### 3.1.2.2.2 Recubrimiento de CrN

Después de la etapa de limpieza por plasma del substrato de CoCrMo en el interior de la cámara, se introduce un flujo de nitrógeno de aproximadamente el 30 % y se hace incidir un haz de electrones sobre un crisol de cromo para evaporar el material y promover la reacción para formar el nitruro de cromo. Durante la etapa de formación del recubrimiento de CrN, la temperatura del substrato se mantiene entre 330-470 °C, y las condiciones de deposición, flujo de gases, presión, tiempos de tratamiento, etc..., fueron optimizadas por la empresa Tecvac Ltd.

### 3.1.2.2.3 Tratamiento dúplex

El tratamiento dúplex realizado sobre la aleación de CoCrMo es una combinación de los dos procesos anteriores. En primer lugar, se realiza una limpieza por plasma de argón sobre la pieza a tratar en el interior de la cámara. Posteriormente, se realiza el proceso de nitruración por plasma descrito en el apartado 3.1.2.2.1, y finalmente, se deposita el recubrimiento de CrN del apartado 3.1.2.2.2.

## 3.2 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

### 3.2.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM), espectroscopía con lámpara de descarga luminiscente (GDOES) y difracción de rayos X.

Para el estudio de la sección transversal de los tratamientos de modificación superficial, se cortaron las muestras con un disco de diamante. Posteriormente, se embutieron en baquelita y se desbastaron con papel de carburo de silicio de tamaño de grano 600 y 1200, puliendo finalmente con pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y 1  $\mu\text{m}$ . Con el objetivo de revelar en detalle la microestructura del material base y poder diferenciar claramente el recubrimiento del sustrato, se procedió al ataque mediante un reactivo químico compuesto de: 15 ml de HCl, 65 ml HNO<sub>3</sub> y 20 ml de MeOH para el acero inoxidable AISI 316; y de persulfato amónico electrolítico para la aleación de CoCrMo.

Una vez hecha la preparación metalográfica, se realizó el análisis microestructural mediante microscopía electrónica de barrido empleando un microscopio de emisión de campo (FEG-SEM) JEOL 6500F equipado con un cañón de electrones ZrO<sub>2</sub>/W Schottky, y con un sistema de microanálisis de dispersión de energía (EDS) capaz de detectar los elementos presentes en cada uno de los materiales en cantidades superiores al 10 % en masa en 10 segundos, y en cantidades inferiores al 0,5 % en masa en 100 segundos.

El perfil composicional en profundidad de los diferentes materiales se analizó mediante espectroscopía con lámpara de descarga luminiscente (GDOES).

Las fases cristalinas formadas tras los distintos tratamientos de modificación superficial se estudiaron mediante difracción de rayos X. Para ello, se utilizó un difractómetro Bruker modelo AXS D8 Discover. En este equipo, el tubo de rayos X está equipado con un espejo óptico Goebel con el que se consigue un haz paralelo y monocromático de rayos X. La radiación utilizada fue la del cobalto K <sub>$\alpha$</sub>  ( $\lambda=0.178897$  nm). Los difractogramas se obtuvieron utilizando dos geometrías diferentes, Bragg-Brentano y ángulo rasante. La elección de una u otra geometría depende del

espesor obtenido tras los diferentes tratamientos de modificación superficial realizados, empleándose la geometría Bragg-Brentano para el acero nitrurado y la incidencia con ángulo rasante para los restantes tratamientos. La asignación de los picos experimentales a las posibles fases cristalinas que se pueden formar en cada una de las muestras se ha realizado usando las fichas establecidas por el Joint Committee on Powder Diffraction Studies (JCPDS).

La dureza de las diferentes muestras se obtuvo con un micro-indentador Vickers. Los ensayos se realizaron con una carga de 10 gramos en la sección transversal de los tratamientos de nitruración y sobre la superficie de los tratamientos dúplex y los recubrimientos de CrN.

La rugosidad superficial se midió usando un microscopio confocal Sensofar PL $\mu$  2300. Se realizaron 8 medidas en cada muestra. La rugosidad media,  $R_a$ , se calculó aplicando un filtro gaussiano a los perfiles medidos según el estándar DIN 4768 en cada una de las medidas tomadas. El valor definitivo de  $R_a$  fue el resultante del cálculo de la media aritmética de las 8 medidas realizadas.

### **3.2.2 Ensayos electroquímicos**

Las medidas electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato Gamry referente 600 y una celda convencional de 3 electrodos. En este montaje, el electrodo de trabajo era el recubrimiento o la aleación objeto de estudio, como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (KCl saturado) y como contraelectrodo un hilo de platino de área lo suficientemente grande para asegurar una distribución homogénea de la corriente en el electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo se enmascaró con una cinta especial anti-resquicio de manera que el área total expuesta al electrolito fue de 0.28 cm<sup>2</sup>.

Los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo en la disolución conocida como PBS (del inglés, Phosphate Buffered Saline), compuesta por 8.77 g/l de NaCl, 1.36 g/l de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y 1.28 g/l de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Se trata de una disolución fisiológica estándar que presenta un contenido iónico de cloruros y fosfatos similar al de la sangre o el suero humano. Por ello, esta disolución es ampliamente utilizada entre la comunidad científica y médica como una de las disoluciones de referencia para realizar experimentos bajo condiciones fisiológicas simuladas. Además, el pH se ajustó a un valor comprendido entre 7.2 – 7.4 mediante la adición de NaOH diluido. Todos los ensayos se realizaron a una temperatura de 37 °C.

En la figura 4.a se muestra la configuración comúnmente empleada cuando se realizan medidas electroquímicas a temperatura ambiente. En la presente tesis, la celda electroquímica se introdujo en un baño termostatzado con el objetivo de mantener la disolución de PBS a una temperatura constante de 37 °C, figura 4.b.



**Figura 4.** Montaje experimental empleado para los ensayos electroquímicos. a) dispositivo común para realizar los ensayos a temperatura ambiente, b) dispositivo empleado en la presente tesis.

### 3.2.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas

Antes de comenzar las curvas de polarización se ha dejado estabilizar el potencial a circuito abierto (OCP) del sistema durante 1200 segundos. El barrido de potenciales se inició a -0.3 V con respecto al OCP medido, aumentando el potencial en sentido anódico a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s, hasta que la densidad de corriente alcanzó un valor límite arbitrario fijado en 0.25 mA/cm<sup>2</sup>. Una vez alcanzado dicho valor se inició el ciclo reverso.

### 3.2.2.2 Medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Los ensayos de impedancia se realizaron aplicando una señal sinusoidal de 5 mV de amplitud (3.54 mV · rms) en un rango de frecuencias de 100 kHz a 10 mHz y tomando un total de 10 puntos por década. Se tomaron medidas a diferentes tiempos de inmersión hasta un tiempo total de 3 semanas.



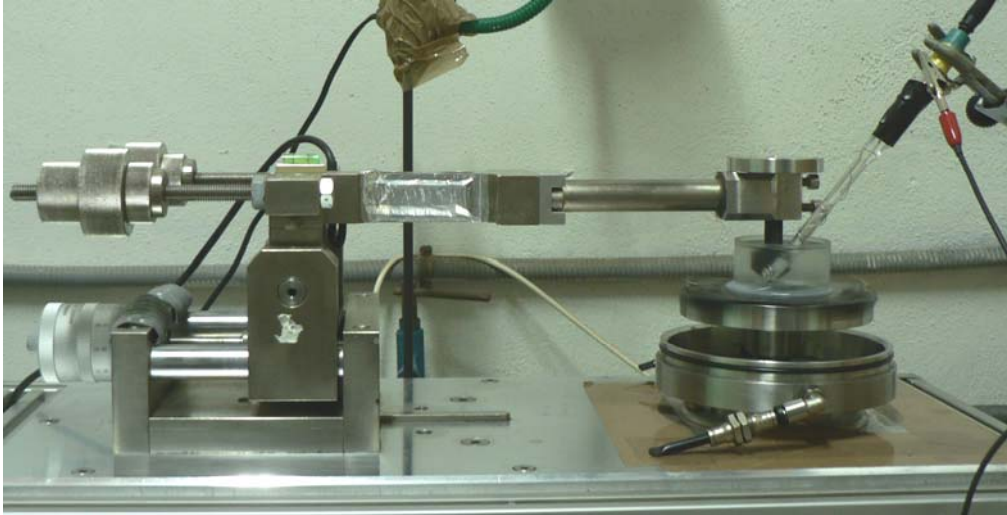
Los datos experimentales obtenidos se pueden modelar mediante circuitos equivalentes, los cuales representan las características físicas y eléctricas del material en la disolución. Ese hecho permite simular y conocer los procesos que están ocurriendo y establecer el mecanismo de degradación de los materiales empleados. En este trabajo, las simulaciones se han realizado mediante el software EQUIVCRT (B. A. Boukamp, University of Twente) que utiliza un ajuste no lineal por mínimos cuadrados. Con este software, una vez cargados los datos experimentales, se propone un circuito equivalente cuyos elementos pueden ser resistencias, capacidades, inductancias estándares, elementos de difusión y elementos de fase constante –CPE-. Se asigna un valor inicial a cada parámetro del circuito y se procede al ajuste de los datos experimentales hasta que logra un ajuste satisfactorio ( $\chi^2 < 10^{-3}$ ).

### **3.2.3 Caracterización del comportamiento frente a la tribocorrosión**

Los ensayos de tribocorrosion se realizaron mediante el uso combinado de la técnica de desgaste por deslizamiento con diferentes técnicas electroquímicas.

#### **3.2.3.1 Configuración experimental para los ensayos de tribocorrosión**

En los ensayos de desgaste se utilizó un tribómetro Microtest como el que se muestra en la figura 5. El tribómetro consta de un plato giratorio donde se coloca la muestra objeto de estudio, un brazo donde se soporta el contracuerpo que permanece fijo, un selector del radio de giro y contrapesos para establecer la carga cero del brazo del tribómetro. Este dispositivo permite realizar ensayos de desgaste por deslizamiento unidireccional empleando una geometría de contacto de bola sobre disco.



**Figura 5.** Montaje experimental empleado en los ensayos de tribocorrosión.

### 3.2.3.1.1 Materiales de ensayo

A continuación se detallan los distintos materiales que constituyen el par tribológico durante los ensayos de tribocorrosión.

**Disco o probeta de ensayo:** Son los materiales cuyo comportamiento frente a la tribocorrosión se pretende evaluar:

- Acero inoxidable AISI 316 L
- Aleación de CoCrMo
- Acero inoxidable AISI 316 nitrurado
- Recubrimiento de CrN sobre AISI 316
- Tratamiento dúplex sobre AISI 316

**Bola o contracuerpo:** En todos los ensayos se ha utilizado una bola cerámica de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corindón) como contracuerpo. Sus principales características desde el punto de vista del desgaste son:

- Diámetro: 3 mm
- Rugosidad superficial:  $< 0.02 \mu\text{m}$
- Dureza: 1500 – 1650 HV

Además, la bola de alúmina tiene propiedades aislantes y es muy inerte químicamente, características esenciales para no interferir en las señales electroquímicas registradas durante los ensayos de tribocorrosión. Es importante mencionar que el portabolas está hecho de un material no conductor (teflón) para asegurar el aislamiento eléctrico del sistema.

### 3.2.3.1.2 Procedimiento de ensayo

Antes de iniciar los ensayos de tribocorrosión, los materiales empleados se sometieron a un proceso de limpieza con etanol en un baño de ultrasonidos durante cinco minutos y fueron secados posteriormente con aire frío. Seguidamente, se pegó la muestra sobre una placa de cobre con una pintura de plata conductora con el fin de conectar eléctricamente la muestra al contacto del electrodo de trabajo, que se encuentra sobre el plato giratorio del tribómetro.

Finalmente, se enmascara la placa de cobre y parte del electrodo de trabajo con una cinta aislante de manera que sólo quede expuesto al electrolito el área deseada, y se monta un tubo de metacrilato sobre la muestra para poder introducir el medio agresivo, figura 6.



**Figura 6.** Detalle del montaje experimental de la celda electroquímica en el ensayo de tribocorrosión.

Los parámetros de deslizamiento fueron los mismos para todos los ensayos:

- Carga normal aplicada: 2 N
- Frecuencia de contacto: 1 Hz
- Diámetro del surco de desgaste: 4 mm
- N° de ciclos deslizados: 10000
- Temperatura: 35 °C ± 1 °C
- Área total del electrodo de trabajo expuesta al electrolito: 0.5 cm<sup>2</sup>
- Medio: Disolución de PBS para todos los materiales. Adicionalmente, para el AISI 316 L se realizaron los ensayos en PBS + 10 g/l de BSA (del inglés, Bovine Serum Albumin).

La metodología experimental empleada para el análisis posterior de los surcos de desgaste fue exactamente la misma independiente de la técnica electroquímica empleada. En primer lugar, una vez finalizados los ensayos de tribocorrosión se saca la probeta del electrolito y se lava con agua destilada.

Posteriormente, las superficies de desgaste se analizan mediante microscopía electrónica de barrido (FEG-SEM), para determinar los mecanismos combinados de corrosión-desgaste por los que ocurre la eliminación del material.

Finalmente, el volumen desgastado tras los ensayos se midió a partir de las topografías de los surcos generados obtenidas utilizando un microscopio óptico confocal Sensofar Plμ 2300. Para ello, se determinó el volumen de 6 secciones diferentes del surco de desgaste, espaciadas a lo largo del surco. Se calculó la media de los valores obtenidos, y se extrapoló el resultado a la longitud total del surco.

### **3.2.3.2 Técnicas electroquímicas empleadas para el estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión**

Se realizaron medidas electroquímicas durante los ensayos de tribocorrosión. Para ello, se empleó un potenciostato Gamry reference 600.

### 3.2.3.2.1 Medidas de potencial a circuito abierto

Para las medidas de potencial a circuito abierto (OCP) se empleó una celda de dos electrodos compuesta por el electrodo de trabajo que es la muestra objeto de estudio que se coloca en el plato del tribómetro, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado), conectados por medio de un voltímetro (potenciostato Gamry referente 600) para medir la diferencia de potencial entre ellos.

Primero, se registró el OCP antes de iniciar el ensayo de tribocorrosión durante 1200 s, periodo suficiente para alcanzar un valor estable. Seguidamente, se inicia el deslizamiento bajo carga mecánica mientras se sigue registrando el OCP para estudiar como afecta el desgaste a su valor; y finalmente, al terminar el deslizamiento se retira la carga y se continúa registrando el valor del OCP hasta que vuelve a alcanzar un valor estable.

En este tipo de ensayos, no se perturba el sistema mediante la aplicación de señales externas, sino que se recogen las variaciones de potencial del electrodo de trabajo con respecto a un electrodo de referencia cuyo potencial es estable y conocido.

### 3.2.3.2.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

Durante los ensayos de tribocorrosión se realizaron curvas de polarización potenciodinámicas, tanto con la carga normal aplicada, como en ausencia de la misma. Para ello, se empleó una celda estándar de 3 electrodos como la descrita anteriormente. Tras un periodo inicial de 1200 segundos para estabilizar el potencial a circuito abierto, se inició la polarización desde un potencial de -1 V con respecto al electrodo de referencia, imponiendo un barrido de potencial en sentido anódico a una velocidad de barrido de 1 mV/s, hasta que la densidad de corriente alcanzó un valor límite arbitrario de 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Como se ha mencionado en el apartado 1.4.2.2.2, la velocidad de barrido impuesta en los ensayos de tribocorrosión (1 mV/s) es muy superior a la que se suele emplear en condiciones estáticas (0.16 mV/s). Este hecho es debido a que para materiales en estado pasivo se suelen hacer curvas de polarización con barridos de potencial muy amplios, y por tanto, de muy larga

duración. Por este motivo, si se empleara una velocidad de barrido muy lenta en las curvas de polarización de los ensayos de tribocorrosión, el efecto del desgaste sobre la superficie sería muy acusado ya que cuando se alcanzasen los potenciales anódicos de la curva se habrían deslizado gran cantidad de ciclos desde el inicio del ensayo potenciodinámico.

### **3.2.3.2.3 Ensayos bajo control potencioestático**

Estos ensayos se basan en imponer un potencial constante durante el ensayo de tribocorrosión con el objetivo de establecer unas condiciones electroquímicas bien definidas. En la presente tesis se han realizado ensayos a potencial anódico en la región pasiva y ensayos a un potencial catódico en los cuales el proceso de disolución del metal es despreciable.

#### **3.2.3.2.3.1 Control anódico**

Se realizaron ensayos de tribocorrosión en la región anódico-pasiva a un potencial constante de +0.145 V vs Ag/AgCl. A este potencial, toda la superficie del material expuesta a la disolución se comporta como un ánodo, y por tanto, la corriente debida a las reacciones catódicas es despreciable, ver apartado 1.4.2.2.3.1. Transcurridos 20 minutos desde la aplicación del potencial, se inició el deslizamiento, manteniendo dicho potencial constante hasta el final del ensayo.

De esta manera, la corriente anódica registrada durante el ensayo se puede integrar e introducir en la ley de Faraday para calcular la pérdida volumétrica equivalente de material debida a procesos electroquímicos ( $V_{chim}$ ), de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$V_{chim} = QM / nF\rho$$

Donde Q es la carga eléctrica obtenida de la integración de la corriente anódica registrada durante el tiempo que dura el experimento; M es el peso atómico del material; n es el Número de electrones involucrados en la reacción de oxidación del metal; F es la constante de Faraday; y  $\rho$  es la densidad del material.

### 3.2.3.2.3.2 Control catódico

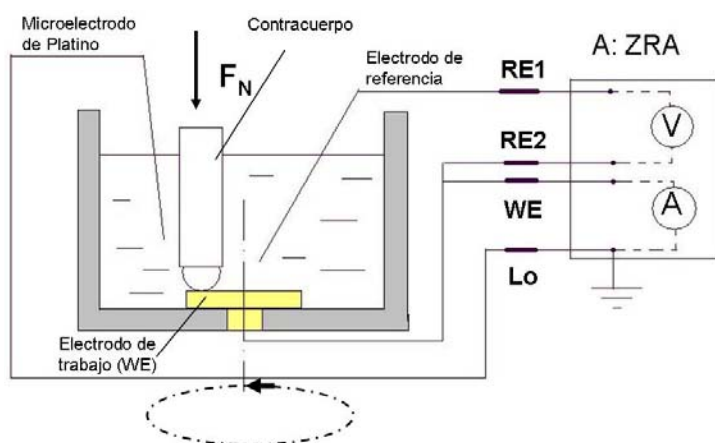
Se realizaron ensayos de corrosión-desgaste bajo condiciones de polarización catódica para inhibir el proceso de corrosión electroquímica de los materiales evaluados durante los ensayos de tribocorrosión.

En este caso, el potencial catódico fue de  $-0.955\text{ V vs AgAgCl}$ . Antes de comenzar el deslizamiento, se aplica este potencial durante 20 minutos, manteniéndose constante hasta el final del deslizamiento.

El volumen desgastado tras este tipo de ensayos pertenece a la pérdida de material debido únicamente al factor “mecánico puro”,  $W$ .

### 3.2.3.2.4 Medida y análisis del ruido electroquímico

La figura 7 muestra un esquema del dispositivo experimental empleado para las medidas de ruido electroquímico durante los ensayos de tribocorrosión.



**Figura 7.** Esquema del dispositivo experimental empleado para las medidas de ruido electroquímico.

Esta configuración se basa en el empleo de electrodos asimétricos (ver apartado 1.4.2.2.5). Para ello, se acopló el electrodo de trabajo (material objeto de estudio) a un microelectrodo de platino mediante un ZRA, que permite medir variaciones de potencial y corriente con una resolución de  $10\ \mu\text{V}$  y  $100\ \text{pA}$ , respectivamente. El microcátodo es un hilo de platino de  $0.45\ \text{mm}$  de longitud y  $0.25\ \text{mm}$  de diámetro, y permite medir la corriente galvánica que fluye entre los dos electrodos

durante el ensayo de tribocorrosión. Las fluctuaciones del potencial del par acoplado se registraron mediante un electrodo de referencia de Ag/AgCl (KCl saturado).

La frecuencia de muestreo de los datos de potencial y corriente fue de 10 Hz. Previo al deslizamiento, se sumerge la muestra durante 20 minutos en la disolución de PBS. Una vez finalizado el ensayo de desgaste, se retira la carga normal y el contracuerpo del electrodo de trabajo y se siguen registrando las fluctuaciones de potencial y corriente hasta que alcanzan un valor aproximadamente estable.

El análisis de los registros de ruido electroquímico se realizó mediante tres métodos diferentes: observación directa de los transitorios de potencial y de corriente, análisis estadístico de los datos registrados y análisis en el dominio de frecuencias. Para ello, se tomaron cuatro bloques diferentes de 4096 datos, que a la frecuencia de adquisición de datos corresponden a periodos de 409.6 segundos. El primero de ellos corresponde a los instantes iniciales del deslizamiento (fase de rodadura), y los tres siguientes fueron escogidos aleatoriamente a diferentes tiempos según avanzaba el ensayo de desgaste.

El primer tipo de análisis consistió en la observación directa de los registros de potencial y corriente en el dominio del tiempo, ya que, generalmente, atendiendo a la forma y amplitud de los transitorios registrados se puede distinguir entre diferentes procesos de corrosión.

Seguidamente, se realizó un análisis estadístico en el dominio temporal de las señales registradas. Se trata de métodos cuantitativos que también permiten, en determinados casos, la identificación del tipo de corrosión y la cinética del proceso. En la presente tesis se ha calculado la media aritmética y la desviación estándar de los registros de potencial y corriente en el dominio del tiempo.

Finalmente, se ha llevado a cabo el análisis los datos en el dominio de frecuencias. Este método se basa en el estudio de la densidad de potencia espectral (PSD). Antes de estimar la PSD, se corrigió la deriva lineal de los datos de potencial y corriente en el dominio del tiempo, substrayendo la línea base y ajustando los datos mediante un polinomio de orden 2. Seguidamente, se obtuvo la PSD mediante dos algoritmos matemáticos diferentes, la



Transformada Rápida de Fourier (FFT) y el Método de la Máxima Entropía (MEM). El análisis de los datos se dividió en tres zonas diferentes del espectro: zona de bajas frecuencias, zona de dependencia lineal de la PSD (frecuencias medias) y zonas de altas frecuencias (valor de la PSD en el límite de frecuencia cero).

### **3.2.4 Liberación de iones metálicos en ambientes fisiológicos simulados**

La liberación iones metálicos tóxicos tras la exposición a un ambiente fisiológico simulado se ha estudiado para tres materiales diferentes: acero inoxidable AISI 316 L, aleación de CoCrMo y un recubrimiento de CrN.

El medio empleado fue la disolución de PBS. Se ajustó el pH a un valor entre 7.2–7.4 y se mantuvo la temperatura constante durante los ensayos 37 °C. Los ensayos se realizaron para dos tiempos de inmersión diferentes, 24 horas y 168 horas.

Para obtener resultados fiables se debe evitar cualquier tipo de contaminación que pueda interferir en el análisis posterior de las disoluciones. Por ello, todo el material de laboratorio empleado se sometió a un proceso de limpieza durante 24 h en HNO<sub>3</sub> al 10 % para asegurar la eliminación de todos los posibles contaminantes metálicos.

Por otro lado, las muestras se sometieron a un proceso de limpieza previo por ultrasonidos en dos etapas, durante 6 minutos cada una de ellas en acetona e isopropanol. Posteriormente, fueron enjuagadas con agua destilada de ultra alta pureza (18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>) y secadas con nitrógeno.

El área de muestra expuesta en estos ensayos fue de 4.5 cm<sup>2</sup> para un volumen de disolución de 4.5 ml. De este modo, se mantiene una relación 1:1 entre el área expuesta y el volumen de disolución.

Las disoluciones resultantes se acidificaron con HNO<sub>3</sub> hasta alcanzar un valor de pH < 2, y se almacenaron en un refrigerador para evitar su degradación entre la finalización del ensayo y el análisis de las disoluciones.

Las concentraciones totales de iones metálicos liberados (Fe, Cr, Ni, Co y Mo) fueron obtenidas usando un equipo de absorción atómica equipado con cámara de grafito modelo Perkin Elmer AAnalyst 800. Los resultados fueron calculados a partir de la realización de tres medidas para cada una de las muestras y tiempos ensayados.

---

# Capítulo

# 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## 4.1

---

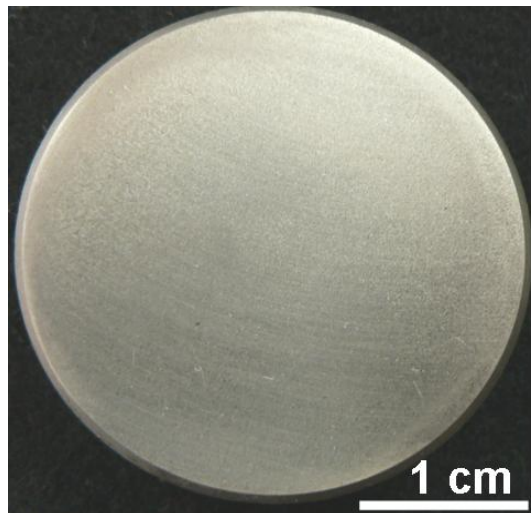
# Análisis microestructural de los tratamientos de modificación superficial

---

### 4.1.1 Tratamientos de modificación superficial sobre acero inoxidable AISI 316

#### 4.1.1.1 Nitruración por plasma

La figura 1 muestra el aspecto superficial del acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma.

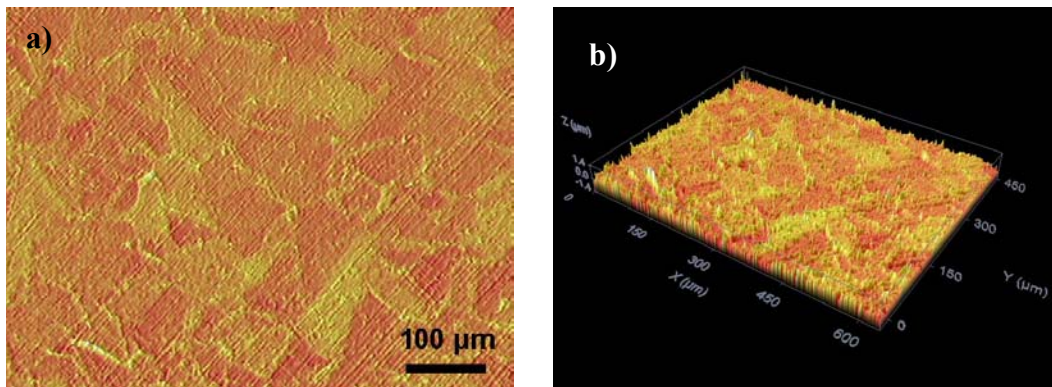


**Figura 1.** Acabado superficial del acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma.

La rugosidad media superficial,  $R_a$ , obtenida a partir de la imagen topográfica de la figura 2.a, es de aproximadamente 120 nm. La rugosidad del material nitrurado es más del doble de la del acero inoxidable AISI 316 de referencia, de alrededor de 45 nm. La morfología superficial generada tras el tratamiento de nitruración, figura 2.b, revela claramente la microestructura sin necesidad de utilizar ningún reactivo químico. Este fenómeno ha sido observado previamente por

---

diversos autores [1-3], que lo atribuyen, tanto al proceso de nitruración, como a la limpieza catódica con argón llevada a cabo antes de comenzar el tratamiento. De estos dos procesos, en la presente tesis, el aumento de la rugosidad superficial en el material nitrurado es consecuencia única del proceso de nitruración, ya que, como se detallará más adelante, el sputtering con argón no modifica la rugosidad superficial. En la figura 2.a se observan las fronteras de grano de la microestructura de la austenita. En la topografía, figura 2.b, se observa claramente que algunos granos presentan una altura superior con respecto a otros, motivo por el cual aumenta la rugosidad tras el tratamiento. Este fenómeno es consecuencia de la alta inserción de nitrógeno en la red de austenita, que provoca la aparición tensiones residuales de compresión, causando la deformación plástica del material [4].

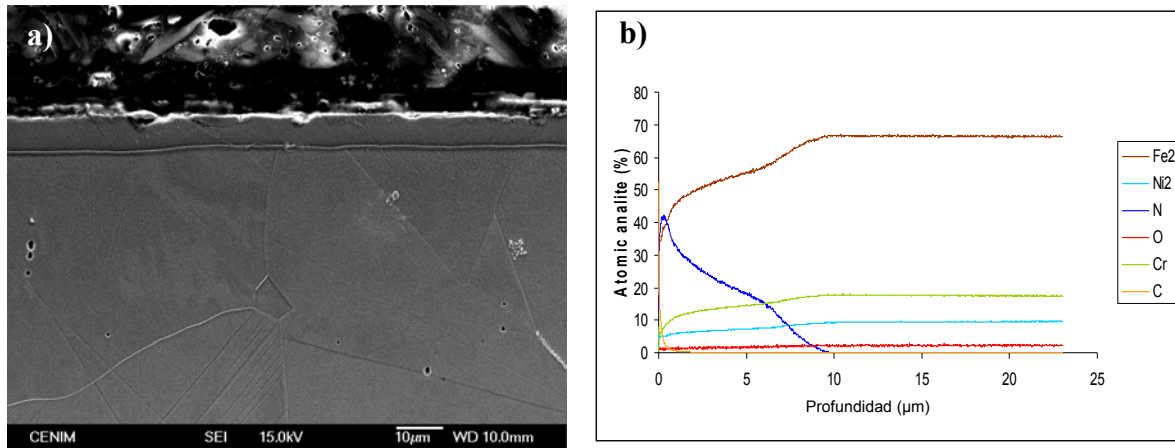


**Figura 2.** Acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma, a) topografía en tres dimensiones, b) imagen confocal en 2 dimensiones.

La figura 3.a muestra la micrografía electrónica de barrido del corte transversal del acero inoxidable AISI 316 nitrurado. Se observa la formación de una capa bien diferenciada del sustrato, de aproximadamente 7.5 μm de espesor. La dureza, medida en la sección transversal de la capa nitrurada, presenta un valor de 954 Vickers, lo que supone un incremento en un factor 5 con respecto al acero inoxidable AISI 316 de referencia.

El perfil composicional cuantitativo de la capa de nitruración se obtuvo mediante GDOES, figura 3.b. Se observa un gradiente en la concentración de nitrógeno, desde un contenido de aproximadamente el 35 at. % en la zona más superficial, hasta un 17 at. % en la zona más cercana al sustrato. Por otro lado, los perfiles de concentración del hierro, cromo y níquel, experimentan un aumento gradual de su concentración en at.%, desde la zona más superficial, hasta llegar al sustrato. Estos perfiles indican, que la capa generada es el resultado de un

proceso de difusión de nitrógeno en la red de austenita. Este hecho se confirma con la microestructura observada en la capa, figura 3.a, donde se aprecia claramente que conserva la estructura austenítica del sustrato, distinguiéndose como las fronteras de grano del mismo continúan a lo largo de la sección transversal del recubrimiento.



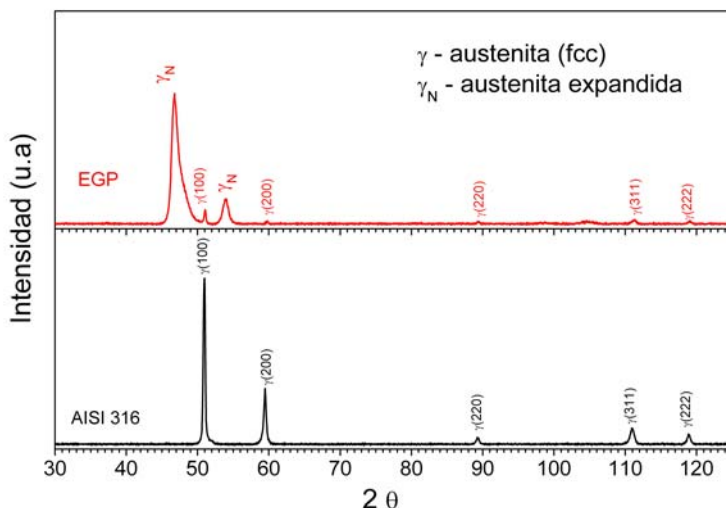
**Figura 3.** a) Micrografía electrónica de barrido de la sección transversal del acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma, b) perfil de composición obtenido mediante GDOES.

Como es conocido, la película pasiva que se forma en la superficie de los aceros inoxidables austeníticos dificulta el proceso de difusión de nitrógeno en la red de austenita [5]. Considerando esta dificultad y el corto tiempo de tratamiento empleado, 90 minutos, el espesor de capa obtenido tras el proceso de nitruración por plasma es relativamente elevado. En este sentido, existen numerosos trabajos de procesos similares sobre aceros inoxidables austeníticos en los cuales se consiguieron espesores análogos a los obtenidos en la presente tesis, pero para tiempos de tratamiento muy superiores, de aproximadamente 4 horas. Además, en estos trabajos fue necesario introducir hidrógeno en la mezcla de gases para facilitar la inserción de nitrógeno en la red de austenita [6]. Por tanto, la obtención de espesores similares para un tiempo de tratamiento menor, y sin incluir hidrógeno en la mezcla de gases, posiblemente está asociado al ligero incremento de la temperatura durante el proceso, hasta 480 – 500 °C, respecto a las temperaturas que convencionalmente se emplean en este tipo de tratamientos, menores de 420 °C. En este sentido, Borgioli et al. [7], estudiaron la influencia de la temperatura en el proceso de nitruración por plasma sobre AISI 316 L usando una mezcla de gases de 20 H<sub>2</sub> : 80 N<sub>2</sub>, y un tiempo de tratamiento constante de 5 horas. Estos autores observaron, que al incrementar la temperatura,

aumentaba considerablemente el espesor de la capa nitrurada, desde 4  $\mu\text{m}$  para una temperatura de 400  $^{\circ}\text{C}$ , a 47  $\mu\text{m}$  para una temperatura de 500  $^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, en el caso de los tratamientos realizados a altas temperaturas, entre 470  $^{\circ}\text{C}$  – 500  $^{\circ}\text{C}$ , obtuvieron la co-precipitación de una gran cantidad de nitruros de cromo, lo cual originaba la disminución del potencial de picadura con respecto al acero inoxidable sin tratar, debido al empobrecimiento del contenido en cromo en la matriz de austenita, lo que desestabiliza la película pasiva del acero inoxidable.

Así, y de acuerdo a la bibliografía, a la temperatura a la cual se ha llevado a cabo el proceso de nitruración por plasma en este trabajo, podría ocurrir la co-precipitación de nitruros de cromo. Lo cual, puede originar un efecto adverso en la resistencia frente a la corrosión. Este hecho haría, que a pesar de los altos valores de dureza obtenidos, el tratamiento no fuera válido para aplicaciones en las cuales se requiera una alta resistencia frente a la corrosión.

Para determinar si en la capa de nitruración ha ocurrido la precipitación de nitruros de cromo se han evaluado las capas mediante difracción de rayos X, figura 4. En el difractograma del acero inoxidable de referencia, se observan claramente los picos correspondientes a la fase cristalina de la austenita,  $\gamma\text{-Fe}$ , que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras. Los planos mayoritarios son el (111) y el (200). También se distinguen unos picos de menor intensidad que corresponden a los planos (311), (222) y (220).



**Figura 4.** Difractogramas de rayos X de (parte inferior): acero inoxidable AISI 316, y (parte superior) acero inoxidable AISI 316 nitrurado.

Por el contrario, el difractograma de rayos X del acero nitrurado, figura 4, revela la presencia de los picos asociados a la austenita, ( $\gamma\text{-Fe}$ ), con una intensidad muy baja, distinguiéndose únicamente el pico asociado al plano (100). Las señales más intensas del difractograma están



centradas en valores de  $2\theta$  de  $46.77^\circ$  y de  $53.97^\circ$ , y se caracterizan por presentar una anchura muy elevada. Este hecho puede indicar la coexistencia de varias fases cristalinas en la capa cuyas señales están solapadas en estas posiciones.

Según la bibliografía, generalmente se establece que cuando la nitruración se realiza a una temperatura superior a  $450^\circ\text{C}$  se forman principalmente nitruros de Cr y Fe, tales como, CrN, Cr<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>2</sub>N e incluso FeNiN [8-9]. Por el contrario, cuando la temperatura es menor de  $420^\circ\text{C}$ , se señala que mayoritariamente se forma la S-phase, también conocida como “austenita expandida”-  $\gamma_{\text{N}}$ - [10].

En el presente caso no se detectan los picos de difracción asociados a la presencia de nitruros de cromo de acuerdo a los valores referenciados en Joint Committee of Powder Diffraction Standard. Estas observaciones nos hacen pensar que los picos centrados en  $2\theta = 46.71^\circ$  y  $53.94^\circ$  están relacionados mayoritariamente con la formación de la S-phase.

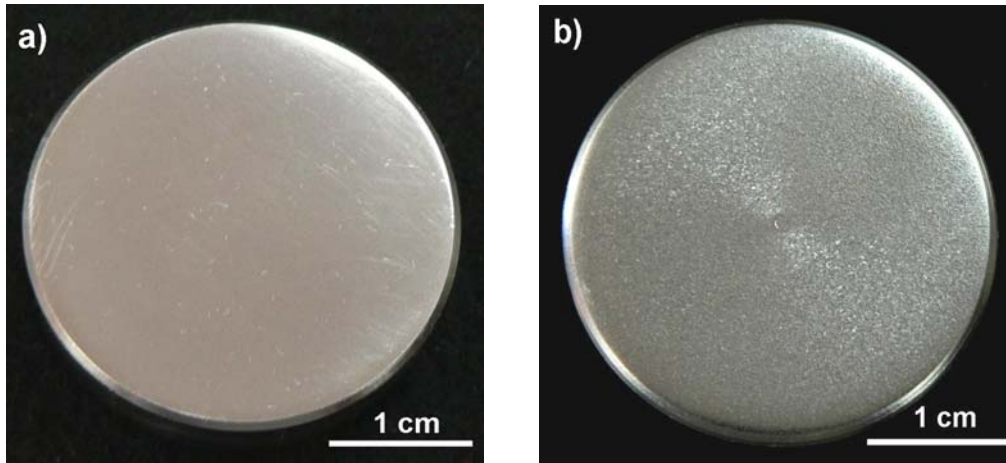
En este sentido, Dong ha publicado recientemente un trabajo de revisión acerca de la formación de la S-phase en aleaciones de Fe-Cr, Co-Cr y Ni-Cr [11], definiéndola como una fase metaestable, libre de precipitados y que se puede formar a bajas temperaturas al saturar con nitrógeno o carbono las posiciones intersticiales de la red cristalina cúbica centrada en las caras de la austenita. Ichii et al. [12] encontraron que los picos de difracción de la S-phase se desplazan hacia valores menores de  $2\theta$  con respecto a los picos de la austenita.

Sin embargo, la red cristalina de la S-phase ha generado mucha controversia en las dos últimas décadas. Inicialmente, se describió como una mezcla de nitruros con red cúbica centrada en las caras (fcc)  $\gamma'$ -[(Fe, Cr, Ni)<sub>4</sub>N] y austenita [13]. Posteriormente, Leyland et al. [14] denominaron a la S-phase como austenita expandida, definiéndola como una estructura cúbica centrada en las caras. Por otro lado, Marchev et al. [15] propusieron, que de manera análoga a la martensita en acero, la S-phase consistía en una red tetragonal centrada en el cuerpo. Más recientemente, Sun et al. [16] demostraron que los desplazamientos hacia valores menores de  $2\theta$  de los picos de difracción de la austenita expandida con respecto a los de la austenita eran similares a los encontrados en aceros inoxidables austeníticos con un alto grado de deformación plástica.

Este último hallazgo nos hace pensar que se trata de una red cúbica centrada en las caras con una gran distorsión debido a la alta inserción de nitrógeno en la red de austenita.

#### 4.1.1.2 Recubrimiento de CrN monocapa y tratamiento dúplex

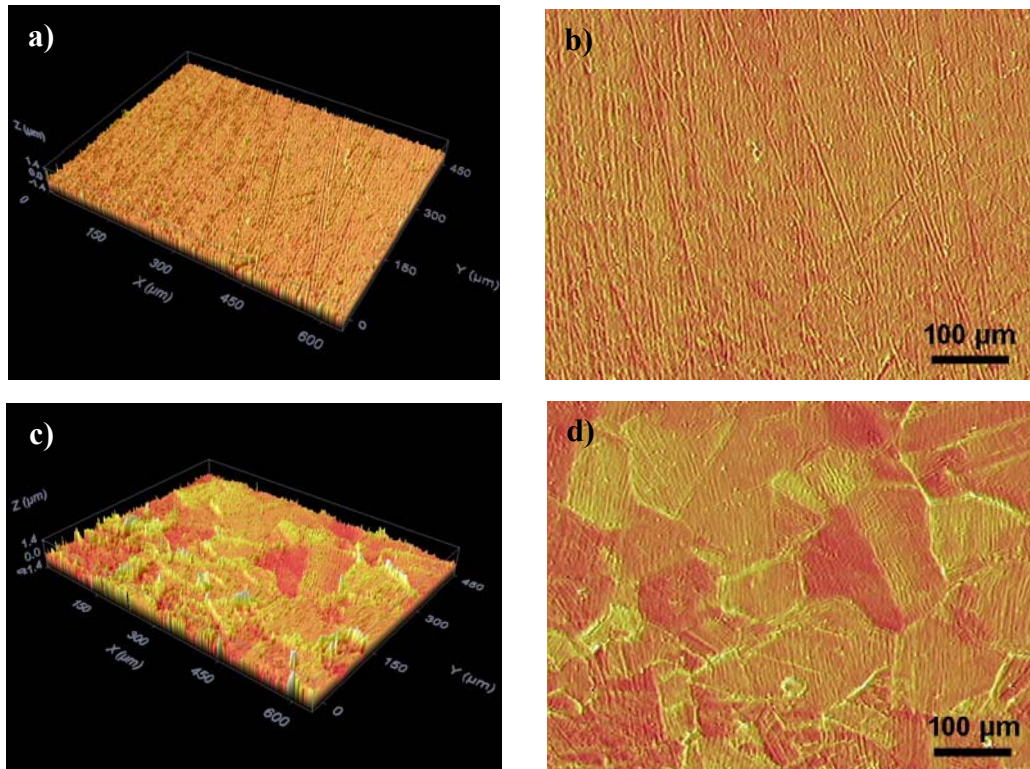
Las figuras 5.a y 5.b, muestran el aspecto superficial del acero inoxidable AISI 316 tras la deposición del recubrimiento de CrN monocapa y el tratamiento dúplex, respectivamente.



**Figura 5.** Aspecto superficial generado tras la modificación superficial del acero inoxidable AISI 316 a) recubrimiento de CrN, b) tratamiento dúplex.

La morfología superficial es muy diferente para cada caso. La rugosidad media del recubrimiento de CrN, calculada a partir de la topografía de la figura 6.a, presenta un valor de 50 nm, muy similar al del acero inoxidable AISI 316 de referencia. La reproducción de la morfología superficial es un fenómeno conocido en el crecimiento de capas delgadas obtenidas mediante deposición física en fase vapor (PVD) [17-19]. Además, este hecho corrobora que la limpieza catódica con sputtering de argón, realizada antes de generar el recubrimiento, no aumenta la rugosidad superficial, por lo que, en el caso de la nitruración por plasma, el aumento de  $R_a$  es debido únicamente a la alta cantidad de nitrógeno insertada en la matriz que deforma la red de austenita.

La rugosidad media superficial del tratamiento dúplex, calculada a partir de la imagen topográfica de la figura 6.c, es de aproximadamente 130 nm, valor prácticamente idéntico al obtenido tras el proceso de nitruración por plasma. De hecho, el recubrimiento de CrN depositado por PVD, reproduce la morfología superficial obtenida tras la nitruración, caracterizada por tener los límites de grano a diferentes alturas, figura 6.d, debido a la deformación plástica de la red de austenita durante el proceso de nitruración.



**Figura 6.** Topografías superficiales en dos y tres dimensiones obtenidas mediante microscopía confocal, a) y b) recubrimiento CrN sobre AISI 316, c) y d) tratamiento dúplex sobre AISI 316.

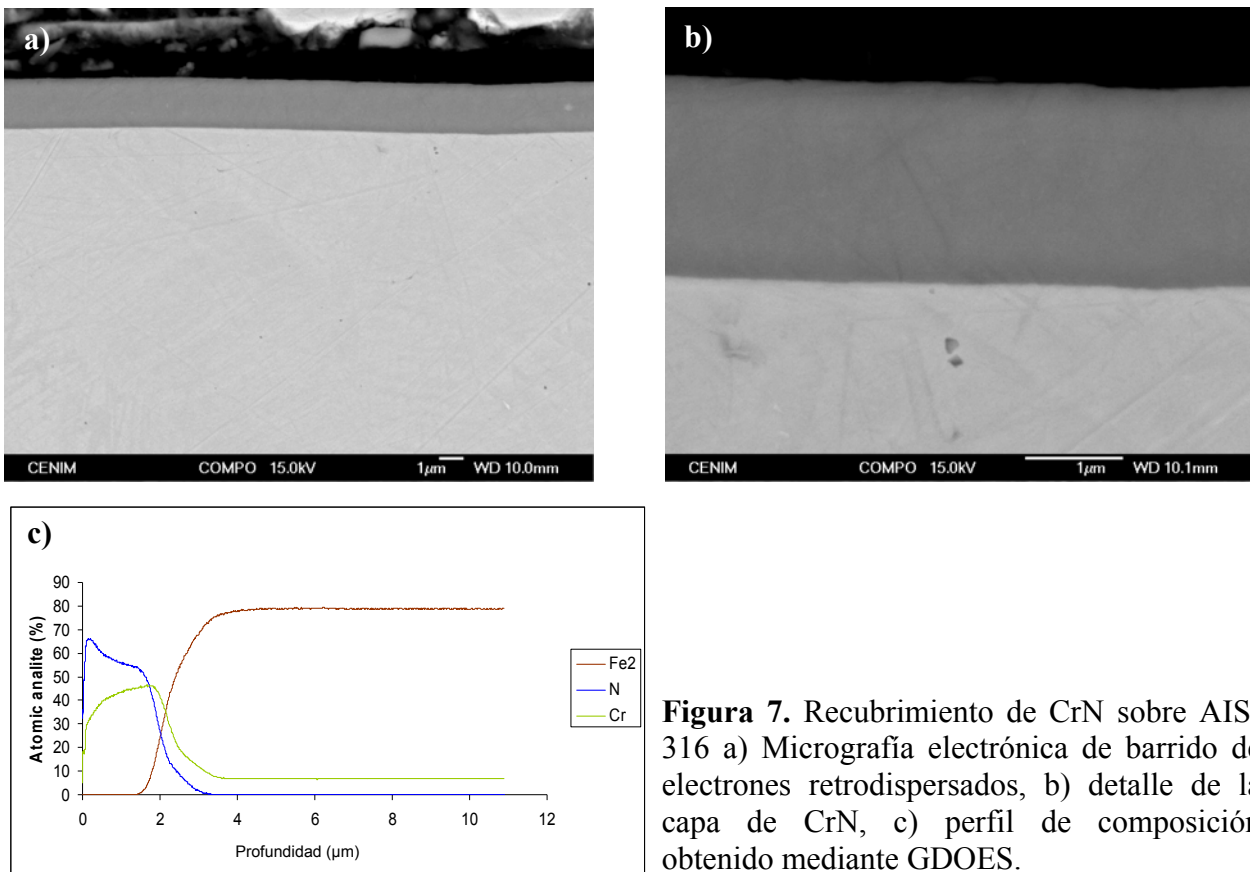
La figura 7.a muestra la sección transversal del recubrimiento de CrN, depositado sobre el acero inoxidable AISI 316. Se distingue la formación de una capa continua de aproximadamente 1.5 – 1.7  $\mu\text{m}$  de espesor. La observación a mayores aumentos del recubrimiento, figura 7.b, reveló que su estructura es muy compacta y aparentemente libre de defectos.

En el perfil composicional en profundidad del recubrimiento, expresado en at.%, figura 7.c, sólo se detecta la presencia de nitrógeno y cromo hasta una profundidad de aproximadamente 1.7  $\mu\text{m}$ , valor de espesor que coincide con el observado previamente en las micrografías del corte transversal.

La dureza del recubrimiento de CrN fue medida en la superficie, ya que, el bajo espesor del recubrimiento, no permite realizar una indentación en su sección transversal. El valor medio de dureza obtenido es de 1240 Vickers, lo que supone un aumento en un factor 6 con respecto al acero inoxidable sin tratar. Sin embargo, la aplicación de esfuerzos mecánicos, puede romper el recubrimiento debido a la elevada fragilidad que suelen presentar este tipo de capas cuando se depositan sobre sustratos blandos [20-22]. Este hecho hace que se necesite un mínimo de

dureza en el sustrato para que el recubrimiento pueda transmitir los esfuerzos al material base sin romperse. En este sentido, el valor de dureza del recubrimiento de CrN es ligeramente superior al obtenido tras la nitruración por plasma, lo que convierte a la nitruración en un tratamiento adecuado para disminuir las diferencias de dureza entre el sustrato de acero inoxidable y el recubrimiento de CrN.

El valor de dureza superficial para el tratamiento dúplex es de 1560 Vickers, lo que supone un pequeño incremento con respecto al valor del recubrimiento de CrN. Este fenómeno seguramente es debido a la influencia del sustrato en la medida de dureza.

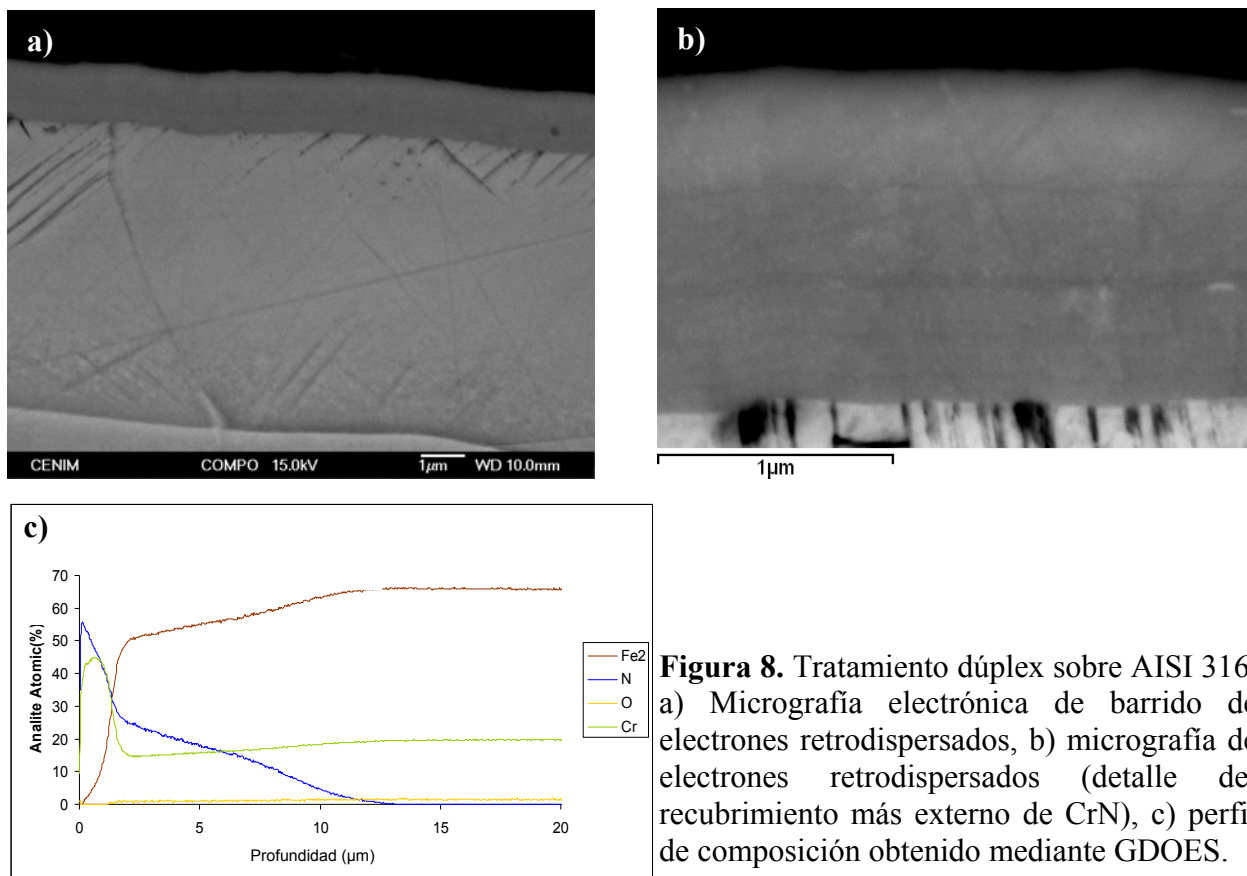


**Figura 7.** Recubrimiento de CrN sobre AISI 316 a) Micrografía electrónica de barrido de electrones retrodispersados, b) detalle de la capa de CrN, c) perfil de composición obtenido mediante GDOES.

La capa más externa de CrN obtenida tras el tratamiento dúplex presenta un espesor de alrededor de 1.5 – 1.7 μm, y la capa nitrurada, entre el sustrato y el recubrimiento PVD, tiene un espesor de aproximadamente 7.5 μm, figura 8.a. El espesor del recubrimiento más externo de CrN es idéntico al obtenido para el recubrimiento generado sobre el acero inoxidable de referencia, indicando que la cinética de crecimiento durante el proceso de PVD es prácticamente igual para

el acero inoxidable AISI 316 de referencia y el acero niturado por plasma. Cuando se observa a mayores aumentos el recubrimiento de CrN, figura 8.b, se distingue una estructura multicapa formada por monocapas de diferente espesor. Al tratarse de una micrografía de electrones retrodispersados, la existencia de diferentes tonalidades a lo largo de la sección transversal, está relacionada con una composición química diferente para cada una de las monocapas que forman el recubrimiento [23,24]. La existencia de esta estructura multicapa depende de factores propios del proceso de deposición por pequeñas variaciones en la presión parcial de nitrógeno durante el proceso [25].

El análisis composicional mediante GDOES, figura 8.c, reveló que el recubrimiento más externo está compuesto únicamente por cromo y nitrógeno, y por tanto, la estructura multicapa observada en la figura 8.b estará formada sólo por nitruros de cromo de diferente estequiometría.

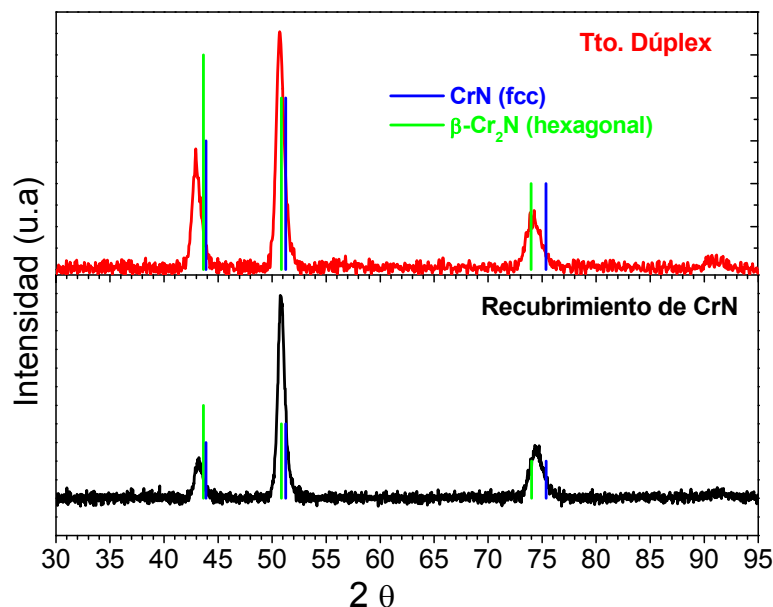


**Figura 8.** Tratamiento dúplex sobre AISI 316. a) Micrografía electrónica de barrido de electrones retrodispersados, b) micrografía de electrones retrodispersados (detalle del recubrimiento más externo de CrN), c) perfil de composición obtenido mediante GDOES.

Para identificar los diferentes nitruros de cromo formados en la capa de CrN, se analizaron los dos recubrimientos mediante difracción de rayos X. Se empleó la incidencia de ángulo rasante

para obtener únicamente información del recubrimiento de nitruro de cromo más externo. Independientemente del sustrato empleado, AISI 316 o AISI 316 nitrurado por plasma, y del recubrimiento evaluado, los picos de difracción obtenidos experimentalmente están centrados en valores de  $2\theta$  de  $43.23^\circ$ ,  $50.73^\circ$  y  $74.64^\circ$ , figura 9. Todos ellos presentan una anchura muy grande, lo que indica que puede existir la contribución solapada de diferentes especies. En este sentido, el pico de mayor intensidad centrado en un valor de  $2\theta$  de  $50.73^\circ$  es la resultante de la contribución mayoritaria del plano  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  (200) con valor teórico  $2\theta = 50.73^\circ$ , y una contribución menor, perteneciente al plano CrN (200), cuyo valor teórico es de  $2\theta = 51.26^\circ$ . La señal experimental centrada en un valor  $2\theta = 74.64^\circ$ , es la resultante del solapamiento de las señales de los planos  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  (211) y CrN (220), cuyos valores teóricos de  $2\theta$  son  $74.009^\circ$  y  $75.382^\circ$ , respectivamente. En este caso, resulta muy difícil estimar que fase cristalográfica contribuye de forma mayoritaria a la señal experimental registrada.

Por último, el pico centrado en  $2\theta = 43.23^\circ$  pertenece a la contribución solapada de los planos  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  (110) y CrN (111), aun estando el pico experimental ligeramente desplazado de los valores teóricos de  $2\theta = 43.656^\circ$  y  $2\theta = 43.88^\circ$ , para los planos  $\beta\text{-Cr}_2\text{N}$  (110) y CrN (111), respectivamente.



**Figura 9.** Difractogramas de rayos X obtenidos mediante incidencia rasante del recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316.

Por tanto, los dos recubrimientos de CrN evaluados, monocapa y el tratamiento dúplex, están formados por una mezcla de nitruros de cromo de diferente estequiometría. Por un lado, CrN,

que cristaliza en una red cúbica centrada en las caras, y por otro lado,  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, que presenta una red cristalina hexagonal compacta. Es importante mencionar, que a pesar de la mezcla de nitruros de cromo de diferente estequiometría presentes en los recubrimientos, a lo largo de la presente tesis seguiremos denominándolo “recubrimiento de CrN”.

Atendiendo al diagrama de fases del sistema Cr-N, figura 10, se observa que a la temperatura a la cual se ha realizado el proceso de deposición, 500 °C, se pueden obtener mezclas de las dos fases, CrN y Cr<sub>2</sub>N, a partir de una concentración atómica de aproximadamente el 33 % en nitrógeno. Además, durante la deposición se pueden dar variaciones incontroladas en la presión parcial de nitrógeno en la cámara de PVD, lo cual favorece la formación de una u otra fase, y/o incluso la mezcla de ambas.

De hecho, algunos autores han conseguido obtener recubrimientos de nitruros de cromo en forma de multicapas, CrN – Cr<sub>2</sub>N, a partir de variaciones controladas en la presión parcial de nitrógeno durante la deposición [26].

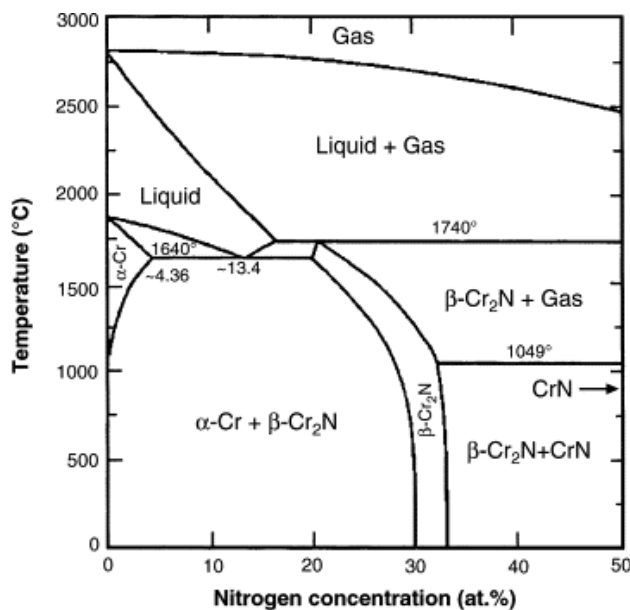
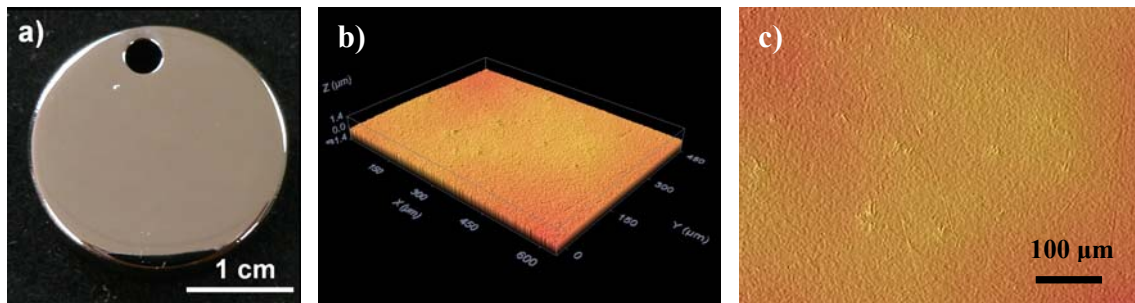


Figura 10. Diagrama de fases del sistema Cr-N.

### 4.1.2 Tratamientos de modificación superficial sobre la aleación de CoCrMo

La figura 11 muestra el acabado superficial y la morfología del recubrimiento de CrN depositado sobre la aleación de CoCrMo. La rugosidad media,  $R_a$ , obtenida a partir de la topografía de la figura 11.b, es de 13 nm, valor prácticamente idéntico a la aleación de CoCrMo de partida, con un valor de  $R_a$  de 12 nm.

La dureza superficial tiene un valor de 1470 Vickers, prácticamente, 4 veces superior al que presenta la aleación de CoCrMo de partida, 380 Vickers, y del mismo orden que el valor obtenido tras el tratamiento dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316 (1560 Vickers).

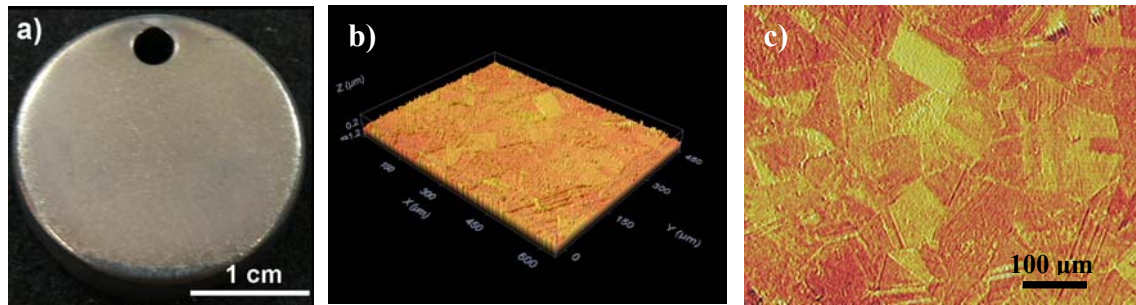


**Figura 11.** Recubrimiento de CrN sobre la aleación de CoCrMo, a) aspecto superficial, b) topografía confocal en 3 dimensiones, c) superficie confocal en 3 dimensiones.

Tras el proceso de nitruración por plasma, figura 12, se obtiene un aumento considerable de la rugosidad media,  $R_a$ , hasta un valor de 52 nm, lo que supone un incremento en un factor 4-5, con respecto a la aleación de CoCrMo de referencia. Al igual que lo observado previamente en la superficie tras la nitruración por plasma del acero AISI 316, en el caso del CoCrMo, también se distinguen las fronteras de grano, figuras 12.a y 12.b, sin necesidad de revelar su microestructura con ningún reactivo químico.

La dureza superficial de la capa nitrurada es de 1020 Vickers, lo que en principio significa que el tratamiento es idóneo para reducir las diferencias de dureza entre la aleación de CoCrMo y el recubrimiento duro de CrN.



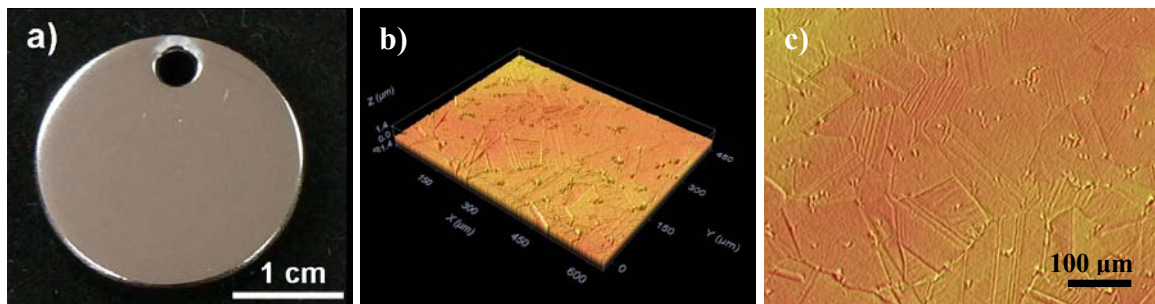


**Figura 12.** Aleación de CoCrMo nitrurada por plasma a) aspecto superficial, b) topografía confocal en 3 dimensiones, c) superficie confocal en 2 dimensiones.

Tras el tratamiento dúplex, la rugosidad media superficial,  $R_a$ , es similar a la obtenida tras el proceso de nitruración por plasma, de unos 45 nm, figura 13.b. En ambos casos, el aumento del valor de  $R_a$ , está relacionado con el proceso de nitruración por plasma.

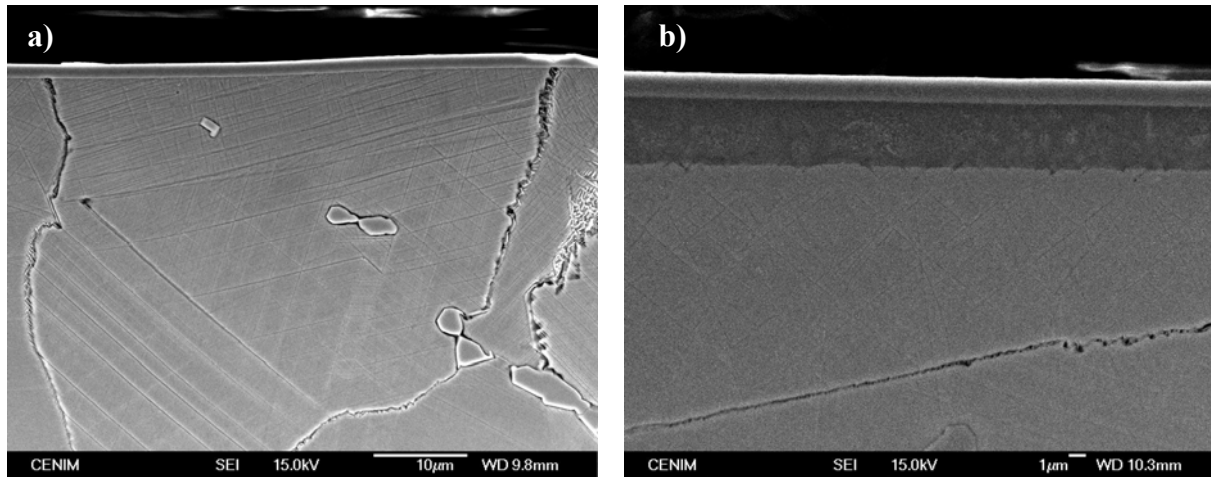
Al igual que para el acero inoxidable AISI 316 nitrurado, el aumento de rugosidad podría ser consecuencia de la deformación plástica de la red cristalina de la aleación de CoCrMo por la inserción de una alta cantidad de nitrógeno.

La dureza superficial obtenida tras el tratamiento dúplex es de 1480 Vickers, valor prácticamente idéntico al obtenido para el recubrimiento de CrN sobre la aleación de CoCrMo.



**Figura 13.** Tratamiento dúplex sobre la aleación de CoCrMo a) aspecto superficial, b) topografía confocal en 3 dimensiones y c) superficie confocal en 2 dimensiones.

Las figuras 14.a y 14.b, muestran las micrografías electrónicas de las secciones transversales, correspondientes al recubrimiento de CrN y al tratamiento dúplex, respectivamente. En ambos casos se obtiene la formación de un recubrimiento de CrN continuo, de aproximadamente 1.5  $\mu\text{m}$  de espesor. En el caso del tratamiento dúplex, se distingue la capa generada tras el proceso de nitruración por plasma, de unos 4  $\mu\text{m}$  de espesor, entre el substrato de CoCrMo y el recubrimiento más externo de CrN, figura 14.b.



**Figura 14.** Micrográficas electrónicas de barrido de la sección transversal de, a) recubrimiento de CrN sobre CoCrMo, b) tratamiento dúplex sobre la aleación de CoCrMo.

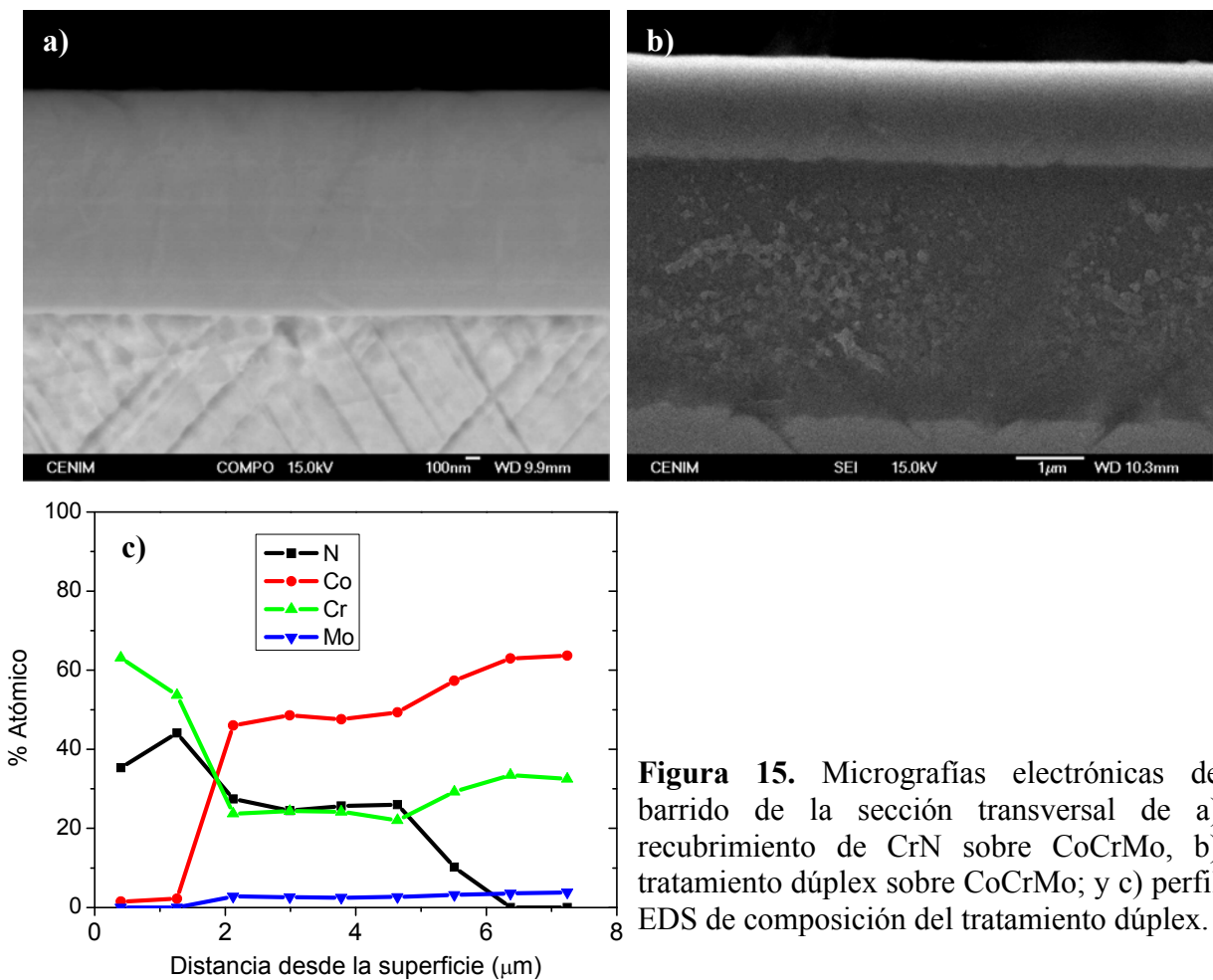
La observación a mayores aumentos reveló la ausencia de defectos en el recubrimiento más externo de CrN para ambos tratamientos de modificación superficial, figuras 15.a y 15.b. En la capa nitrurada del tratamiento dúplex se aprecian unos precipitados de color blanco que según los análisis realizados mediante EDS presentan una composición química similar a la matriz de la capa nitrurada. Este hecho no significa necesariamente que los precipitados y la matriz de la capa nitrurada tengan la misma composición, ya que la resolución espacial del microanálisis EDS no permite distinguir si presentan diferente composición química.

Sin embargo, el microanálisis mediante EDS, fue útil para estimar el perfil composicional del tratamiento dúplex, figura 15.c, obteniéndose que la capa más externa, hasta una profundidad de 1.5 μm, está formada únicamente por cromo y nitrógeno, y corresponde al recubrimiento de CrN. A continuación, en la zona correspondiente a la capa nitrurada se detecta la presencia de un alto contenido en nitrógeno, de aproximadamente el 26 at.%, que se mantiene constante hasta llegar al sustrato, donde se observa un descenso de la concentración de nitrógeno, alcanzándose un valor de 0 at.%. En esta capa nitrurada también se detecta la presencia de cobalto, cromo y molibdeno, con porcentajes atómicos que no varían en profundidad.

Este perfil de composición es distinto al observado para el acero inoxidable AISI 316 nitrurado, donde el nitrógeno exhibía un gradiente de concentración que estaba relacionado con la difusión del nitrógeno en la matriz del sustrato. Así, los resultados sugieren, que durante la nitruración de la aleación de CoCrMo se han formado nitruros de los diferentes elementos aleantes (Co, Cr y Mo).

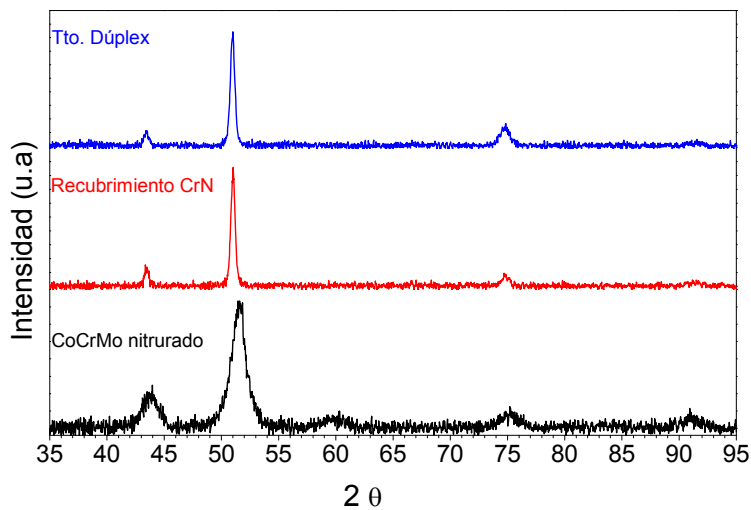
Las fases formadas tras los dos tratamientos de modificación superficial realizados sobre la aleación de CoCrMo se estudiaron mediante difracción de rayos X con incidencia de ángulo rasante, figura 16.

Tras el tratamiento de nitruración por plasma, las señales experimentales más intensas están centradas en valores de  $2\theta$  muy similares a los obtenidos para el tratamiento dúplex y el recubrimiento de CrN. Sin embargo, la anchura de los picos en el tratamiento de nitruración es muy superior, lo que sugiere la presencia de varias fases cristalinas, cuyas señales están solapadas en valores similares de  $2\theta$ . En este sentido, además de la presencia de CrN (fcc) y  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (hexagonal), se puede identificar la presencia de los planos (111), (200), (220) y (311) del  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (cúbica) en valores de  $2\theta$  de 43.69°, 50.91°, 74.84° y 90.92, respectivamente, y de los planos (111) y (200) del Co<sub>5,47</sub>N (fcc) para valores de  $2\theta$  de 51.23° y 59.82°. La mezcla de fases cristalinas encontradas corrobora lo observado previamente en el perfil de composición de la nitruración por plasma obtenido mediante EDS.



**Figura 15.** Micrografías electrónicas de barrido de la sección transversal de a) recubrimiento de CrN sobre CoCrMo, b) tratamiento dúplex sobre CoCrMo; y c) perfil EDS de composición del tratamiento dúplex.

Las señales experimentales más intensas que se detectan en el difractograma del tratamiento dúplex y del recubrimiento de CrN están centradas en los mismos valores de  $2\theta = 43.38^\circ$ ,  $50.97^\circ$  y  $74.82^\circ$ , y la anchura de los picos es muy similar en ambos casos. Este hecho pone de manifiesto que las dos capas de nitruro de cromo depositadas mediante PVD, exhiben las mismas fases cristalinas, siendo el crecimiento independiente del sustrato empleado (CoCrMo o CoCrMo nitrurado por plasma). Además, tanto los valores de  $2\theta$  como la anchura de los picos son prácticamente idénticos a los descritos anteriormente en los difractogramas de los recubrimientos de CrN sobre el acero inoxidable AISI 316 de referencia y el nitrurado por plasma. Por tanto, los dos recubrimientos de CrN, son una mezcla de nitruros de cromo de diferente estequiometría, CrN (fcc) en los planos (111), (220) y (200), y  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N (hexagonal) con orientación cristalográfica en los planos de crecimiento (110), (200) y (211).



**Figura 16.** Difractogramas de rayos X por ángulo rasante de los diferentes tratamientos de modificación superficial sobre la aleación de CoCrMo.

## 4.2

---

# Comportamiento frente a la corrosión

---

Una vez caracterizada la morfología, composición y dureza de los diferentes tratamientos de modificación superficial llevados a cabo sobre el acero inoxidable y la aleación de CoCrMo, es necesario evaluar la resistencia frente a la corrosión de los mismos, ya que, estos materiales han sido diseñados para operar en un ambiente agresivo como es el cuerpo humano.

En el presente capítulo se hace un estudio de la cinética de corrosión, mediante curvas de polarización potenciodinámicas y del mecanismo de corrosión y la estabilidad de los recubrimientos con el tiempo de inmersión en el medio agresivo mediante espectroscopía de impedancia electroquímica.

### 4.2.1 Curvas de polarización potenciodinámicas

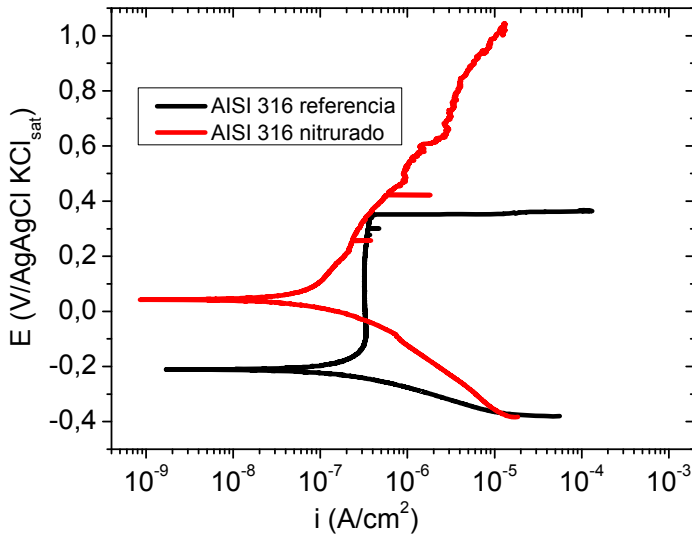
#### 4.2.1.1 Nitruración por plasma de AISI 316

Las curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316 de referencia y del material nitrurado por plasma se muestran en la figura 17.

Las muestras de acero inoxidable AISI 316 nitruradas por plasma presentan un desplazamiento del potencial de corrosión de aproximadamente 250 mV en sentido anódico con respecto al acero inoxidable de referencia, figura 17. La rama anódica del acero inoxidable AISI 316 exhibe un tramo de unos 550 mV de longitud con una pendiente muy elevada, típica de los materiales que presentan un comportamiento pasivo. Este hecho pone de manifiesto la formación de una película pasiva sobre la superficie, que retarda el proceso de disolución del metal, manteniéndose la densidad de corriente constante en esta región de potenciales.

En este tipo de materiales la cinética de corrosión viene determinada por la densidad de corriente del tramo pasivo ( $i_{pas}$ ), que en este caso, presenta un valor de  $3.30 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . A un potencial de 348 mV/AgAgCl se produce un incremento abrupto de la densidad de corriente, que está relacionado con la formación de picaduras en la superficie de los aceros inoxidables en medios clorurados. El potencial al cual se produce el aumento de corriente se conoce como potencial de nucleación de picaduras. Este potencial está relacionado con la disolución activa y rápida del metal debido a elevada relación de áreas catódicas/anódicas, concentrándose toda la corriente en las picaduras (áreas anódicas) que representan un área muy pequeña de la superficie total expuesta.

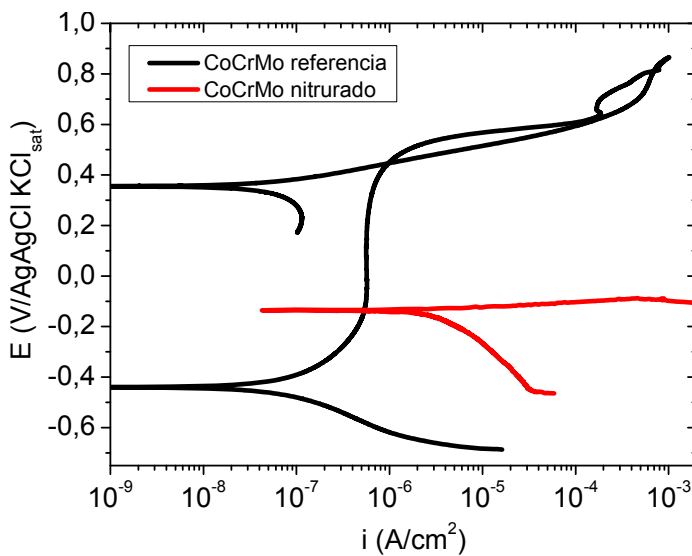
Por otro lado, el acero inoxidable nitrurado presenta una rama anódica pseudo – pasiva, caracterizada por una rama anódica con una pendiente elevada pero que no es totalmente vertical. La cinética de corrosión obtenida a partir de las pendientes de tafel es ligeramente inferior a la que presenta el acero de referencia, con una densidad de corriente de corrosión de  $5.75 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ . Además, el acero nitrurado no presenta un potencial de nucleación de picaduras en el rango de potenciales estudiado, poniendo de manifiesto la baja susceptibilidad de este material a la corrosión localizada. Este hecho corrobora que la capa nitrurada está libre de nitruros de cromo, ya que, la bibliografía describe potenciales de picadura para los aceros nitrurados por plasma con co-precipitación de nitruros de cromo menores a los descritos por el acero de referencia [27].



**Figura 17.** Curvas de polarización después de 20 minutos de inmersión en PBS.

#### 4.2.1.2 Nitruración por plasma de la aleación de CoCrMo

En la figura 18 se presentan las curvas de la aleación de CoCrMo y del material nitrurado en la disolución de PBS.



**Figura 18.** Curvas de polarización después de 20 minutos de inmersión en PBS.

La aleación de CoCrMo presenta un tramo anódico pasivo de unos 540 mV de longitud, en el rango de potenciales que va desde -80 mV/AgAgCl a 460 mV/AgAgCl, con una densidad de corriente límite de  $5.65 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ . Su potencial de corrosión es de -435 mV/AgAgCl.

Por el contrario, el tratamiento de nitruración por plasma, acelera la cinética de corrosión del CoCrMo de referencia exhibiendo una densidad de corriente de corrosión de alrededor de  $3 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. Este valor supone un aumento de la velocidad de corrosión de dos órdenes de magnitud con respecto al acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma, y de un orden de magnitud con respecto a la aleación de CoCrMo. Además, la rama anódica del tratamiento de nitruración es prácticamente horizontal, coincidiendo el potencial de nucleación de picaduras con el potencial de corrosión, ( $E_{\text{pit}} = -134$  mV/AgAgCl =  $E_{\text{corr}}$ ). Este hecho, pone de manifiesto que la mezcla de nitruros de cobalto, cromo y molibdeno, detectados previamente mediante difracción de rayos X en las muestras nitruradas, desestabilizan la capa pasiva del CoCrMo, hasta tal punto, que el material presenta un comportamiento totalmente activo en el medio estudiado.

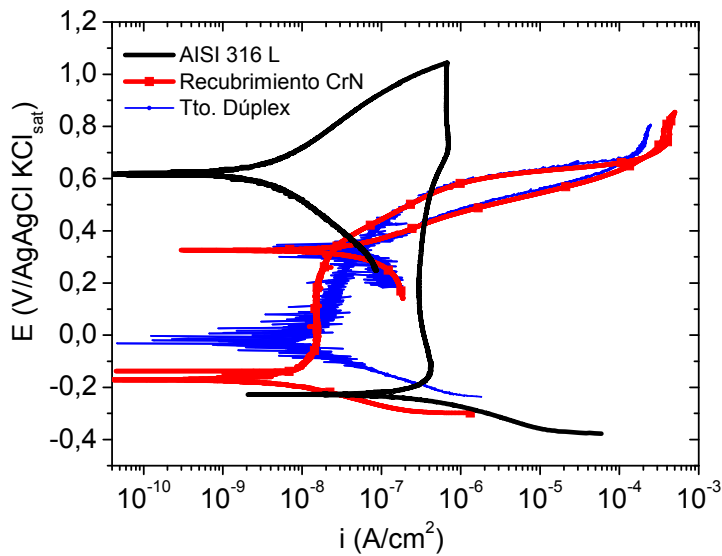
El mal comportamiento frente a la corrosión de la aleación de CoCrMo nitrurada por plasma hace inviable el uso de este tratamiento para cualquier aplicación que requiera la exposición a un medio agresivo de este material.

#### **4.2.1.3 Recubrimientos de CrN monocapa y tratamientos dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316.**

La figura 19 muestra las curvas de polarización del recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316. En la misma gráfica, se incluye la curva de polarización del acero inoxidable austenítico AISI 316 L. En adelante, como material de referencia se empleará el AISI 316 L, ya que es el que se utiliza en prótesis osteoarticulares e implantes temporales. La realización de los tratamientos de modificación superficial sobre AISI 316 en vez de AISI 316 L radica en el menor coste económico del AISI 316. El acero inoxidable AISI 316 L presenta una cinética de corrosión prácticamente idéntica a la del acero AISI 316 con una densidad de corriente pasiva del orden de  $3 \cdot 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>. Sin embargo, su bajo contenido en carbono hace que tenga menor susceptibilidad frente a fenómenos de corrosión localizada debido a la menor formación de carburos metálicos [28].

Esta mayor resistencia frente a la corrosión por picaduras se pone de manifiesto en las curvas de polarización del AISI 316 L, en las que no aparece el potencial de nucleación de picadura en el rango estudiado a diferencia de lo que ocurría en el AISI 316, figura 19.





**Figura 19.** Curvas de polarización después de 20 minutos de inmersión en PBS.

La rama anódica del recubrimiento de CrN depositado sobre AISI 316 presenta un tramo de pendiente muy elevada para valores de potencial comprendidos entre -40 mV/AgAgCl y 350 mV/AgAgCl. Este hecho pone de manifiesto la formación de una película pasiva sobre la superficie del recubrimiento que impide el proceso de disolución del metal. De acuerdo con el diagrama de Pourbaix del Cr en agua pura [29], éste, permanece en estado pasivo hasta un potencial de aproximadamente 442 mV/AgAgCl a pH neutro debido a la formación de una película pasiva de óxido de cromo sobre su superficie.

En un recubrimiento de CrN el proceso de formación de la capa pasiva es análogo, Lee et al. [30] indican que los nitruros de cromo se transformarán a óxidos a pH neutro de acuerdo a la siguiente reacción:

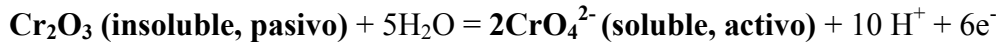


Luego, la formación de la película de óxido de cromo, es la responsable del comportamiento pasivo del recubrimiento de CrN.

A un potencial de aproximadamente 570 mV/AgAgCl, tanto en el tratamiento dúplex, como en el recubrimiento de CrN, se produce un incremento abrupto de la densidad de corriente en la curva de polarización debido al proceso de transpasivación del cromo.

El fenómeno de transpasivación ocurre cuando inicialmente, a potenciales más bajos, la capa pasiva está constituida por productos oxidados de muy baja o nula solubilidad en el medio y, por

tanto, es estable (región pasiva), pero en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación solubles en el medio. En el caso de las capas pasivas de óxido de cromo, el fenómeno de transpasividad está relacionado con la siguiente reacción:



Por tanto, a potenciales mayores de 570 mV/AgAgCl la película de óxido de cromo se oxida a especies solubles de Cr (VI), perdiendo la superficie su estado pasivo [30,31].

En el caso del tratamiento dúplex sobre el AISI 316, la pendiente del tramo anódico, aun siendo también muy elevada, es ligeramente menor que la registrada para el recubrimiento de CrN. Este hecho pone de manifiesto que la película pasiva formada sobre el recubrimiento dúplex es un poco menos protectora que la del recubrimiento de CrN. No obstante, los valores obtenidos de densidad de corriente pasiva son muy similares en ambos casos, del orden de  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>.

La cinética de corrosión del recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316, es al menos un orden de magnitud menor que la que presenta el acero inoxidable AISI 316 L. Además, esta cinética también es un orden de magnitud menor que la de la aleación de CoCrMo de referencia.

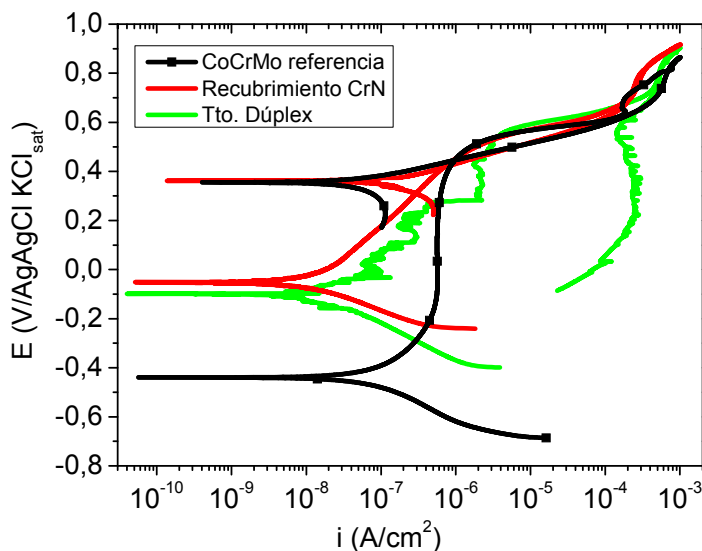
Por tanto, los resultados ponen de manifiesto que los tratamientos de modificación superficial realizados sobre el acero inoxidable AISI 316 presentan una alta resistencia frente a la corrosión en la disolución de PBS.

#### **4.2.1.4 Recubrimientos de CrN y tratamientos dúplex sobre la aleación de CoCrMo.**

La figura 20 muestra las curvas de polarización potenciodinámica del recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex sobre la aleación de CoCrMo. En la misma gráfica se incluye la curva de polarización de la aleación de CoCrMo de referencia.

En el caso del CoCrMo, tras los tratamientos de modificación superficial, se observa un desplazamiento del potencial de corrosión en sentido anódico, desde -435 mV/AgAgCl para el

CoCrMo, hasta  $-95 \text{ mV/AgAgCl}$  y  $-42 \text{ mV/AgAgCl}$ , para el tratamiento dúplex y el recubrimiento de CrN, respectivamente. Además, la densidad de corriente de corrosión, calculada a partir de las pendientes de Tafel, es del orden de  $2 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  para ambos tratamientos, lo que supone una reducción en más de orden de magnitud con respecto a la aleación de partida. Estos valores revelan que las cinéticas de oxidación de los recubrimientos de CrN y los tratamientos dúplex son muy similares independientemente del sustrato empleado, AISI 316 o CoCrMo. Sin embargo, a diferencia de lo observado previamente para los mismos tratamientos sobre el acero inoxidable AISI 316, la pendiente de la rama anódica de los tratamientos de modificación superficial sobre el CoCrMo es mucho menor, no describiéndose un verdadero tramo pasivo. Este hecho indica, que el carácter protector de los tratamientos de modificación superficial aplicados a la aleación de CoCrMo parece ser ligeramente inferior al de los mismos tratamientos aplicados sobre el acero inoxidable AISI 316.



**Figura 20.** Curvas de polarización en la disolución después de 20 minutos de inmersión en PBS.

Tanto para el material de referencia como para los dos tratamientos de modificación superficial realizados sobre la aleación de CoCrMo se produce un incremento abrupto de la densidad de corriente a un potencial de alrededor  $560 \text{ mV/AgAgCl}$ . Este aumento es característico del fenómeno de transpasividad de la superficie. De forma análoga a lo que ocurría en los recubrimientos de CrN sobre el acero inoxidable AISI 316, el aumento de la densidad corriente es consecuencia de la oxidación de la película pasiva de óxido de cromo a especies solubles de Cr (VI). En este sentido, la película de óxido pasiva en el caso de la aleación de CoCrMo de referencia también estará compuesta principalmente de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puesto que el fenómeno de transpasivación ocurre para los tres materiales al mismo valor de potencial.

## **4.2.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)**

Una vez estudiados los aspectos cinéticos, tanto de los materiales de referencia, como de los diferentes tratamientos de modificación superficial, es importante evaluar los mecanismos de corrosión y la estabilidad química en función del tiempo de exposición al medio agresivo. Para ello, vamos a emplear la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica.

A partir de este apartado, la presente tesis se centrará en el estudio de los materiales de referencia (AISI 316 L y CoCrMo) y de los tratamientos de modificación superficial realizados sobre el acero inoxidable AISI 316.

La motivación para no continuar evaluando los tratamientos realizados sobre la aleación de CoCrMo reside en que presentan un comportamiento frente a la corrosión ligeramente inferior al exhibido por los tratamientos aplicados sobre el AISI 316. Este hecho, es especialmente significativo en el caso de la aleación de CoCrMo nitrurada por plasma, la cual presenta un comportamiento totalmente activo en la disolución de PBS.

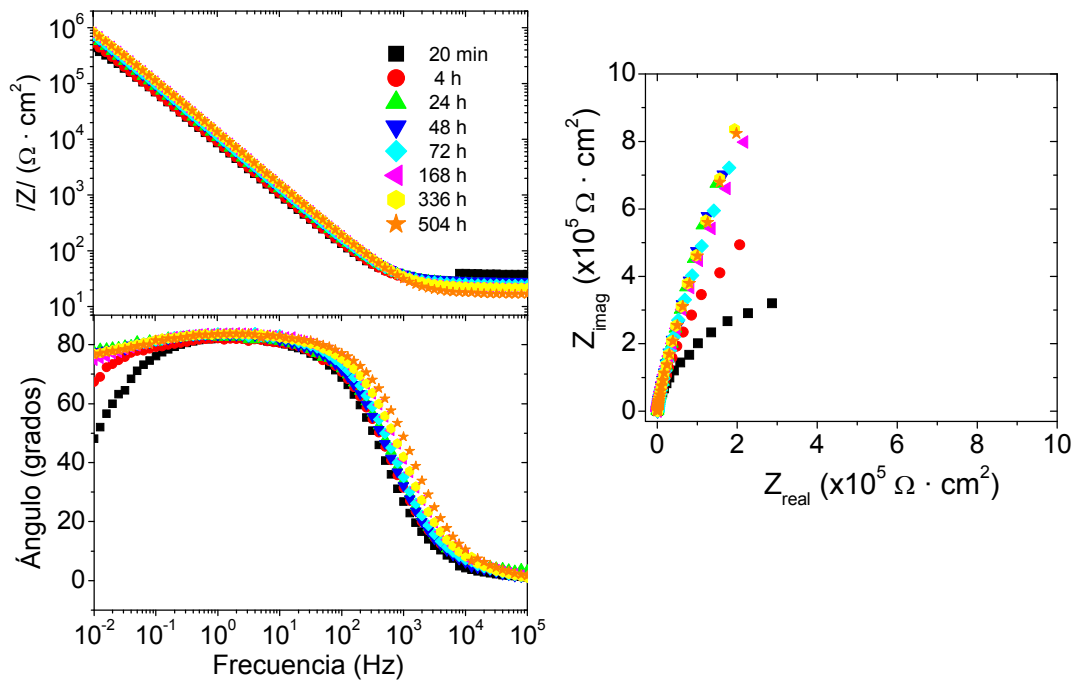
Además, los valores de dureza superficial de los diferentes tratamientos son muy similares independientemente del substrato empleado, por lo que, en principio, a igualdad de dureza nos decantamos por los materiales más resistentes frente a la corrosión.

Por último, desde el punto de vista económico, el empleo de AISI 316 como substrato para realizar los tratamientos de modificación superficial, en vez de la aleación de CoCrMo, conlleva una reducción de los costes de producción sobre todo por la dificultad que entraña en el proceso de mecanizado del CoCrMo.

### **4.2.2.1. Materiales de referencia**

#### **4.2.2.1.1 Aleación de CoCrMo**

En la figura 21 se muestra la evolución de los diagramas de impedancia para la aleación de CoCrMo hasta las 504 horas de exposición en la disolución de PBS.



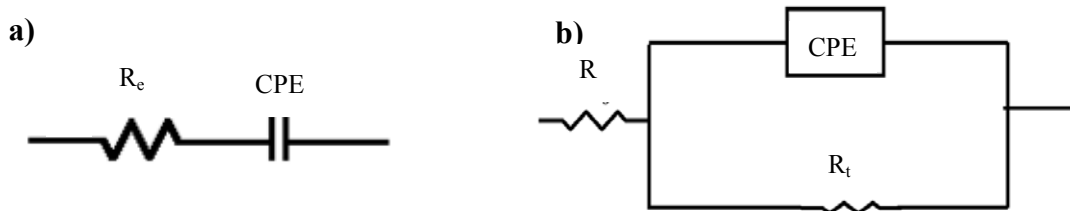
**Figura 21.** Evolución de los espectros de impedancia de la aleación de CoCrMo para distintos tiempos de inmersión en PBS.

Para todos los tiempos estudiados, se observa un único arco capacitivo en el diagrama de Nyquist, que no llega a cerrarse en el eje real de la impedancia. Durante las primeras 24 horas de exposición al medio agresivo, el diámetro del arco aumenta considerablemente con el tiempo de inmersión. A partir de las 24 horas, y hasta las 504 horas de inmersión, la respuesta es prácticamente constante, caracterizada por un ángulo de fase cercano a  $80^\circ$  a partir de 60 Hz y, un tramo lineal de pendiente  $-0.9$  en el diagrama de Bode del módulo de impedancia. La desviación de la respuesta con respecto a un comportamiento capacitivo puro o ideal, ángulo de  $90^\circ$  y pendiente de  $-1 \text{ Hz}/\Omega \cdot \text{cm}^2$ , puede deberse a diferentes parámetros, tales como, la rugosidad superficial, porosidad y/o la heterogeneidad del material [32-34].

La respuesta de un material que presenta un comportamiento capacitivo prácticamente puro se puede simular mediante un circuito compuesto por una resistencia conectada en línea con un condensador, figura 22.a, y/o mediante el circuito equivalente de Randles, figura 22.b. Debido a la desviación del comportamiento capacitivo, en ambos circuitos, se han introducido elementos de fase constante  $-CPE-$ , en vez de simples condensadores [35-37]. La impedancia del CPE se define como:

$$[CPE=1/C(j\omega)^n]$$

Donde  $n$  es el factor de dispersión y varía entre 0 y 1. Cuando  $n=1$ , el CPE representa a un condensador ideal, si  $n=0.5$  hace referencia a un proceso de difusión, y, si,  $n=0$ , el electrodo presenta un comportamiento resistivo.

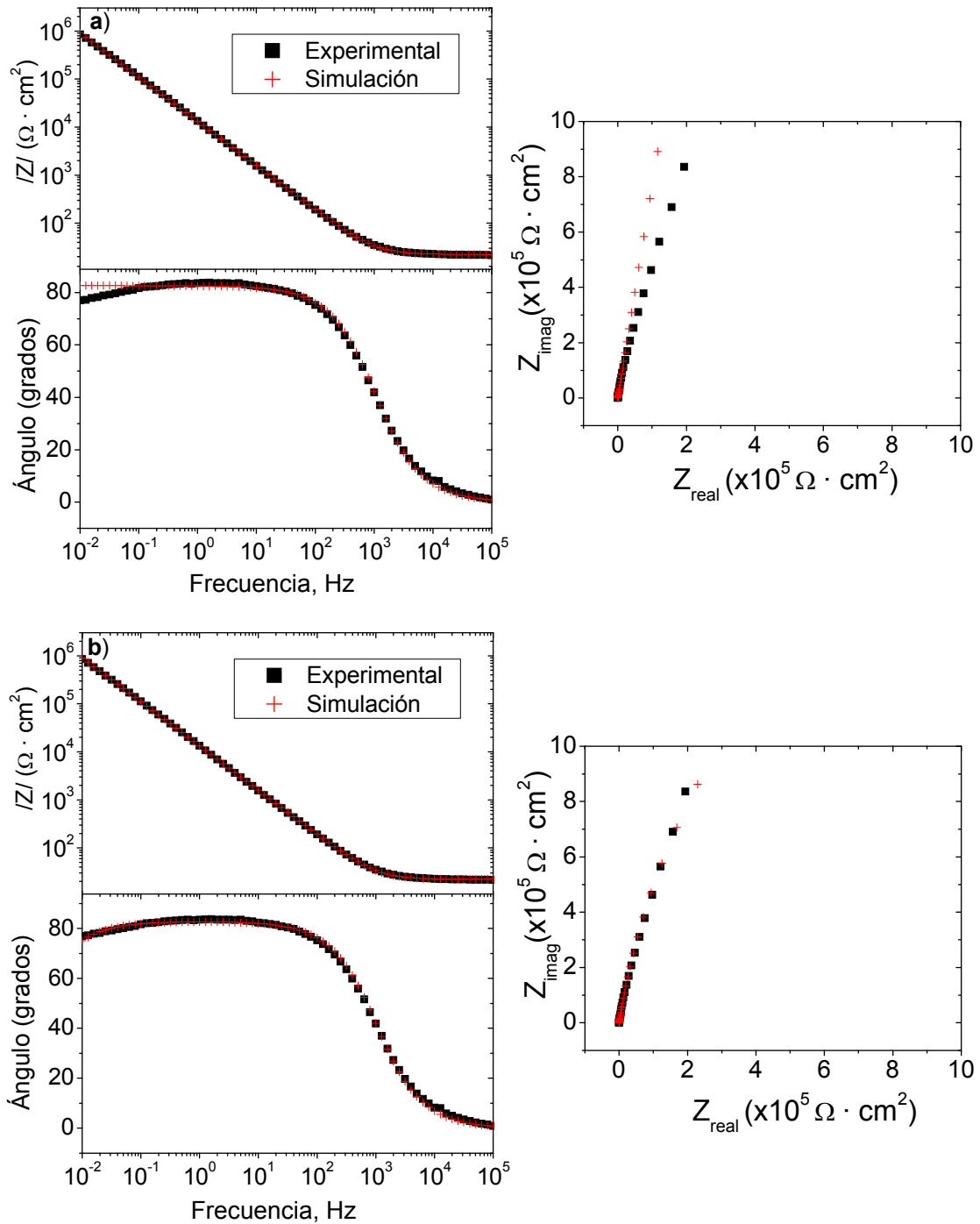


**Figura 22.** Circuitos equivalentes empleados para simular los datos experimentales recogidos en la figura 21, a) Circuito RCPE en serie, b) circuito de Randles.

Los elementos representados en la figura 22 son la resistencia del electrolito,  $R_e$ , el elemento de fase constante, CPE, y la resistencia de transferencia de carga,  $R_{tc}$

En la figura 23 se muestra el grado de ajuste obtenido entre los datos experimentales y los simulados con los distintos circuitos equivalentes tras 336 horas de exposición en la disolución de PBS. Cabe destacar, que a modo de ejemplo, únicamente se muestra el ajuste para este tiempo de exposición, ya que la respuesta es estable desde las 24 horas de inmersión hasta el final del ensayo de impedancia, obteniéndose en todos los casos la misma correlación entre los datos experimentales y simulados.

La simulación de los datos experimentales usando el circuito de Randles proporciona un grado de ajuste mucho mayor, principalmente a frecuencias bajas, que el obtenido con el circuito RCPE en serie. Este hecho es debido a que el circuito RCPE en serie representa el comportamiento de un condensador ideal cuya respuesta en el diagrama de Nyquist viene dada por una línea prácticamente vertical desplazada en el eje real de la impedancia, el valor de la resistencia del electrolito. Sin embargo, los datos experimentales presentan una ligera inclinación a bajas frecuencias que hace que la introducción de la  $R_{tc}$  en el circuito ajuste mucho mejor en esta región.

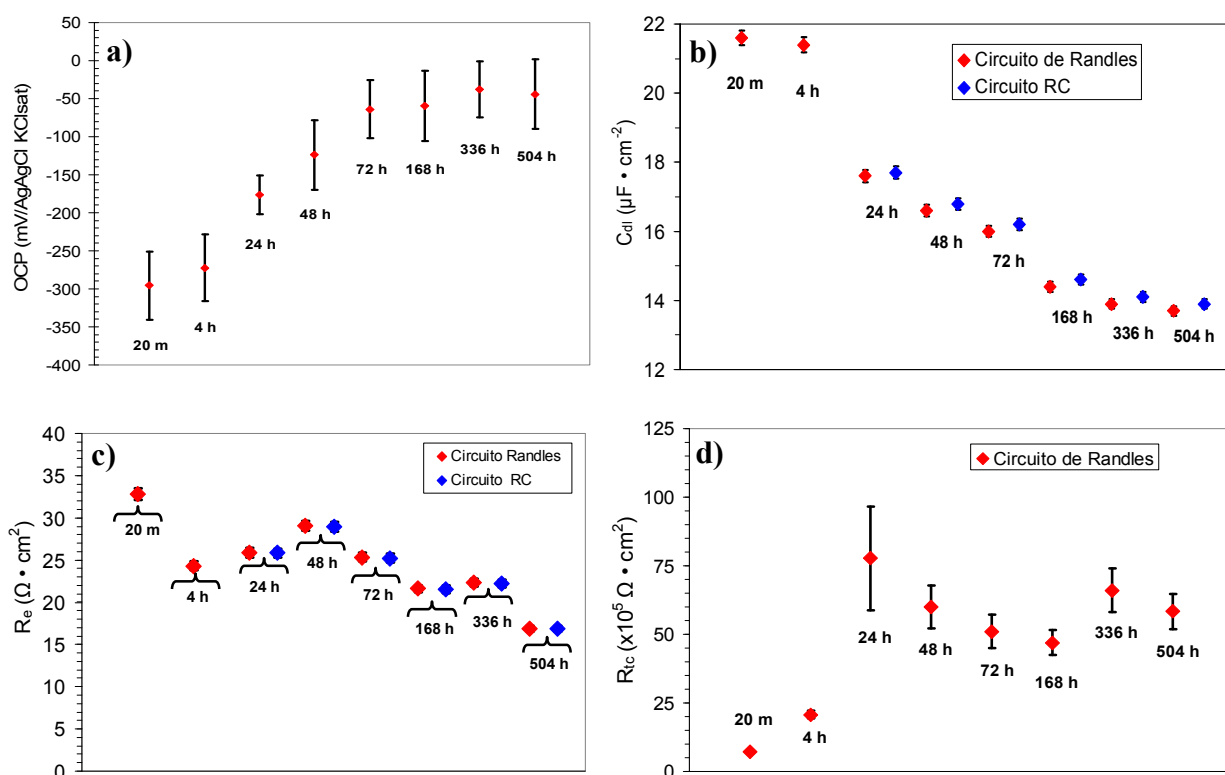


**Figura 23.** Simulación obtenida para la aleación de CoCrMo tras 336 horas de inmersión en PBS, empleando, a) Circuito RC en serie, y b) circuito de Randles.

La figura 24 recoge los valores del potencial a circuito abierto registrados antes de realizar los ensayos de impedancia, así como los parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación con los dos circuitos equivalentes empleados.

A pesar del diferente grado de ajuste, los elementos comunes a ambos circuitos, resistencia del electrolito,  $R_e$ , y del elemento de fase constante, CPE, presentan valores prácticamente idénticos, independientemente del circuito equivalente empleado para realizar la simulación, figura 24.

Cabe destacar, que para los 20 minutos y las 4 horas de inmersión, no se muestran los valores de  $R_e$  y CPE obtenidos mediante el circuito RCPE en serie, debido a que, el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist es menor que para los restantes tiempos de inmersión, y sólo es posible simular su respuesta con el circuito de Randles.



**Figura 24.** a) Evolución del OCP y de: b) elemento de fase constante, c) resistencia del electrolito y d) resistencia de transferencia de carga, obtenidos de la simulación con los circuitos equivalentes

La capacidad presenta valores comprendidos entre 14 – 22  $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , característicos de la doble capa electroquímica, y un valor del factor de dispersión  $n=0.92$  para todos los tiempos de inmersión, que están relacionados con el comportamiento capacitivo prácticamente puro observado con frecuencia en materiales que se encuentran en estado pasivo [38-40].



Los valores de la capacidad obtenidos muestran una ligera disminución a medida que aumenta el tiempo de inmersión en el electrolito. Como es conocido, La capacidad de un material viene determinada por las propiedades del mismo, y puede definirse como:

$$C = \epsilon \epsilon_0 S / d$$

Dónde,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del material,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica del vacío,  $S$  es el área expuesta durante el ensayo y  $d$  corresponde espesor del material.

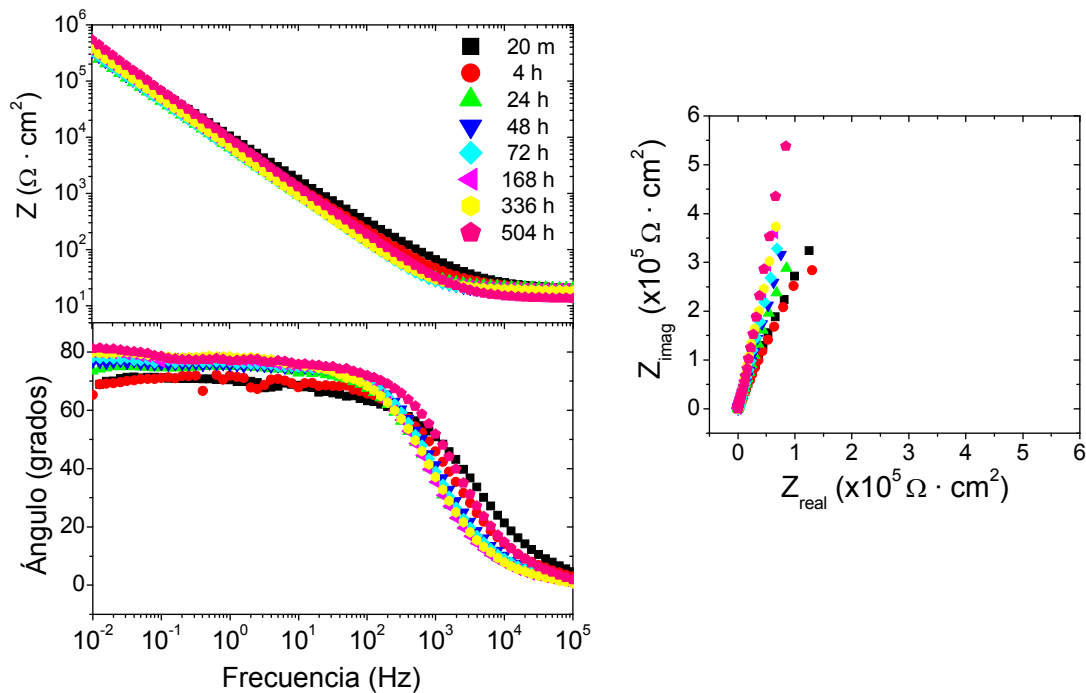
En este sentido, la evolución de los valores de capacidad con el tiempo puede deberse a un ligero incremento del espesor del óxido protector formado sobre la superficie del CoCrMo. Así mismo, el potencial de corrosión, se desplaza en sentido anódico con el tiempo de exposición, evolución frecuentemente observada en metales con comportamiento pasivo, cuando se produce el engrosamiento de la película pasiva al ser expuestos a un medio agresivo [41]. En el caso concreto de las aleaciones de CoCrMo, cuando son expuestas al aire se forma una capa pasiva que contiene mayoritariamente óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) con un espesor total de unos pocos nanómetros [42]. El cambio en la capacidad estará relacionado con un aumento del espesor de la capa de óxido y/o un cambio en la proporción de los óxidos de cromo con respecto a los de cobalto y molibdeno al ser la aleación expuesta al medio agresivo.

Por último, los valores de resistencia de transferencia de carga,  $R_{tc}$ , obtenidos únicamente a partir de la simulación con el circuito de Randles, presentan valores muy elevados, del orden de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , que aumentan considerablemente desde las 4 horas a las 24 horas de inmersión. Sin embargo, a partir de las 24 horas de exposición al medio agresivo, los valores experimentales presentan un diámetro muy elevado en el diagrama de Nyquist y por tanto, los valores obtenidos en la simulación,  $R_{tc}$  es el diámetro del arco, presentan un error relativo muy elevado, entre 10 % - 30 %. En estos casos, el valor de  $R_{tc}$  está infraestimado, siendo su valor real, mayor que el obtenido de la simulación. Aún así, los altos valores obtenidos, dan una idea acerca de la alta estabilidad química y excelente resistencia frente a la corrosión de la aleación de CoCrMo en el medio estudiado.

#### 4.2.2.1.2 Acero inoxidable austenítico AISI 316L

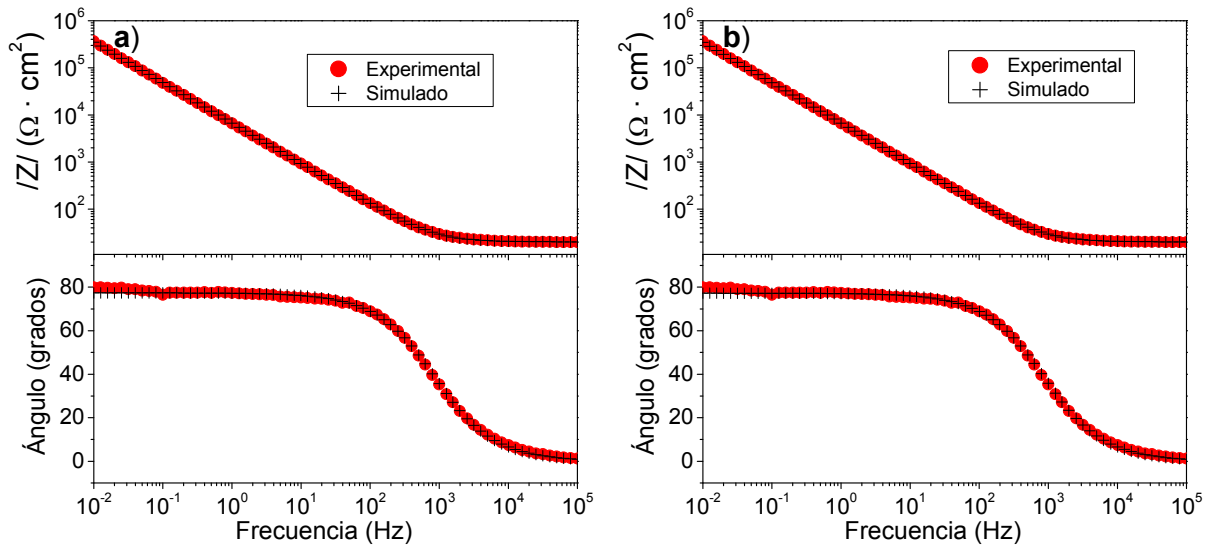
La figura 25 muestra la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo para el acero inoxidable austenítico AISI 316 L en PBS hasta las 504 horas de inmersión.

Sólo se observa un semicírculo capacitivo en el diagrama de Nyquist para todos los tiempos de inmersión estudiados. El diámetro del arco es mucho mayor que el obtenido para la aleación de CoCrMo, siendo prácticamente una línea recta a partir de las 48 horas de exposición al medio agresivo.



**Figura 25.** Espectros de impedancia del acero inoxidable AISI 316 L para distintos tiempos de inmersión en PBS.

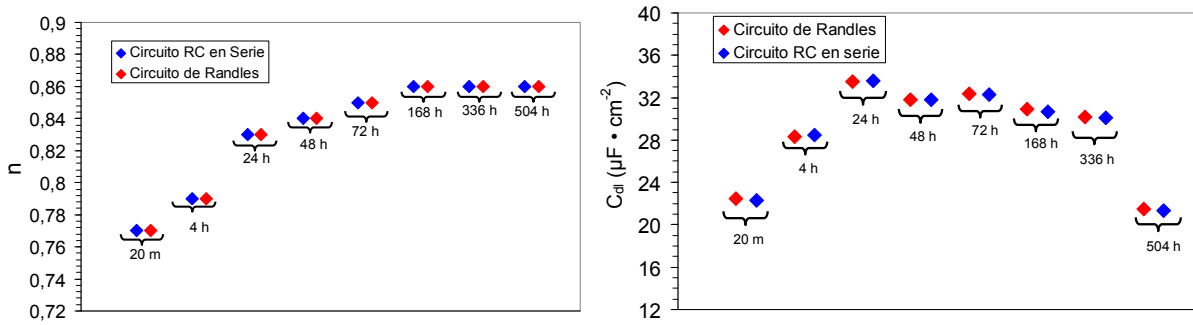
Al igual que para la aleación de CoCrMo, se simularon los datos experimentales, tanto con el circuito RCPE en serie, como con el circuito de Randles, obteniéndose, en ambos casos, una buena correlación entre los datos experimentales y simulados, figura 26.



**Figura 26.** Simulación obtenida para el acero inoxidable AISI 316 L tras 336 horas de inmersión en PBS, a) Circuito RC en serie, y b) circuito de Randles.

Los valores de capacidad,  $C_{dl}$ , y del factor de dispersión  $n$ , son idénticos independientemente del circuito equivalente empleado para realizar la simulación, figura 27, e indican que el sistema se comporta como un material capacitivo prácticamente puro, debido al estado pasivo en que se encuentra el metal en el medio estudiado.

De los dos circuitos empleados para simular el sistema parece que el circuito RCPE en serie ofrece mejores resultados que el de Randles, ya que los valores de resistencia de transferencia de carga obtenidos con este último son muy elevados, del orden de  $10^{+20} \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Estos valores no tienen un sentido físico real, simplemente el programa de simulación empleado proporciona este valor para poder ajustar gráficamente los datos experimentales debido al elevado diámetro del arco del diagrama de Nyquist. Además, estos valores indican que el paso de corriente a través de la resistencia está muy impedido, por lo que el circuito de Randles, en realidad, se está comportando como el circuito RCPE en serie, siendo este último, el más idóneo para simular la respuesta de impedancia electroquímica del material.



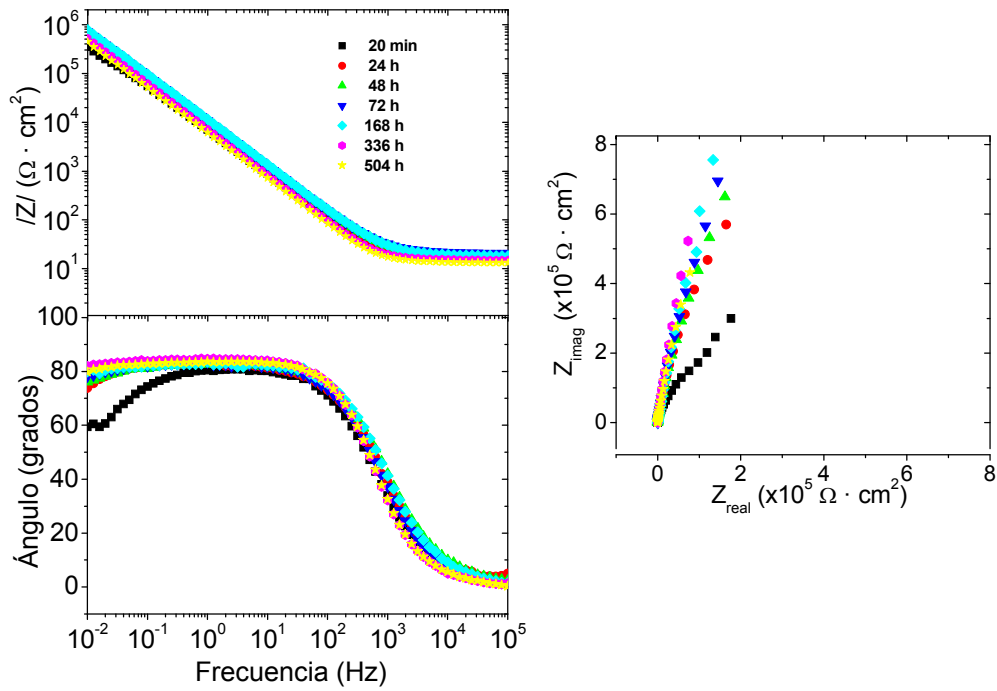
**Figura 27.** Parámetros electroquímicos obtenidos de la simulación con ambos circuitos equivalentes para el acero inoxidable AISI 316 L

#### 4.2.2.2 Tratamientos de modificación superficial sobre acero inoxidable AISI 316

##### 4.2.2.2.1 Nitruración por plasma

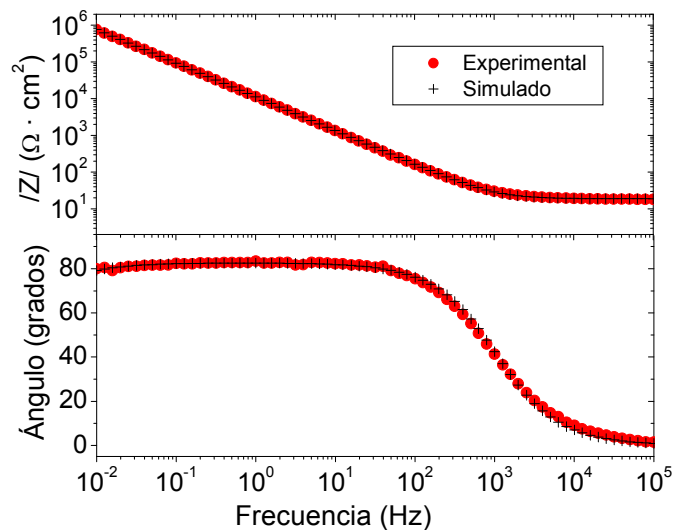
La figura 28 muestra la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo para el acero inoxidable AISI 316 nitrurado por plasma en PBS hasta las 504 horas de inmersión.

Para todos los tiempos de exposición estudiados, se observa un único arco capacitivo en el diagrama de Nyquist, cuyo diámetro aumenta con el tiempo de inmersión, y no llega a cortar el eje real de la impedancia, figura 28. En los diagramas de Bode del módulo de impedancia, la señal presenta un tramo lineal en el rango de medias a bajas frecuencias. En los primeros instantes de inmersión, 20 minutos, la pendiente del tramo lineal presenta un valor de -0.88, que tras 24 horas de inmersión, aumenta a -0.92, valor que se mantiene constante hasta el final del ensayo. El ángulo de fase es independiente de la frecuencia para los tiempos ensayados, mostrando valores cercanos a  $82^\circ$ . Como se ha descrito anteriormente, todas estas características son propias de los materiales que tienen un comportamiento capacitivo prácticamente puro, y se observan cuando los metales se encuentran en estado pasivo debido a la película de óxido protector formada sobre su superficie.



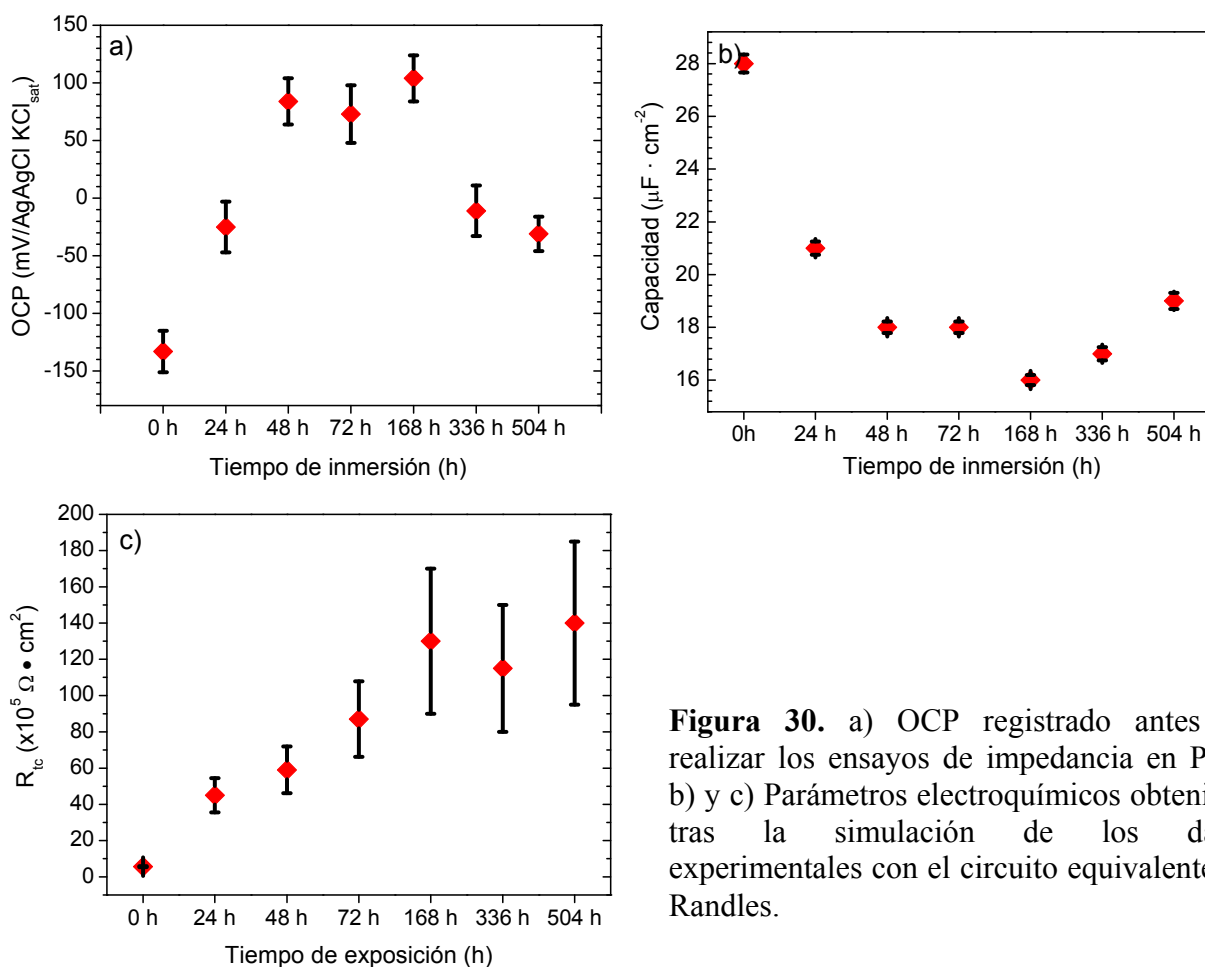
**Figura 28.** Evolución de los espectros de impedancia para el acero inoxidable AISI 316 nitrurado en la disolución de PBS.

Al igual que para la aleación de CoCrMo, el circuito equivalente de Randles es el que mejor simula esta respuesta, obteniéndose un alto grado de ajuste entre los datos experimentales y simulados, figura 29.



**Figura 29.** Simulación de los datos experimentales mediante el circuito equivalente de Randles tras 336 horas de inmersión del acero AISI 316 nitrurado en PBS.

En la figura 30 se muestra, tanto la evolución de los valores de potencial a circuito abierto, OCP, antes de realizar las medias de impedancia, como los parámetros electroquímicos,  $C_{dl}$  y  $R_{tc}$ , obtenidos de la simulación con el circuito equivalente de Randles. Los valores de capacidad,  $C_{dl}$ , corresponden a los que típicamente presenta la doble capa electroquímica de los metales en estado pasivo. Su valor disminuye ligeramente con el tiempo de inmersión, de  $28 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  a  $16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , mientras que la  $R_{tc}$  aumenta considerablemente, de  $5.6 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , a los 20 minutos de inmersión, hasta alcanzar un valor del orden de  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , a las 168 horas de exposición en la disolución de PBS, que se mantiene aproximadamente estable hasta el final del ensayo. Esta evolución de los parámetros electroquímicos está relacionada con el carácter protector de la película formada sobre la superficie al aumentar el tiempo de inmersión, debido probablemente a un engrosamiento de la misma. Este fenómeno se corrobora con la evolución de los valores del OCP, que se hacen más nobles con el tiempo de inmersión.

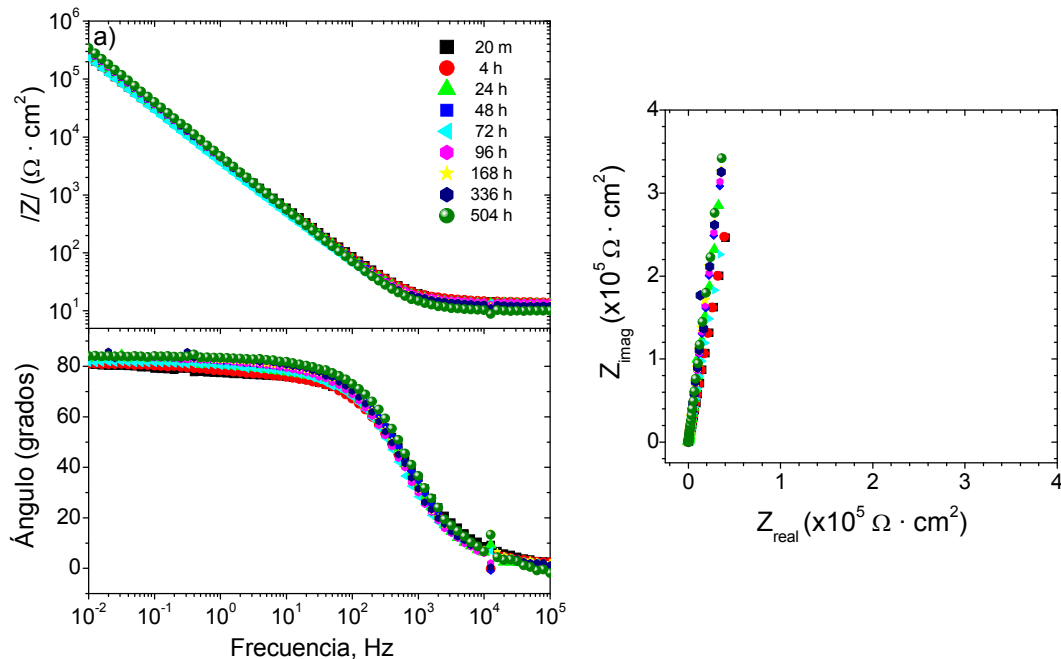


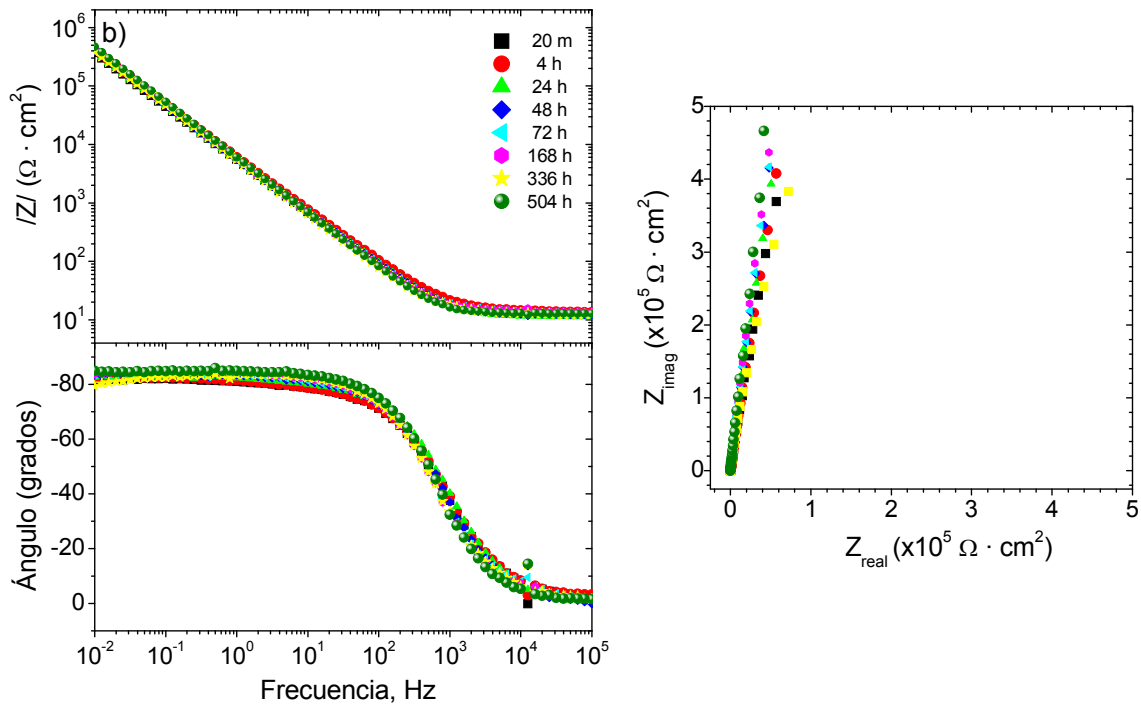
**Figura 30.** a) OCP registrado antes de realizar los ensayos de impedancia en PBS, b) y c) Parámetros electroquímicos obtenidos tras la simulación de los datos experimentales con el circuito equivalente de Randles.

Sin embargo, al igual que ocurre en el caso de la aleación de CoCrMo, el error relativo que se comete en la estimación de la  $R_{ct}$  a partir de las 24 horas de inmersión es muy grande, debido al elevado diámetro que presenta el semicírculo capacitivo en el diagrama de Nyquist. Este hecho hace muy complicado estimar el corte con el eje  $Z_{real}$  mediante la simulación de los datos. No obstante, a pesar del error cometido, los elevados valores de  $R_{ct}$  obtenidos ponen de manifiesto el alto carácter protector de la película de óxido formada sobre la superficie del AISI 316 nitrurado en el medio estudiado, y que, ésta no sólo se mantiene estable durante el tiempo de ensayo, sino que adquiere un carácter más protector a medida que aumenta el tiempo de exposición al medio agresivo.

#### 4.2.2.2 Recubrimiento de CrN y tratamiento dúplex sobre AISI 316.

La figura 31 muestra los espectros de impedancia del recubrimiento CrN y el tratamiento dúplex sobre el acero inoxidable AISI 316.

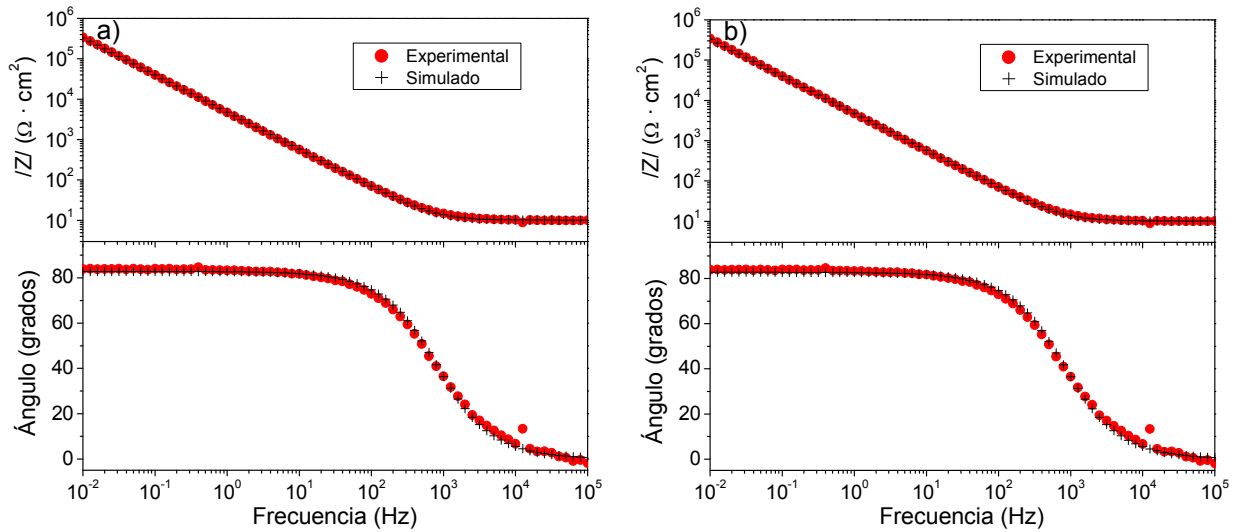




**Figura 31.** Evolución de los espectros de impedancia con el tiempo de inmersión en la disolución de PBS, a) recubrimiento de CrN, b) tratamiento dúplex.

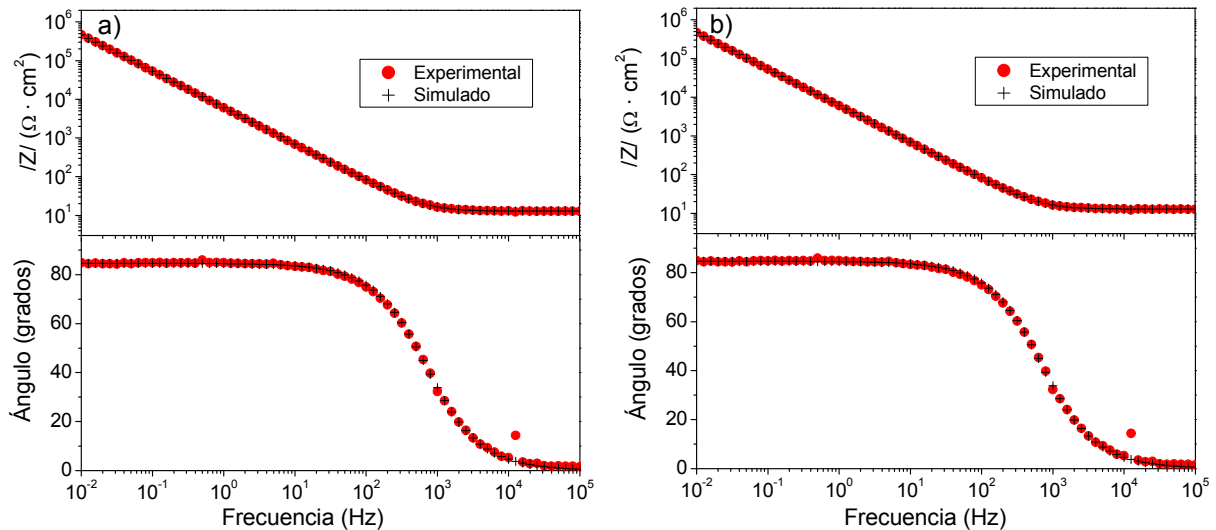
La respuesta de ambos tratamientos, permanece constante para todos los tiempos de inmersión estudiados, y está caracterizada por un ángulo de fase cercano a  $85^\circ$  a partir de 25 Hz, y una pendiente de -0.92 en el diagrama del módulo de impedancia. A diferencia de lo observado anteriormente para los materiales de referencia y el acero nitrurado, donde el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist aumentaba considerablemente durante las primeras 24 horas de exposición al medio agresivo, tanto para el recubrimiento de CrN, como para el tratamiento dúplex, el diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist es mucho más elevado, siendo prácticamente una línea recta de pendiente muy elevada, que se mantiene constante, desde el inicio, hasta el final del ensayo. Este hecho indica el alto carácter capacitivo, y por tanto protector, desde los instantes iniciales de exposición al medio agresivo. En este caso, el circuito equivalente que mejor simula esta respuesta, es el circuito RCPE en serie, figuras 32.a y 33.a, obteniéndose una buena correlación entre los datos experimentales y simulados para ambos tratamientos de modificación superficial.





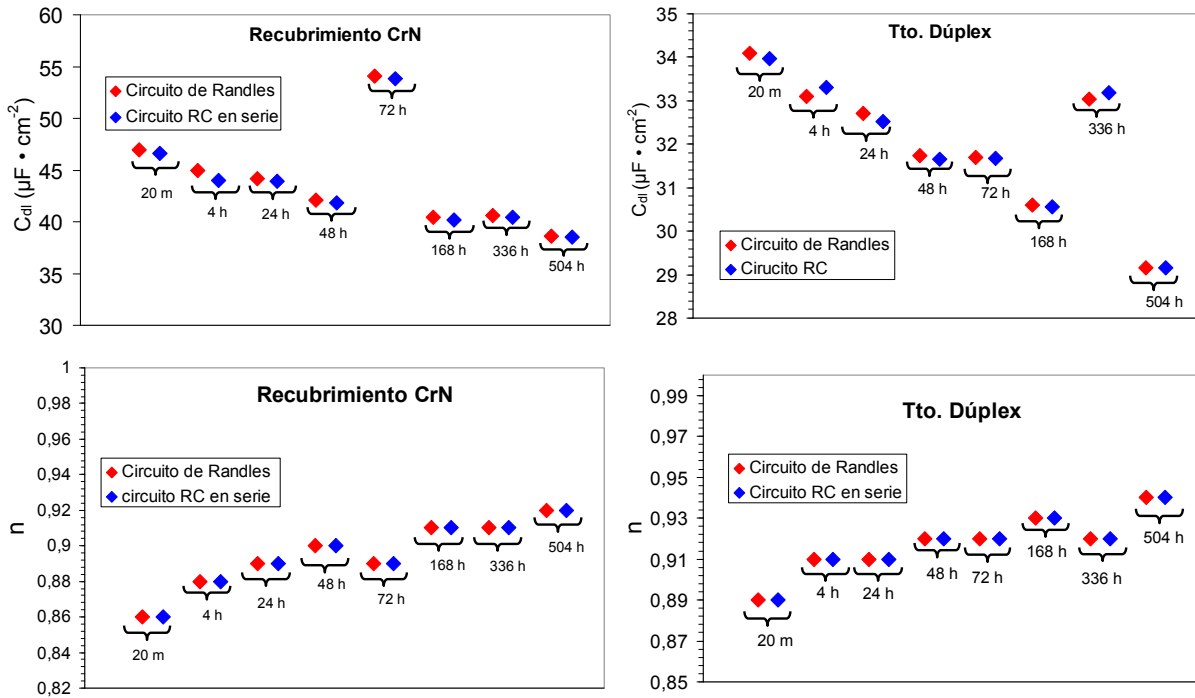
**Figura 32.** Simulación obtenida para el recubrimiento de CrN sobre AISI 316, tras 336 horas de inmersión en PBS empleando, a) Circuito RC en serie, y b) circuito de Randles.

Mediante el circuito de Randles, también se obtiene un buen grado de ajuste entre los datos experimentales y simulados, figuras 32.b y 33.b, pero al igual que para el acero inoxidable AISI 316 L, los valores de  $R_{tc}$  son del orden de  $10^{+20} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , lo que indica, que a pesar de obtener una buena correlación, el circuito de Randles, en este caso, tiene menos sentido físico que el circuito RCPE en serie.



**Figura 33.** Simulación obtenida para el tratamiento dúplex sobre AISI 316, tras 336 horas de inmersión en PBS, a) Circuito RC en serie, b) circuito de Randles.

Los valores de  $C_{dl}$  y el factor de dispersión  $n$ , son prácticamente iguales para ambos tratamientos de modificación superficial, poniendo de manifiesto un comportamiento capacitivo prácticamente puro, figura 34, típico de los materiales que se encuentran en estado pasivo.



**Figura 34.** Parámetros electroquímicos obtenidos con distintos circuitos equivalentes para el recubrimiento CrN y el tratamiento dúplex.

Los resultados una vez más sugieren que los tratamientos de modificación superficial presentan una alta estabilidad química en el medio evaluado. Además, no se observan fenómenos de difusión, lo que sugiere que los recubrimientos están libres de la formación de defectos y/o su porosidad es prácticamente nula.

## 4.3

---

# Comportamiento frente a la tribocorrosión

---

Como hemos visto en los apartados anteriores, tanto los materiales de referencia, como los diferentes tratamientos de modificación superficial, presentan un comportamiento frente a la corrosión caracterizado por una baja cinética de oxidación y una alta estabilidad química. Pese a estas propiedades, cuando estos materiales sean sometidos al efecto del deslizamiento bajo carga mecánica puede ocurrir la eliminación o rotura parcial de la película pasiva formada en la superficie acelerando el proceso de corrosión del metal [43,44]. A priori, los elevados valores de dureza que presentan los materiales con los diferentes tratamientos de modificación superficial sobre el acero inoxidable AISI 316 con respecto a los materiales de referencia empleados deberían suponer una mejora significativa del comportamiento frente a procesos combinados de corrosión-desgaste. Sin embargo, en la mayoría de los casos no es posible predecir el comportamiento frente a la tribocorrosión de un material a partir de sus propiedades mecánicas y comportamiento frente a la corrosión en condiciones estáticas.

En la bibliografía se encuentra que cuando los procesos mecánicos y electroquímicos ocurren simultáneamente la pérdida total de material viene dada por la siguiente ecuación [45,46]:

$$V_T = W + C + S_w + S_c \quad (1)$$

Donde  $V_T$  es el volumen total desgastado tras el proceso de tribocorrosión,  $W$  es el volumen desgastado debido únicamente a factores mecánicos en ausencia de corrosión,  $C$  es el volumen eliminado debido únicamente a la corrosión electroquímica en ausencia de deslizamiento y finalmente,  $S_C$  y  $S_W$  son los efectos sinérgicos entre ambos procesos, es decir, el factor de aceleración del desgaste mecánico debido a la corrosión ( $S_W$ ) y el factor de aceleración de la corrosión debido al efecto mecánico ( $S_C$ ). Estos dos últimos términos son muy difíciles de

---

cuantificar ya que la separación de ambos fenómenos es muy compleja. Sin embargo, el uso combinado de técnicas electroquímicas durante los ensayos de corrosión-desgaste permite estudiar como afecta el desgaste a la respuesta electroquímica del sistema, ya sean fenómenos de despasivación-repasivación, formación de picaduras, transpasivación, etc., pudiéndose incluso estimar alguno de los términos de la ecuación anterior. También, y no menos importante, es la posibilidad de estudiar como afectan las condiciones electroquímicas (ensayos bajo control potencioestático) en las propiedades tribológicas del sistema (coeficiente de fricción, volumen total desgastado, etc.).

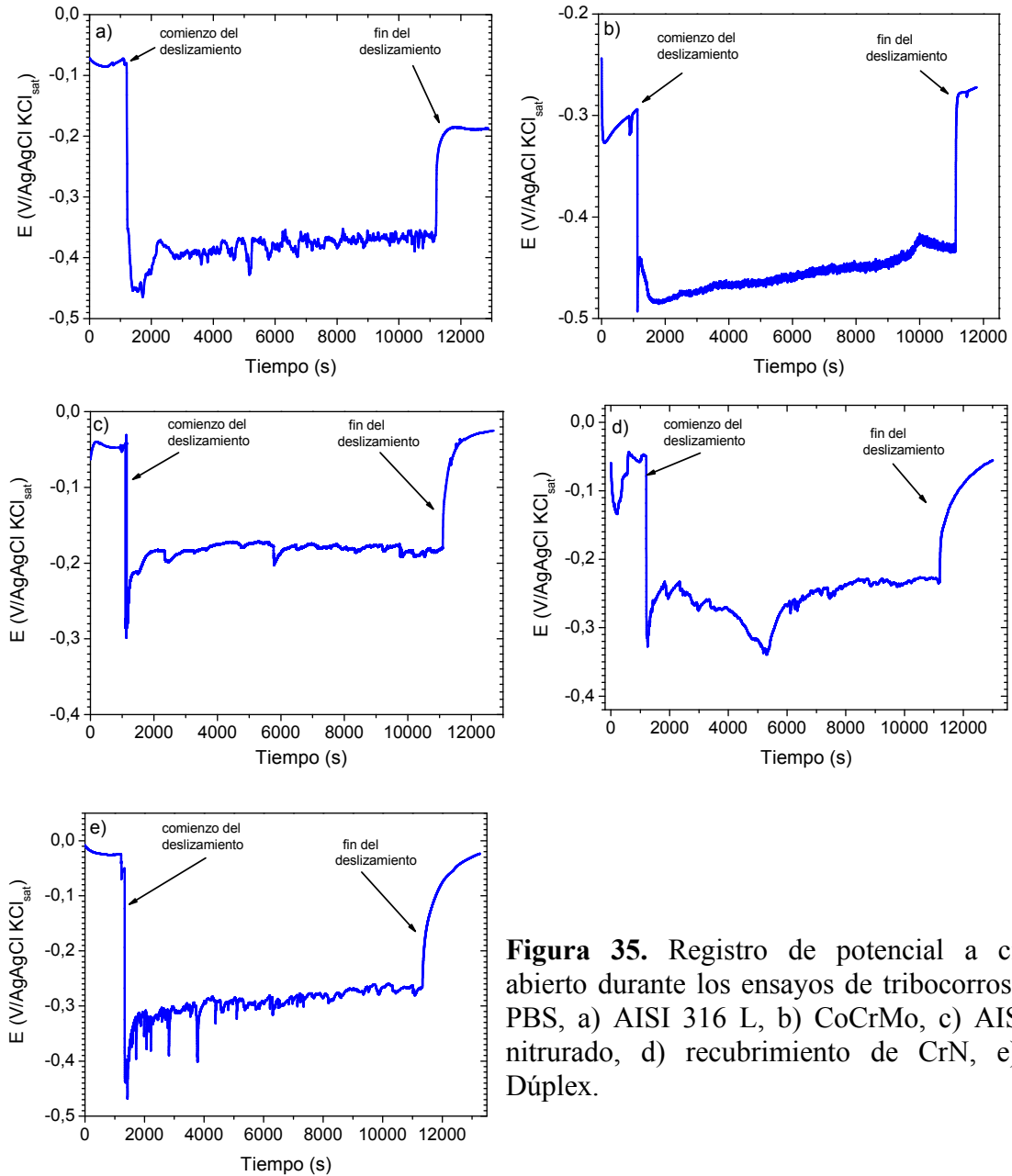
En este sentido, en la presente tesis, se emplean diferentes técnicas electroquímicas, medida del potencial a circuito abierto, curvas de polarización potenciodinámicas, ensayos potencioestáticos y medidas de ruido electroquímico durante los ensayos de tribocorrosión para estudiar los procesos de corrosión-desgaste que sufren los diferentes materiales evaluados en el medio fisiológico simulado.

#### **4.3.1. Medida del potencial a circuito abierto**

En la figura 35 se muestra la evolución del potencial a circuito abierto antes, durante y al finalizar el deslizamiento frente a corindón para cada uno de los sistemas estudiados.

Antes de iniciar el deslizamiento, el potencial a circuito abierto registrado es el característico de cada material en su estado pasivo, debido al carácter protector que le confiere la película de óxido formada sobre la superficie en el medio estudiado. En todos los casos, el potencial a circuito abierto experimenta un desplazamiento abrupto en sentido catódico al iniciar el deslizamiento como consecuencia de la rotura y/o eliminación parcial de la película pasiva por el efecto de la carga mecánica. Esto es debido a que el potencial a circuito abierto de un material en estado activo es más catódico con respecto a los que éste exhibe en estado pasivo [47]. En realidad, durante el deslizamiento, el valor de potencial es la resultante del acoplamiento galvánico de dos estados diferentes en la superficie del metal. Por un lado, el metal en estado pasivo o que no sufre desgaste (fuera del surco), y por otro lado, el metal que ha perdido la película de óxido pasiva por efecto de la carga mecánica. Al terminar el deslizamiento, los valores de potencial recuperan en cierta medida los valores registrados antes de aplicar la carga,

indicando que la película pasiva vuelve a formarse espontáneamente sobre la superficie desgastada.



**Figura 35.** Registro de potencial a circuito abierto durante los ensayos de tribocorrosión en PBS, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitrurado, d) recubrimiento de CrN, e) Tto. Dúplex.

Atendiendo a los potenciales registrados durante la etapa de deslizamiento, el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo exhiben valores medios de aproximadamente  $-400$  mV/AgAgCl y  $-450$  mV/AgAgCl, respectivamente. Estos potenciales son mucho más negativos que los registrados para los diferentes tratamientos de modificación superficial, comprendidos entre  $-200$  mV/AgAgCl y  $-300$  mV/AgAgCl. Como se indicó anteriormente, el deslizamiento afecta de manera diferente a cada uno de los materiales estudiados. En este sentido, si el

potencial a circuito abierto durante el deslizamiento es la resultante del acoplamiento galvánico entre las áreas activas sometidas a desgaste y las zonas pasivas, su valor dependerá de los siguientes factores [48]:

a) **El potencial a circuito abierto característico de las áreas desgastadas y las zonas en las que el material se encuentra en estado pasivo.**

Por ejemplo, el potencial a circuito abierto de la aleación de CoCrMo antes de iniciar el deslizamiento (estado pasivo) es de aproximadamente  $-300$  mV / AgAgCl, lo cual no significa que aunque el potencial sea el más catódico de todos los sistemas estudiados durante el deslizamiento, su respuesta electroquímica frente a la tribocorrosión sea la peor.

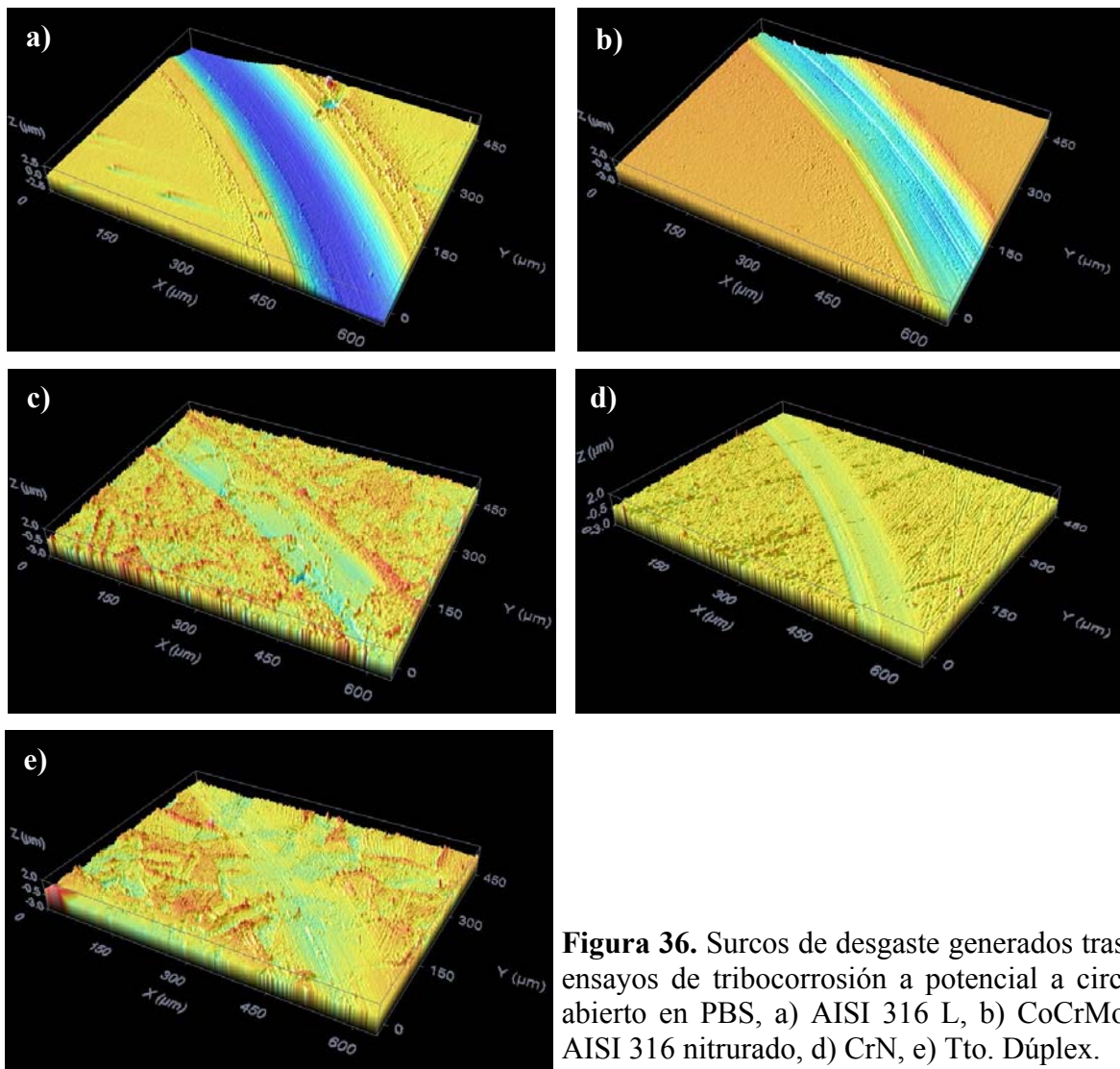
b) **La relación de área activa por efecto del deslizamiento con respecto al área en estado pasivo no sometida a desgaste mecánico.**

En la bibliografía se encuentra que al aumentar la carga normal durante el deslizamiento, aumentando de esta manera el área de la superficie desgastada, ocurre un desplazamiento en sentido catódico del potencial a circuito abierto para materiales pasivos como los aceros inoxidables [49,50]. En este caso, la carga normal aplicada se mantuvo constante en todos los casos, y por tanto, es previsible que el área de la superficie desgastada sea considerablemente menor en el caso de los diferentes tratamientos de modificación superficial debido a que presentan mayor dureza que el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo.

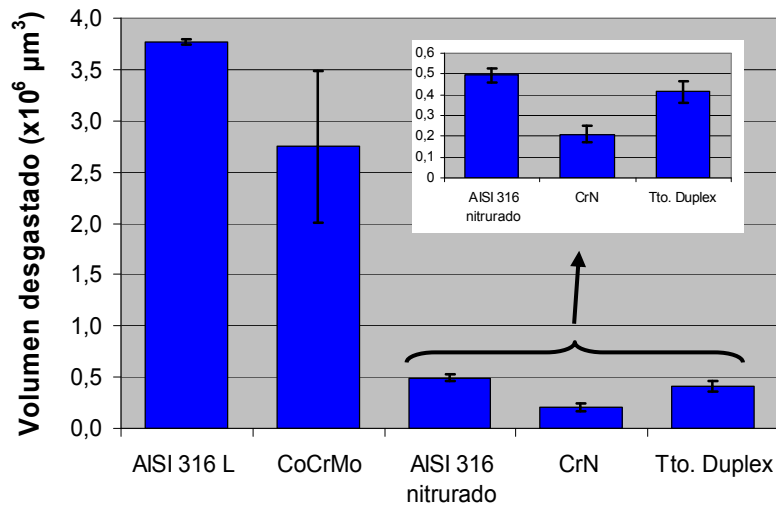
c) **El mecanismo y la cinética de las reacciones anódicas y catódicas en las áreas desgastadas y en estado pasivo.**

Mediante el registro del potencial a circuito abierto durante los ensayos de tribocorrosión, sólo es posible obtener una información muy limitada y cualitativa acerca de la cinética de reacción de algunos de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la superficie. A modo de ejemplo, para todos los materiales estudiados, se aprecia que la velocidad a la que el potencial a circuito abierto decae al iniciar el deslizamiento es considerablemente mayor a la velocidad a la que se recuperan los potenciales al terminar el ensayo. Este hecho pone de manifiesto que los diferentes procesos asociados a los desplazamientos de potencial al iniciar y finalizar el deslizamiento presentan diferente cinética de reacción. Es decir, al iniciar el ensayo se produce una eliminación muy rápida de la película de óxido por efecto del contacto mecánico, mientras que el fenómeno de repasivación de la superficie al terminar el deslizamiento transcurre a través de una cinética de oxidación mucho más lenta.

El registro del potencial a circuito abierto sólo permite obtener información termodinámica del sistema, y para obtener una mayor información del proceso global de tribocorrosión se deben emplear otras técnicas electroquímicas. No obstante, su principal ventaja frente a otras técnicas electroquímicas, es que el material se corroe libremente en el medio estudiado, al igual que lo que ocurre en la mayoría de los sistemas reales. De esta manera, el volumen total desgastado tras este tipo de ensayos proporciona una idea clara de que material es más resistente a los fenómenos combinados de corrosión - desgaste. En este sentido, a partir de las topografías de las huellas de desgaste obtenidas mediante microscopia confocal, figura 36, se puede estimar el volumen total desgastado tras los ensayos de tribocorrosión para cada uno de los sistemas estudiados, figura 37.



**Figura 36.** Surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión a potencial a circuito abierto en PBS, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) CrN, e) Tto. Dúplex.



**Figura 37.** Volumen total desgastado tras los ensayos de tribocorrosión en PBS a potencial a circuito abierto.

El volumen total desgastado es un orden de magnitud menor para todos los tratamientos de modificación superficial respecto al volumen eliminado en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo. Este hecho pone de manifiesto la mayor resistencia frente a la tribocorrosión que confieren dichos tratamientos con respecto a las aleaciones comúnmente empleadas como biomateriales estructurales.

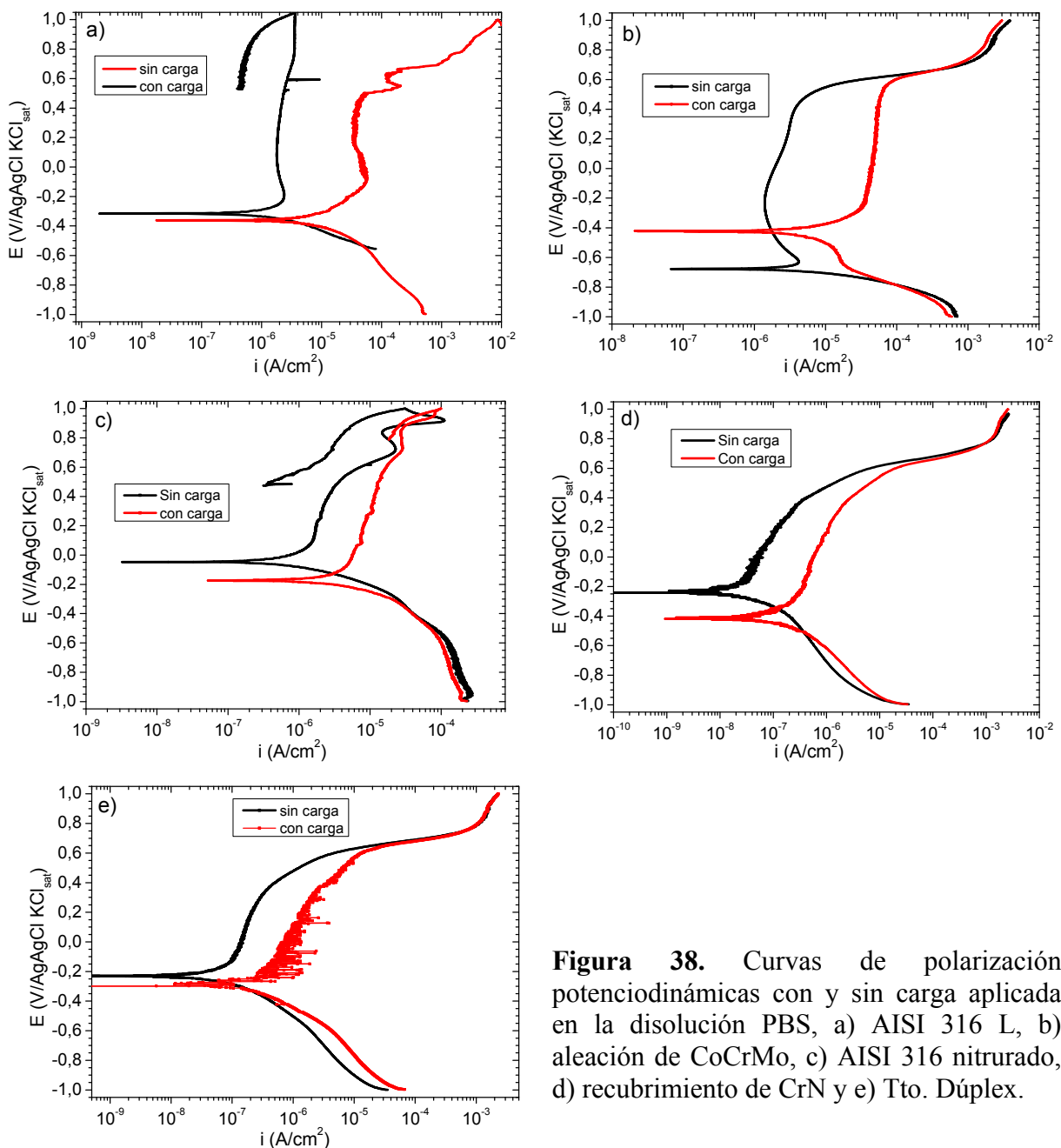
### 4.3.2 Curvas de polarización potenciodinámicas

Esta técnica electroquímica permite evaluar el efecto que ejerce el deslizamiento bajo carga mecánica sobre las diferentes reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo en función del potencial aplicado.

La figura 38 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para los diferentes sistemas estudiados tanto en ausencia de carga como con la carga mecánica aplicada durante el deslizamiento. En todos los casos se observa un desplazamiento del potencial de corrosión al aplicar la carga. Sin embargo, este desplazamiento no siempre ocurre en la misma dirección. Por un lado, en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y los diferentes tratamientos de modificación superficial el potencial de corrosión se desplaza en sentido catódico, hacia valores más negativos, con respecto a la ausencia de la misma. Por el contrario, en el caso de la aleación de



CoCrMo, el desplazamiento del potencial de corrosión ocurre en el sentido inverso, observándose un potencial de corrosión más anódico bajo condiciones de carga mecánica. Estos desplazamientos en el potencial indican que el desgaste por deslizamiento induce un cambio en la actividad electroquímica del sistema. Además, se produce la aceleración de la cinética de reacción al aplicar la carga, como pone de manifiesto el incremento en la densidad de corriente de corrosión y en la densidad de corriente asociada a la rama anódica pasiva.



**Figura 38.** Curvas de polarización potenciodinámicas con y sin carga aplicada en la disolución PBS, a) AISI 316 L, b) aleación de CoCrMo, c) AISI 316 nitrurado, d) recubrimiento de CrN y e) Tto. Dúplex.

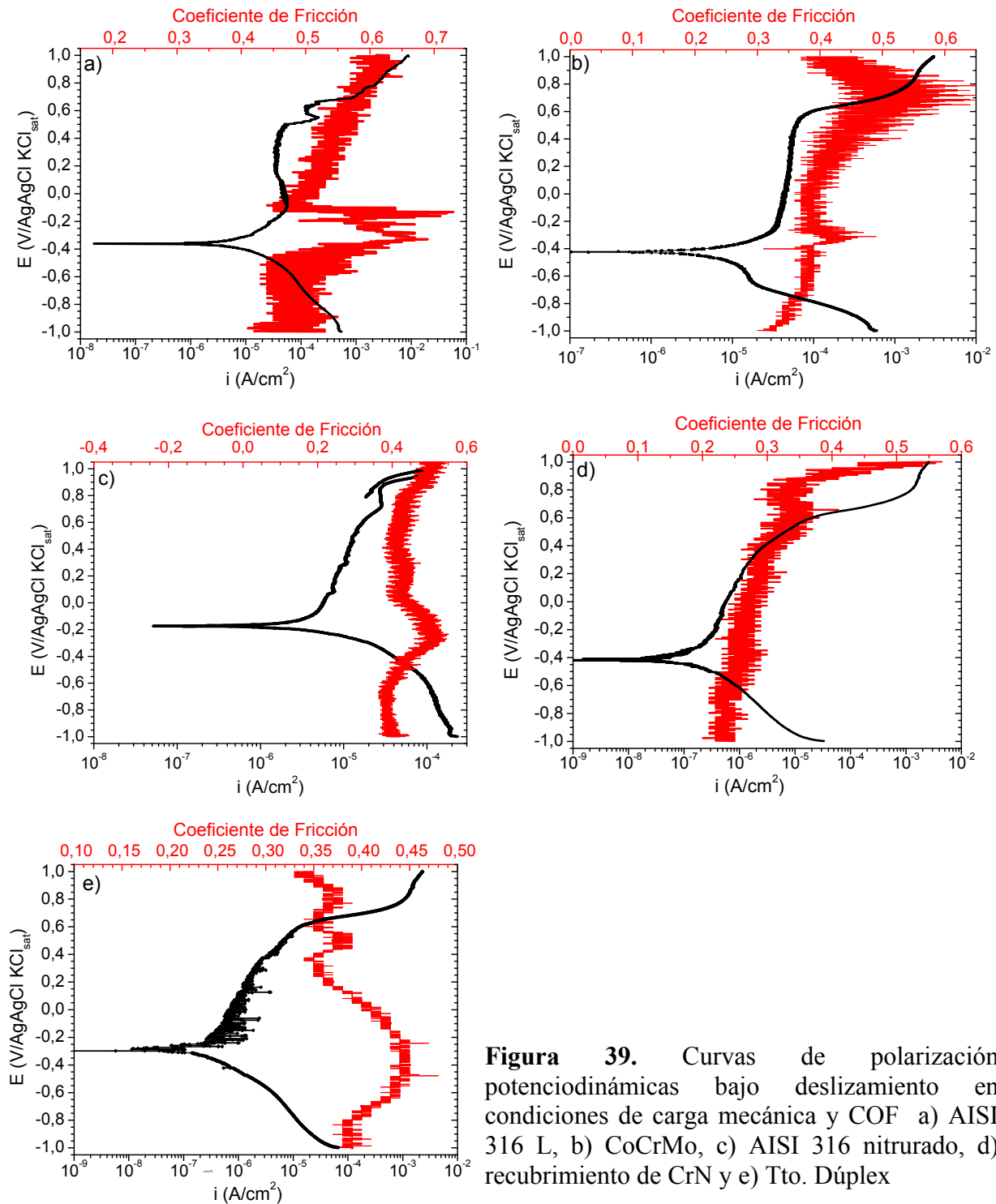
Atendiendo a la rama anódica, todos los sistemas estudiados presentan un tramo de pasividad que sigue manifestándose en condiciones de deslizamiento bajo carga mecánica a pesar del incremento en la cinética de reacción. Que los tramos de pasividad sigan revelándose en condiciones de fricción indica que la cinética de repasivación de la huella de desgaste es lo suficientemente elevada para reparar los daños ocasionados por el desgaste mecánico. Sin embargo, el efecto del deslizamiento aumenta la densidad de corriente de corrosión en mayor medida en los casos del AISI 316 L y la aleación de CoCrMo comparado con el acero AISI 316 nitrurado, el recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex, siendo dos órdenes de magnitud menor en el caso de estos dos últimos con respecto a la que presentan el acero inoxidable AISI 316 L y a la aleación de CoCrMo. Estas diferencias en la densidad de corriente de corrosión pueden deberse a dos factores diferentes. El primero está asociado al efecto de área expuesta, ya que es previsible que dada la mayor dureza que presentan el tratamiento dúplex y el recubrimiento de CrN con respecto al acero inoxidable AISI 316 L y a la aleación de CoCrMo el área triboactivada sea considerablemente menor. El otro factor puede ser debido a una diferente cinética de repasivación de la superficie bajo condiciones de deslizamiento.

Otras características importantes que se observan en las curvas de polarización, son que la carga mecánica no modifica los procesos de transpasivación ni acelera las reacciones catódicas en ninguno de los casos estudiados.

Por último, el recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex son los que presentan una menor densidad de corriente de corrosión en condiciones de deslizamiento. El comportamiento de ambos tratamientos de modificación superficial es muy similar. Sin embargo, cabe destacar que en el caso del tratamiento dúplex, se observan pequeños transitorios de corriente en la rama anódica que recuerdan a los que exhiben algunos aceros inoxidables, relacionados con la nucleación y repasivación de picaduras metaestables [51,52]. En este caso es difícil diferenciar si se debe a este tipo de procesos o a defectos puntuales generados por la acción del deslizamiento bajo carga mecánica.

Adicionalmente, el registro simultáneo del coeficiente de fricción durante las curvas de polarización potenciodinámicas permite evaluar su evolución en función del potencial aplicado.

En la figura 39 se presentan los resultados de la evolución del coeficiente de fricción en función del potencial aplicado para los distintos materiales.



**Figura 39.** Curvas de polarización potenciodinámicas bajo deslizamiento en condiciones de carga mecánica y COF a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitrurado, d) recubrimiento de CrN y e) Tto. Dúplex

En todos los casos, se observa que los cambios en el coeficiente de fricción coinciden con variaciones en las pendientes de las curvas de polarización. Este hecho pone de manifiesto que el cambio en las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre el electrodo, inducen cambios

en la composición química de las superficies, provocando modificaciones en las condiciones del contacto tribológico.

Todos los materiales estudiados, a excepción del recubrimiento de CrN, experimentan un incremento del valor del coeficiente de fricción en las inmediaciones del potencial de corrosión, donde la velocidad de la reacción anódica es igual a la de la catódica, siendo este aumento más acusado en el caso del tratamiento dúplex.

En la rama anódica, en la cual el potencial aplicado permite que la huella de desgaste se oxide continuamente formando una película pasiva sobre su superficie, el valor del coeficiente de fricción vuelve a descender, manteniéndose prácticamente constante durante todo el tramo anódico pasivo para la aleación de CoCrMo, el acero AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN. Por el contrario, en el caso del tratamiento dúplex, el valor del coeficiente de fricción sólo desciende una vez que el barrido de potencial sobrepasa la región en la que se observan los transitorios de corriente asociados a la formación/repasivación de defectos puntuales.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la aplicación de la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica durante los ensayos de tribocorrosión proporciona una valiosa información acerca de los cambios provocados por la acción del deslizamiento bajo carga mecánica en la cinética de las diferentes reacciones electroquímicas. A su vez, las reacciones electroquímicas inducen cambios en la composición química de la superficie que conllevan modificaciones en las condiciones del contacto tribológico como reflejan las variaciones del coeficiente de fricción.

Sin embargo, el uso de esta técnica presenta algunas limitaciones. La más importante está relacionada con las condiciones que se alcanzan durante el experimento mecánico ajenas al barrido de potencial, como pueden ser la fase de rodadura, transformación del contracuerpo etc..., que pueden interferir con las condiciones superficiales que se alcanzan durante el barrido de potencial. Esto hecho conlleva que algunas de las variaciones del COF pueden estar asociadas a procesos puramente mecánicos.

### **4.3.3 Ensayos bajo control potencioestático**

En este apartado se presentan los resultados obtenidos al aplicar un potencial constante durante los ensayos de tribocorrosión. En primer lugar, se aplicó un potencial en la región anódica con el

objetivo de estudiar la cinética de oxidación de los materiales en condiciones de deslizamiento. En segundo lugar, se impuso un potencial en la región catódica para inhibir el proceso de corrosión electroquímica durante el deslizamiento, estableciendo unas condiciones en las cuales el proceso de degradación se debe únicamente a factores mecánicos.

#### 4.3.3.1. Control anódico

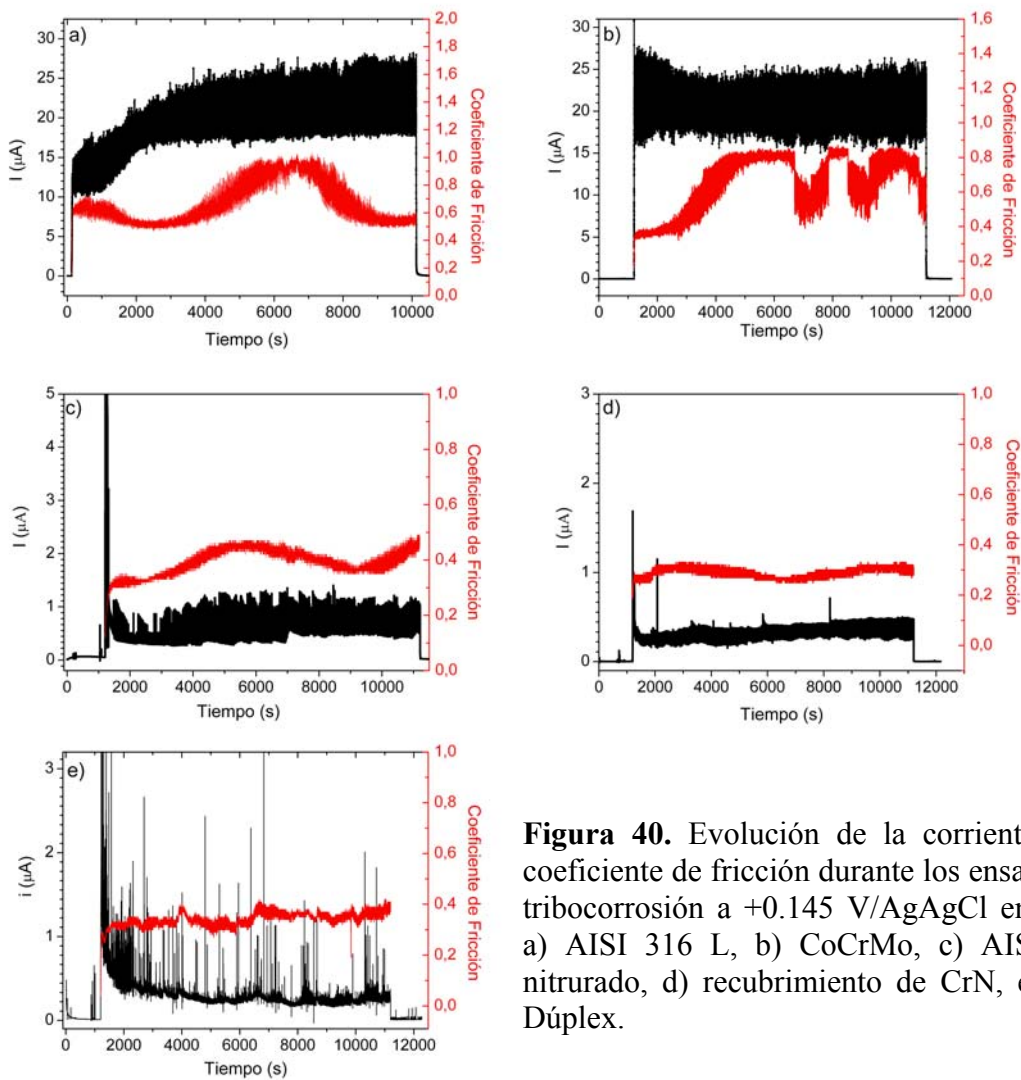
Para determinar los mecanismos involucrados en los fenómenos de tribocorrosión es necesario poder separar la pérdida de material debida al efecto mecánico del material eliminado debido a la oxidación electroquímica [53-57]. En un proceso electroquímico, la cantidad de metal disuelto debido a la oxidación anódica se puede determinar a partir de la corriente registrada e introduciendo su valor en la ley de Faraday:

$$V_{\text{chim}} = QM / nF\rho \quad (2)$$

Donde Q es la carga eléctrica obtenida de la integración de la corriente medida durante el tiempo que dura el experimento, M es el peso atómico del metal, n es la valencia de la reacción de oxidación, F es la constante de Faraday y  $\rho$  es la densidad del metal.

Para poder estimar  $V_{\text{chim}}$  a partir de la ecuación 2, se deben cumplir dos condiciones. La primera de ellas es que la valencia de oxidación debe ser conocida [57]. Desafortunadamente, conocer el valor exacto de n es muy complicado, ya que las aleaciones estudiadas están formadas por distintos metales de transición que pueden participar en la reacción anódica, y que a su vez, pueden presentar diferentes estados de oxidación dependiendo del medio estudiado y el potencial aplicado. La segunda condición es que la corriente registrada debe pertenecer únicamente al proceso anódico de oxidación del metal. Es decir, la corriente catódica debida a la reacción de reducción de las especies oxidantes debe ser despreciable. Esta condición se cumple cuando se aplica una polarización anódica en la región pasiva. Por este motivo, y de acuerdo a las curvas de polarización de la figura 39, se aplicó un potencial de +0.145 V/AgAgCl, en el cual el material está en estado pasivo en condiciones de deslizamiento bajo carga mecánica.

La figura 40 muestra la evolución de la corriente anódica para los diferentes sistemas al aplicar el potencial anódico. En todos los casos se observa al iniciar el deslizamiento un incremento abrupto de la corriente como consecuencia de la rotura o eliminación parcial del óxido superficial por efecto de la carga mecánica que expone la superficie metálica a la disolución de PBS. Tras este incremento inicial, se establece un estado estacionario en el que los niveles de corriente no cambian sustancialmente durante el resto del ensayo. Las fluctuaciones de corriente registradas en la etapa del estado estacionario están relacionadas con el proceso de rotura y/o eliminación de la película pasiva y la repasivación de la misma en el medio estudiado al potencial aplicado. Al finalizar el deslizamiento, los valores de corriente decaen rápidamente hasta alcanzar valores similares a los registrados antes de iniciar el ensayo, lo cual indica que las superficies triboactivadas son capaces de repasivarse al potencial anódico aplicado en todos los casos.



**Figura 40.** Evolución de la corriente y el coeficiente de fricción durante los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl en PBS, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) recubrimiento de CrN, e) Tto. Dúplex.

La principal diferencia entre los materiales estudiados reside en el valor medio de la corriente durante el estado estacionario. Tanto para el acero inoxidable AISI 316 L, como para la aleación de CoCrMo, el valor medio de la corriente es dos órdenes de magnitud mayor que el registrado para los diferentes tratamientos de modificación superficial aplicados sobre el acero inoxidable AISI 316, tabla I.

**Tabla I.** Corriente media registrada durante los ensayos de tribocorrosión a un potencial anódico en PBS.

<b>Muestra</b>	<b><math>I_{media}</math> (<math>\mu A</math>)</b>
<b>AISI 316 L</b>	$20.50 \pm 3.050$
<b>CoCrMo</b>	$20.82 \pm 1.101$
<b>AISI 316 nitrurado</b>	$0.744 \pm 0.205$
<b>CrN</b>	$0.323 \pm 0.002$
<b>Tto. Dúplex</b>	$0.285 \pm 0.038$

Estas diferencias probablemente están relacionadas con el área triboactivada, que es sustancialmente mayor en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo con respecto a los diferentes tratamientos de modificación superficial, debido a la menor dureza que presentan los materiales de referencia con respecto a los diferentes tratamientos.

Los diferentes tratamientos de modificación superficial presentan una corriente media del mismo orden de magnitud, siendo ligeramente mayor en el caso del AISI 316 nitrurado con respecto al recubrimiento CrN monocapa y al tratamiento dúplex. Comparando la corriente registrada para el recubrimiento monocapa y el tratamiento dúplex, el valor medio recogido para el recubrimiento dúplex es ligeramente inferior que en el caso del recubrimiento de CrN. Sin embargo, estas diferencias en las corrientes medias no conllevan que el comportamiento frente a la tribocorrosión del tratamiento dúplex sea mejor que el de la monocapa de CrN, ya que en el registro de la corriente del tratamiento dúplex se distinguen transitorios en sentido anódico que aparecen a menor frecuencia, pero de mayor amplitud que la que presenta la corriente de fondo registrada. Estos transitorios, al igual que los observados en la curva de polarización de la figura 38, posiblemente están asociados a la generación de defectos puntuales en la superficie del

recubrimiento dúplex por efecto del deslizamiento. Este hecho indica que a pesar de que la corriente media registrada en el caso del tratamiento dúplex sea ligeramente menor que la obtenida en el caso del recubrimiento de CrN, parece que el primero de ellos exhibe una densidad de defectos superior al segundo.

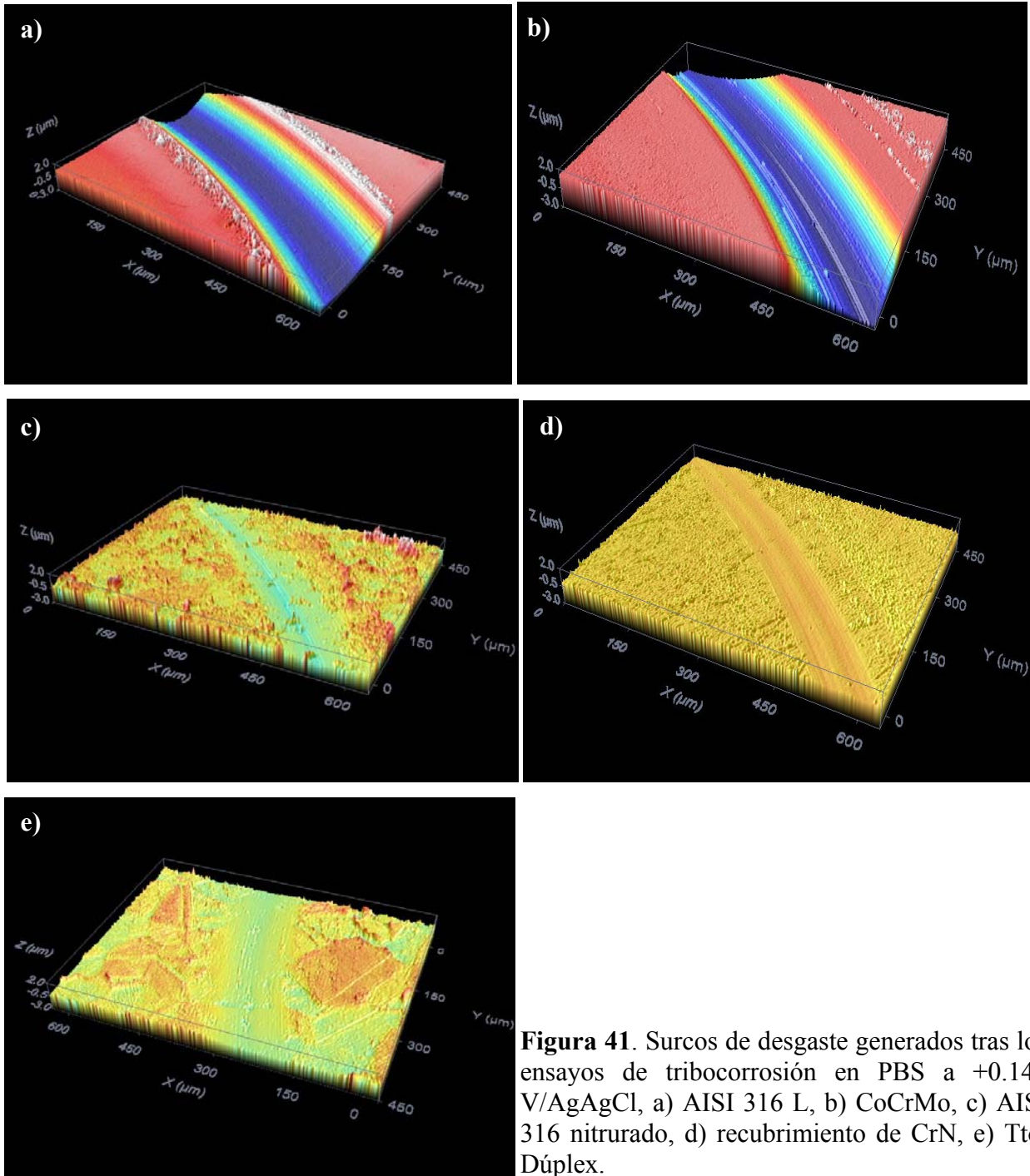
La principal ventaja que presenta el registro de la corriente a un potencial aplicado en la región anódica en la cual el material se encuentra en estado pasivo es que se puede aplicar el modelo de Uhlig [58,59], que aún tratándose de una aproximación sencilla para los complejos procesos tribocorrosivos, permite extraer una información cuantitativa muy útil. De acuerdo a este modelo, el volumen total desgastado,  $V_{tot}$ , viene determinado por la ecuación:

$$V_{tot} = V_{mec} + V_{chim} \quad (3)$$

Donde  $V_{mec}$  representa el volumen desgastado por efecto mecánico, y  $V_{chim}$  hace referencia al volumen eliminado debido a la oxidación electroquímica. En realidad, estos dos términos engloban otras contribuciones. En el caso de  $V_{mec}$  es la suma del desgaste mecánico puro,  $W$ , y la aceleración del desgaste mecánico debido a la corrosión,  $S_w$ . Análogamente,  $V_{chim}$  es la suma de la corrosión en ausencia de desgaste mecánico,  $C$ , y la aceleración de la corrosión debido al desgaste mecánico,  $S_c$ .

El  $V_{tot}$  de los diferentes materiales se estimó a partir de las topografías de los surcos de desgaste obtenidas mediante microscopía confocal, figura 41. Se observa claramente que el surco de desgaste presenta unas dimensiones, tanto de anchura como de profundidad, mucho mayores para los materiales de referencia (AISI 316 L y CoCrMo) que los surcos generados en los diferentes tratamientos de modificación superficial.





**Figura 41.** Surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión en PBS a +0.145 V/AgAgCl, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) recubrimiento de CrN, e) Tto. Dúplex.

El volumen total desgastado tras los ensayos a potencial anódico presenta la misma tendencia que tras los ensayos a potencial a circuito abierto, es decir, el acero inoxidable AISI 316 L es el que mayor tasa de desgaste exhibe, seguido de la aleación de CoCrMo, figura 42. Así mismo, el volumen total eliminado para los tratamientos de modificación superficial sobre el acero inoxidable AISI 316 es un orden de magnitud menor que el volumen total desgastado de los dos

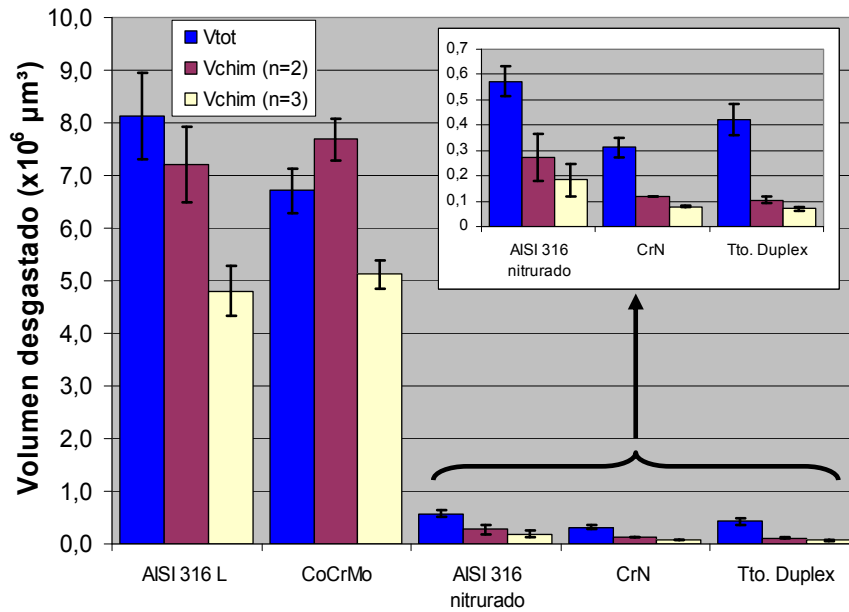
materiales de referencia. Comparando los diferentes tratamientos de modificación superficial, el acero nitrurado es el que mayor tasa de desgaste presenta, seguido del tratamiento dúplex y el recubrimiento monocapa de CrN, respectivamente.

Por otro lado, el volumen eliminado como consecuencia de los procesos electroquímicos se estimó introduciendo la carga eléctrica en la ley de Faraday, ecuación (2). Como se ha comentado anteriormente, el número de electrones involucrados en las reacciones electroquímicas que tienen lugar en el electrodo de trabajo es desconocido debido a que los principales elementos aleantes pueden presentar distintos estados de oxidación. En este sentido, en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y el acero nitrurado por plasma los principales elementos aleantes son hierro, níquel y cromo. El hierro y el níquel se pueden oxidar a sus estados de oxidación II y III, mientras que el cromo puede presentarse en sus estados de oxidación II, III y VI. Sin embargo, que el cromo se encuentre en su estado de oxidación VI es bastante improbable dado que la película pasiva formada sobre el acero inoxidable AISI 316 L y el acero nitrurado está formada principalmente por óxidos de hierro y cromo en sus estados de oxidación II y III. Por tanto, el número de electrones involucrados en la reacción de oxidación será 2 o 3.

En el caso de la aleación de CoCrMo, el cobalto y el cromo se pueden oxidar a sus estados II y III. Sin embargo, la química del molibdeno es bastante complicada debido a que posee múltiples estados de oxidación diferentes (II, III, IV, V y VI). Con el objetivo de simplificar, en la presente tesis, al ser el molibdeno un elemento minoritario de la aleación, (6 at. %), se considera que las especies que pueden estar implicadas en la reacción anódica serán aquellas en las que el CoCrMo se oxide perdiendo 2 o 3 electrones.

Por último, en el caso del recubrimiento monocapa de CrN y el tratamiento dúplex, el cromo se podrá oxidar a sus estados II, III y VI. Siguiendo el mismo razonamiento que para el acero inoxidable AISI 316 L, el cromo se oxidará perdiendo 2 o 3 electrones.

En la figura 42 se comparan los valores obtenidos para  $V_{chim}$  introduciendo  $n=2$  y  $n=3$  en la ley de Faraday con el volumen total desgastado obtenido a partir de las imágenes topográficas de la figura 41.



**Figura 42.** Volumen total desgastado tras los ensayos potencioestáticos a +0.145 V / AgAgCl en PBS.

Al introducir el valor  $n=2$  en la ley de Faraday, el volumen debido a factores electroquímicos,  $V_{chim}$ , representa el 87 % y el 114 % del volumen total desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, respectivamente. Estos valores tan elevados no parecen corresponder realmente a la respuesta del sistema, ya que, al estar aplicando una presión máxima de contacto tan elevada, es lógico pensar que el volumen desgastado es debido mayoritariamente a la componente de desgaste mecánica, y no a los procesos electroquímicos que ocurren en la superficie. Por tanto, parece que el número de electrones realmente involucrados en estos dos casos es  $n=3$ . Además, como se ha comentado anteriormente, el comportamiento pasivo en condiciones estáticas de los distintos materiales se debe principalmente a la formación de una película protectora de  $Cr_2O_3$ ,  $Cr(OH)_3$  y  $Fe(OH)_3$  en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y el acero AISI 316 nitruado, de  $Cr_2O_3$ ,  $Cr(OH)_3$  y  $Co(OH)_3$  en el caso de la aleación de CoCrMo, y de  $Cr_2O_3$  y  $Cr(OH)_3$  para el tratamiento dúplex y el recubrimiento de CrN.

En el medio estudiado y al potencial aplicado, la superficie metálica que queda parcialmente expuesta al medio agresivo por la ruptura y/o eliminación sucesiva de la capa pasiva por efecto del deslizamiento se oxidará perdiendo 3 electrones para volver a formar los óxidos descritos anteriormente sobre la superficie de los distintos materiales.

No obstante, los valores de  $V_{chim}$  usando  $n=3$  siguen siendo muy elevados para los dos materiales de referencia, representando el 58 % y el 76 % del volumen total desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, respectivamente. Por otro lado, para los diferentes tratamientos de modificación superficial la contribución de  $V_{chim}$  al volumen total desgastado es sensiblemente menor que en el caso de los materiales de referencia, representando el 32 %, 25 % y 17 %, para el acero nitrurado, el recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex, respectivamente.

En principio, las grandes diferencias observadas entre los materiales de referencia y los tratamientos de modificación superficial no parecen muy lógicas, ya que a priori, es lógico pensar que la componente mecánica debería ser mayor en los materiales de referencia que en los diferentes tratamientos, debido principalmente a la menor dureza de los primeros con respecto a los segundos.

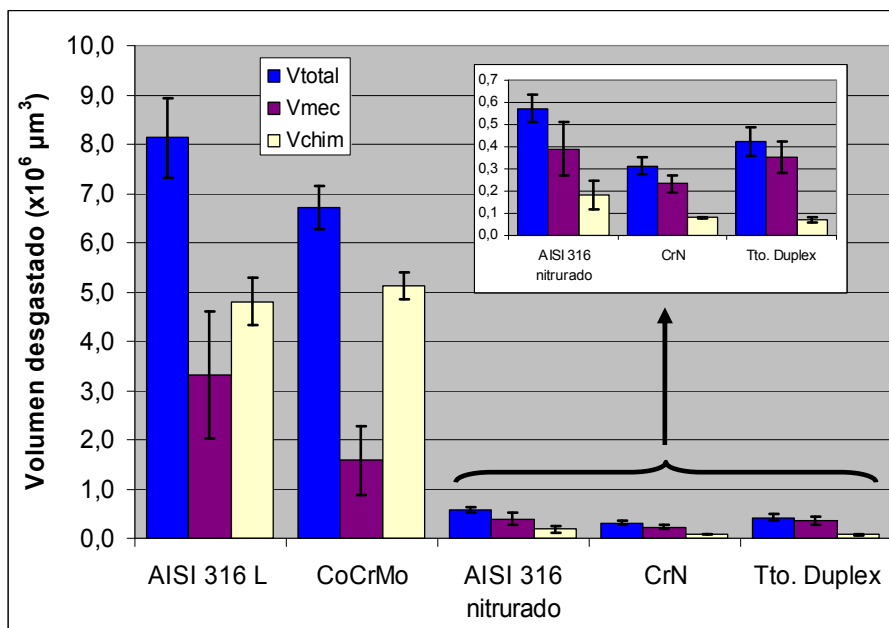
No obstante, cabe la posibilidad de que el material eliminado por efecto mecánico durante los ensayos de tribocorrosión quede atrapado entre las dos superficies deslizantes en forma de partículas metálicas. De este modo, si éstas permanecen en contacto con la superficie metálica (electrodo de trabajo) la corriente perteneciente a la oxidación de las mismas contribuirá a la corriente registrada durante el ensayo. Cuando sucede este fenómeno el valor estimado de  $V_{chim}$  está sobredimensionado dado que estaríamos calculando como pérdida electroquímica, material que previamente ha sido desgastado debido a factores mecánicos. Este fenómeno también ha sido observado por otros autores [57].

El hecho de que las partículas metálicas se oxiden antes de dejar el contacto entre el contracuerpo y el electrodo de trabajo dependerá del flujo de partículas, es decir, de la facilidad o dificultad que tengan para salir del contacto. Este flujo, a su vez depende principalmente de los parámetros experimentales impuestos (geometría de contacto, el modo de desgaste, velocidad, etc.), y de las propiedades de las partículas generadas durante el desgaste (tamaño, forma, etc.).

En la presente tesis los factores experimentales impuestos se mantuvieron constantes para todos los casos, luego la diferencia principal puede ser el tamaño de las partículas de desgaste generadas. En este sentido, es previsible que el tamaño de las partículas para los materiales de referencia sea mayor que el de los diferentes tratamientos, debido principalmente a que el

contracuerpo de alúmina indentará más profundamente como consecuencia de la menor dureza que presentan los materiales de referencia con respecto a los diferentes tratamientos de modificación superficial. Como norma general, partículas más pequeñas tendrán más facilidad para dejar el contacto mecánico que partículas de mayor tamaño.

Este motivo puede ser el causante de que  $V_{chim}$  sea la componente mayoritaria al volumen total desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo. Mientras que, para todos los tratamientos de modificación superficial la contribución mayoritaria al volumen total eliminado es la debida a factores mecánicos,  $V_{mec}$ , figura 43.



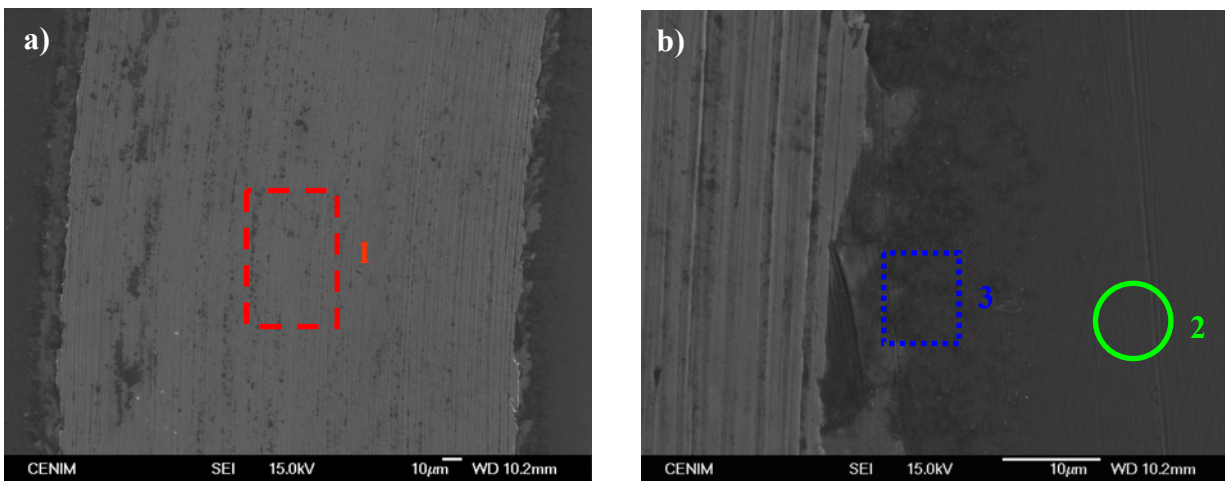
**Figura 43.** Volúmenes desgastados al aplicar el modelo de Uligh tras los ensayos potencioestáticos a +0.145 V / AgAgCl en PBS. ( $V_{chim}$  estimado introduciendo  $n=3$  en la ley de Faraday).

No obstante, estos resultados también pueden ser consecuencia de diferentes mecanismos de degradación dependiendo del material empleado, que deberían verse reflejados en la morfología de las huellas de desgaste generadas tras los ensayos de tribocorrosión.

### **Morfología de las huellas de desgaste**

Con el fin de estudiar los mecanismos de tribocorrosión de cada uno de los sistemas se evaluaron los surcos generados mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis

EDS. En el caso del acero inoxidable AISI 316 L la morfología del surco de desgaste presenta un aspecto bastante homogéneo con la presencia de numerosos arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento, característicos de un proceso de abrasión por dos cuerpos [60], figura 44. Estos podrían deberse a las asperezas del indentador de alúmina y/o a terceras partículas provenientes del desgaste que queden atrapadas entre el indentador y la superficie deslizante. Como la profundidad y anchura de los arañazos es bastante homogénea, parece lógico pensar que éstos son consecuencia de las asperezas del indentador y no de terceras partículas provenientes del desgaste. Así mismo, los análisis de EDX revelan una gran acumulación de óxidos en los bordes del surco de desgaste, tabla II. Estos óxidos pueden provenir de la rotura y eliminación sucesiva de fragmentos de la película pasiva durante el deslizamiento [60]. Otra fuente de acumulación de óxidos en los bordes de la huella de desgaste es la posible generación de un par galvánico durante el deslizamiento debido a la diferencia de potencial entre el surco de desgaste y la zona no sometida al deslizamiento. Este fenómeno ha sido observado en las inmediaciones de la huella de desgaste para materiales que sufren deformación plástica debido al efecto de la carga mecánica [61].

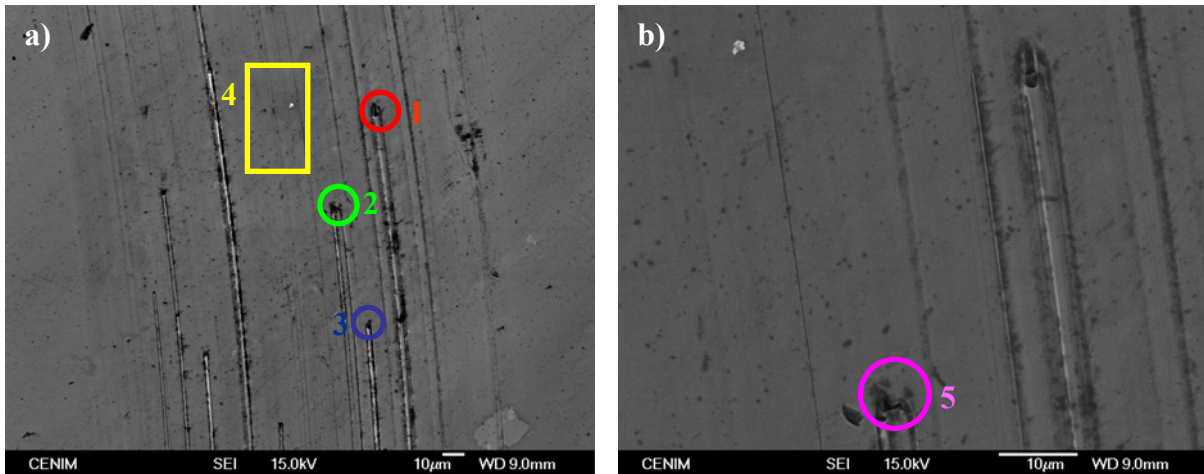


**Figura 44.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas en AISI 316 L tras los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl, a) aspecto general, b) detalle del borde del surco.

**Tabla II.** Composición química en % atómico de las diferentes zonas en la figura 44.

Espectro	O	P	Cr	Mn	Ni	Mo	Fe
1	10.82		17.40	1.07	8.95	1.15	60.61
2	11.39	1.09	17.09		7.80	1.17	61.47
3	39.35	4.06	10.75	1.04	5.01	0.74	39.04

En el caso de la aleación de CoCrMo, la morfología de la huella de desgaste generada tras los ensayos de tribocorrosión también se caracteriza por la presencia de arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento, figura 45.



**Figura 45.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas en la aleación de CoCrMo tras los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl, a) aspecto general, b) detalle del interior del surco.

Sin embargo, a diferencia de lo observado en el caso del acero inoxidable AISI 316 L, para la aleación de CoCrMo se distinguen claramente dos tipos de arañazos, figura 45. Unos de una anchura muy pequeña y uniformemente distribuidos por toda la huella de desgaste, y otros de una anchura y profundidad considerablemente mayor, pero distribuidos de una manera mucho menos homogénea.

La tabla III muestra la composición química obtenida mediante microanálisis EDS de las zonas marcadas en la figura 45. En este punto, es importante destacar, que las concentraciones de carbono reflejadas en la tabla III no son reales, ya que la técnica de microanálisis EDS no es la más idónea para detectar elementos ligeros (carbono, nitrógeno...). No obstante, permite realizar un análisis cualitativo, ya que, debido a la gran diferencia del contenido en carbono entre unas zonas y otras, nos permite diferenciar los carburos metálicos de otro tipo de partículas.

En el presente caso, el microanálisis mediante EDS reveló una alta presencia de carbono en los extremos de los arañazos de mayor anchura y profundidad, tabla III, indicando que este tipo de

arañazos son generados por los carburos metálicos presentes en la aleación de CoCrMo que al ser liberados de la matriz de cobalto durante el deslizamiento quedan atrapados entre el indentador y la superficie deslizante.

Además, se detectó una gran presencia de oxígeno en dichos carburos. Este hecho indica que al ser liberados en forma de terceras partículas se oxidan en el medio estudiado. Si algunos de esos carburos metálicos, al oxidarse, permanecen en contacto con el electrodo de trabajo, la corriente de su reacción de oxidación contribuye a la corriente total registrada durante el ensayo. De esta manera, el volumen electroquímico,  $V_{chim}$ , en el caso de la aleación de CoCrMo seguramente esté sobre estimado, ya que, algunos de los carburos metálicos que han sido previamente eliminados principalmente por causa del efecto mecánico posiblemente también están contribuyendo al volumen electroquímico calculado mediante la ley de Faraday. El tamaño y la elevada dureza de los carburos metálicos determinan la anchura y profundidad de los arañazos, siendo estos mayores que los originados debido a las asperezas del indentador de alúmina.

**Tabla III.** Composición química en % atómico de las diferentes zonas marcadas en la figura 45.

<b>Espectro</b>	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>P</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
<b>1</b>	36.75	22.12	----	1.22	25.62	12.63	1.67
<b>2</b>	38.40	6.83	----	----	34.68	17.87	2.23
<b>3</b>	20.15	43.50	----	1.44	20.12	13.35	1.44
<b>4</b>	8.97	----	----	----	57.50	29.68	3.84
<b>5</b>	9.22	58.36	20.32	0.74	5.31	5.50	0.55

Por tanto, estos resultados confirman que los arañazos observados anteriormente en el caso del acero inoxidable AISI 316 L, son debidos principalmente a las asperezas del contracuerpo de alúmina, y no a la acción de terceras partículas provenientes del desgaste.

La anchura y profundidad de los arañazos debidos a las asperezas del indentador de alúmina son considerablemente menores en el caso de la aleación de CoCrMo que para el acero inoxidable AISI 316 L. Por tanto, parece que los carburos metálicos presentes en la aleación de CoCrMo desempeñan un doble papel en el comportamiento tribológico. Por un lado confieren una dureza al material que reduce el efecto de la abrasión y eliminación de la película pasiva por la acción de las asperezas del contracuerpo de alúmina, pero por otro, al ser liberados de la matriz de la

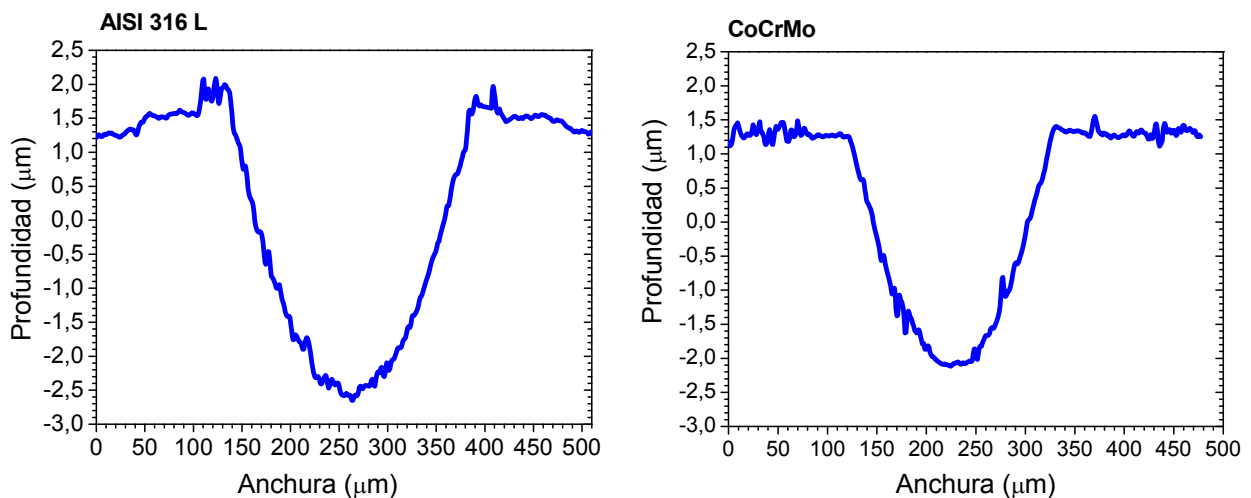


aleación actúan como terceras partículas, generando arañazos de mayor anchura y profundidad por su tamaño y elevada dureza.

Por último, a diferencia de lo observado en el acero AISI 316 L, no se distingue la acumulación de óxidos en los bordes de la huella de desgaste, aun tratándose de un mecanismo de degradación bastante similar.

La figura 46 muestra los perfiles de los surcos generados para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo.

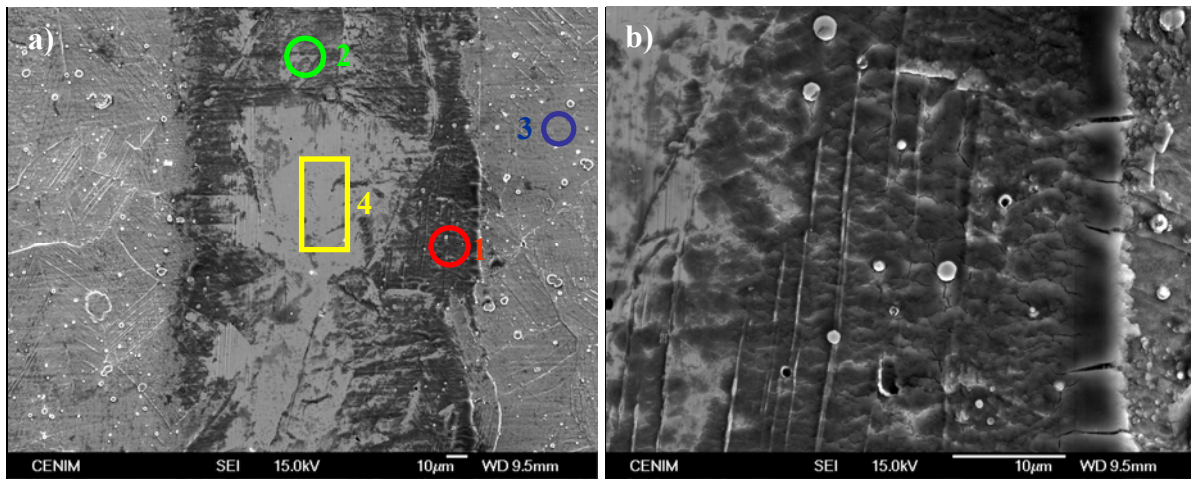
En el caso del acero se aprecia una ligera deformación plástica en los bordes de la huella, mientras que el CoCrMo no muestra signos evidentes de deformación. Este hecho pone de manifiesto que en el acero AISI 316 L la acumulación de óxido en los bordes del surco de desgaste se debe principalmente al par galvánico generado como consecuencia de la diferencia de potencial entre las zonas desgastadas y las no sometidas a deslizamiento por un efecto mecánico de deformación plástica.



**Figura 46.** Perfil de los surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión en PBS a +0.145 V/AgAgCl para los materiales de referencia.

La morfología del surco de desgaste en el caso del acero inoxidable AISI 316 nitrurado difiere bastante de la observada para los dos materiales de referencia. Dentro de la huella de desgaste coexisten zonas con una tonalidad más oscura, con zonas de una tonalidad clara, figura 47.

El microanálisis mediante EDS reveló una mayor presencia de oxígeno y menor cantidad de nitrógeno en las zonas más oscuras con respecto a las zonas más claras, tabla IV. El deslizamiento del contracuerpo de alúmina sobre la superficie del acero nitrurado provoca que se forme un óxido sobre la superficie de desgaste, de espesor aparentemente elevado, figura 47.b. Este hecho pone de manifiesto la activación de la oxidación electroquímica en la huella de desgaste debido al efecto mecánico (área triboactivada). Además, a diferencia de lo observado anteriormente, prácticamente no se observan arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento, indicando que la elevada dureza del acero inoxidable nitrurado minimiza el efecto de la abrasión del indentador con respecto a los materiales de referencia.



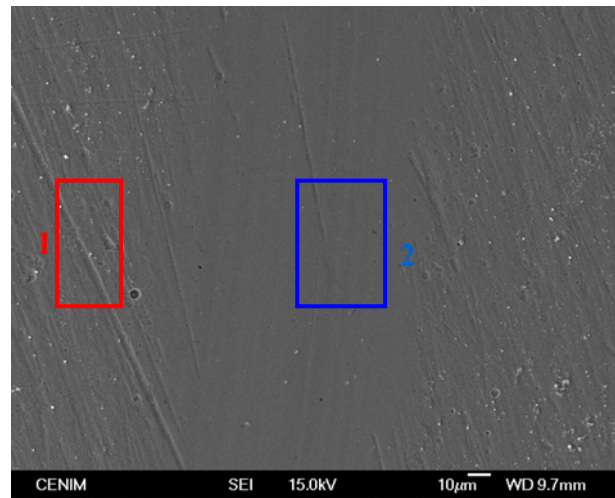
**Figura 47.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas en el acero AISI 316 nitrurado tras los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl, a) aspecto general, b) detalle del borde del surco.

**Tabla IV.** Composición química en % atómico de las diferentes zonas marcadas en la figura 47.

Espectro	N	O	P	Cr	Mn	Fe	Ni
1	6.12	48.56	5.47	8.11	0.79	27.44	3.50
2	24.65	20.33	1.39	10.47	0.74	37.35	5.06
3	28.73	4.81	----	12.92	0.80	45.85	6.89
4	31.36	3.93	----	12.39	0.89	44.52	6.91

En el caso del recubrimiento de nitruro de cromo la morfología de la huella de desgaste presenta un aspecto muy suave, figura 48. Únicamente se observa un efecto de pulido sin signos evidentes de un proceso de abrasión. Además, no se distingue la presencia de defectos ni productos de corrosión sobre la superficie de la huella desgastada, siendo la composición química obtenida

mediante microanálisis EDS muy similar, tanto dentro, como fuera de la huella de desgaste, tabla V.



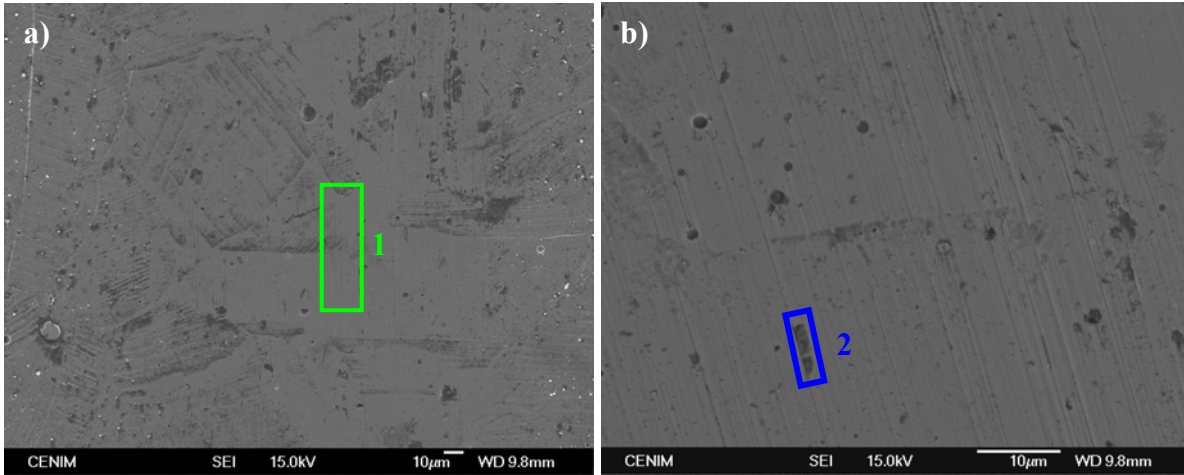
**Figura 48.** Imagen de SEM de las superficie de desgaste sobre el acero recubrimiento de CrN tras los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl

**Tabla V.** Composición química en % atómico de las diferentes zonas de la figura 48.

Espectro	N	O	Cr
1	23.75	3.47	72.78
2	22.71	3.23	74.06

Por último, la huella de desgaste generada en el tratamiento dúplex presenta una morfología mucho más heterogénea, figura 49. Por un lado, se aprecia un efecto de pulido de la superficie en la huella de desgaste, figura 49.a. Al observar la huella a mayores aumentos se distingue la presencia de arañazos paralelos a la dirección de deslizamiento, probablemente causados por las asperezas del indentador de alúmina, figura 49.b. Además, se distinguen numerosos puntos de ataque superficial dentro de la huella de desgaste. Estos defectos, provocados por la acción del deslizamiento son los responsables de los grandes transitorios de corriente observados anteriormente en la figura 40. El microanálisis mediante EDS de las diferentes zonas de la figura 49 reveló de una pequeña cantidad de aluminio sobre toda la superficie de la huella de desgaste, tabla VI. La presencia de aluminio sólo puede proceder del indentador de alúmina. Puesto que la bola de alúmina es muy inerte químicamente, la presencia de aluminio en la superficie de la huella es debido al ligero desgaste del contracuerpo de alúmina por efecto mecánico debido a la

elevada dureza superficial obtenida tras el tratamiento dúplex y no por reacción química entre las dos superficies deslizantes.



**Figura 49.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas sobre el Tto. Dúplex tras los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl, a) aspecto general, b) detalle del interior del surco, c) detalle de defecto generado durante el deslizamiento.

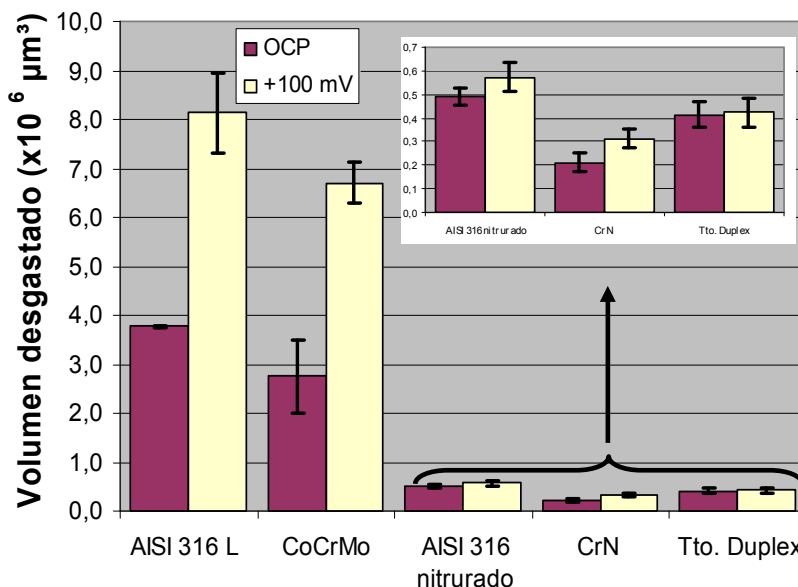
Finalmente, el microanálisis mediante EDS del defecto marcado en la figura 49.b reveló la presencia de una elevada cantidad de oxígeno, hierro y níquel. Estos defectos son generados mecánicamente por la eliminación de trozos del recubrimiento más externo de CrN, estableciéndose un par galvánico entre el sustrato (acero nitrurado) y el recubrimiento de CrN. El par galvánico no conlleva una disolución severa del sustrato ya que los transitorios de corriente observados en la figura 40 tienen tiempos de vida muy cortos que indican la rápida repasivación de los defectos generados durante el deslizamiento.

**Tabla VI.** Composición química en % atómico de las diferentes zonas marcadas en la figura 49.

Espectro	N	O	Al	P	Cr	Fe	Ni
1	52.27	3.91	1.77	----	42.06	----	----
2	11.93	41.31	0.98	2.76	12.22	26.69	4.10

Por último, es importante destacar que a pesar de la valiosa información obtenida mediante los ensayos potencioestáticos a potencial anódico, este método presenta algunas limitaciones. Comparando el volumen total desgastado tras los ensayos de tribocorrosión realizados a potencial a circuito abierto, con los llevados a cabo en el potencial anódico pasivo, se observa

que en algunos casos el volumen total desgastado cambia sustancialmente dependiendo de la técnica electroquímica empleada, figura 50.



**Figura 50.** Comparación del volumen desgastado tras los ensayos a potencial a circuito abierto y los ensayos potenciostáticos a +0.145 V/AgAgCl.

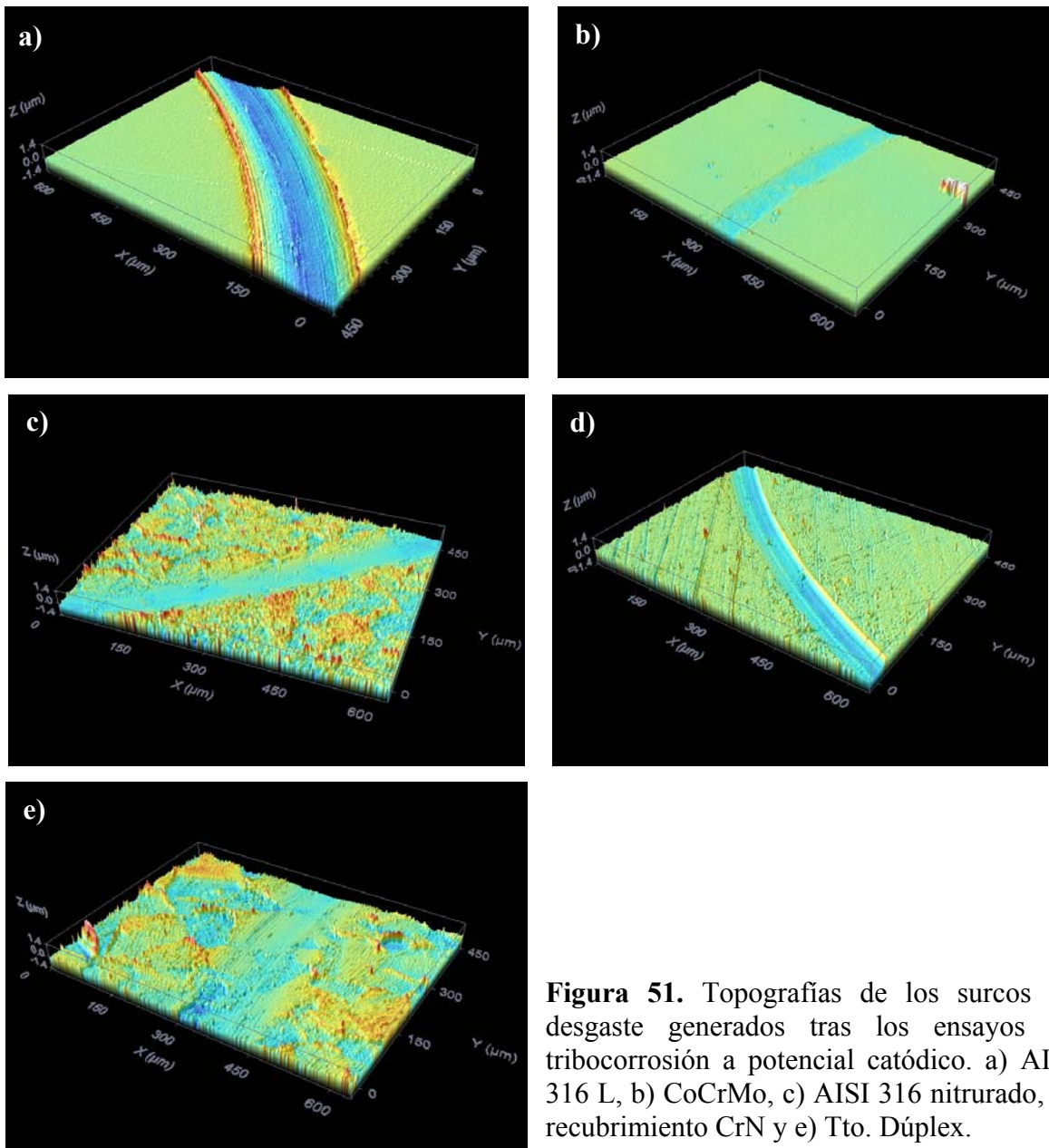
Las principales diferencias se recogen para los materiales de referencia, AISI 316 L y CoCrMo, que presentan un volumen total desgastado al aplicar el potencial en la región anódica pasiva que duplica al obtenido en condiciones de potencial a circuito abierto. Este fenómeno es consecuencia del cambio en las propiedades químicas de la superficie por efecto de la polarización aplicada.

Aún presentando estas limitaciones, este método es ampliamente utilizado para estudiar los procesos tribocorrosivos. Sin embargo, los datos obtenidos mediante el empleo de esta técnica electroquímica han de ser interpretados con cautela. En este caso concreto, ha quedado de manifiesto que la aplicación del potencial anódico en la región pasiva acelera el proceso global de tribocorrosión del AISI 316 L y el CoCrMo, y que el  $V_{chim}$  obtenido está sobre dimensionado debido a la generación de un par galvánico en el AISI 316 L entre el surco y los bordes de la huella de desgaste, y por la oxidación de las partículas provenientes del desgaste en el caso de la aleación de CoCrMo.

### 4.3.3.2. Control catódico.

La aplicación de un potencial catódico durante los ensayos de tribocorrosión permite eliminar o inhibir la corrosión del material. En la presente tesis se aplicó un potencial de  $-0.955 \text{ V/AgAgCl}$  con el objetivo de estimar el volumen desgastado debido únicamente a efectos mecánicos,  $W$ .

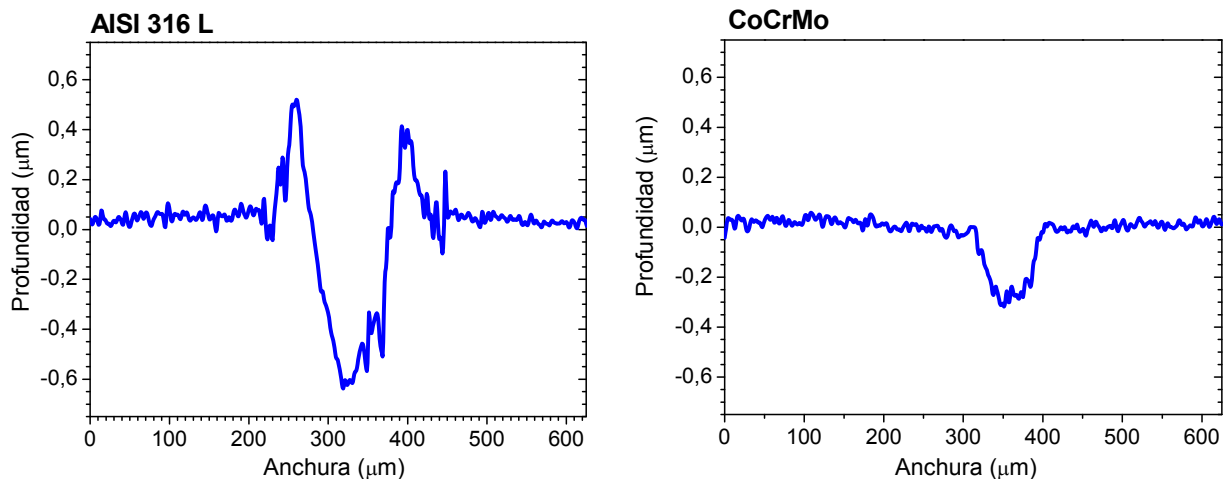
La figura 51 muestra la topografía de las huellas de desgaste obtenidas mediante microscopía confocal tras los ensayos de tribocorrosión a potencial catódico.



**Figura 51.** Topografías de los surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión a potencial catódico. a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) recubrimiento CrN y e) Tto. Dúplex.

Merecen una especial atención los perfiles de los surcos de desgaste obtenidos para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, figura 52.

El acero inoxidable AISI 316 L presenta dos picos muy pronunciados en los bordes de la huella de desgaste que son característicos de los materiales que sufren deformación plástica bajo condiciones de carga mecánica. A diferencia de lo observado previamente en el perfil obtenido tras los ensayos a potencial anódico, en el presente caso los picos sólo pueden provenir de la deformación plástica del material ya que la oxidación está impedida por la aplicación del potencial catódico. Estos resultados corroboran que los óxidos presentes en los bordes de la huella tras los ensayos a potencial anódico son consecuencia de la generación de un par galvánico debido a la deformación plástica del acero inoxidable AISI 316 L durante el deslizamiento.



**Figura 52.** Perfil de las huellas generadas tras los ensayos de tribocorrosión a potencial catódico del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo.

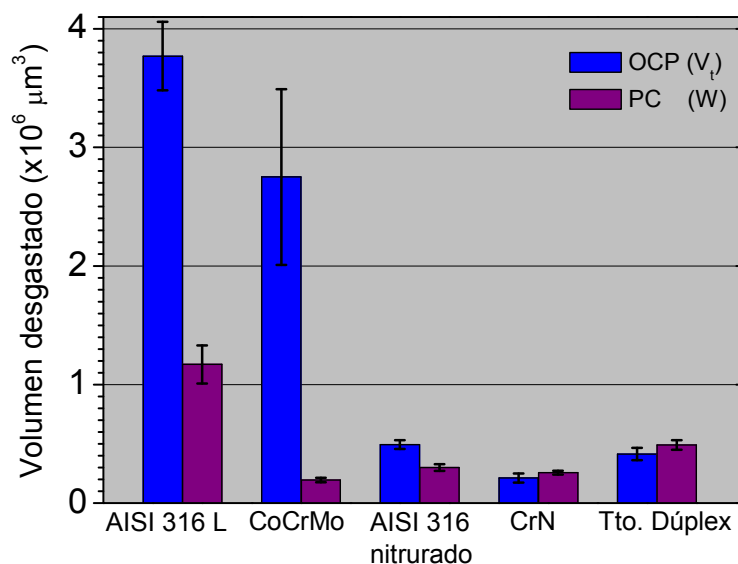
Por el contrario, el CoCrMo no presenta deformación plástica bajo condiciones de polarización catódica, debido principalmente a su mayor dureza con respecto al acero inoxidable AISI 316 L.

En la figura 53 se muestran los volúmenes desgastados tras los ensayos bajo polarización catódica (PC) obtenidos a partir de las imágenes topográficas de la figura 51. Con el objetivo de comparar los valores de  $V_t$  y  $W$ , en la misma gráfica se incluye también el volumen total eliminado tras los ensayos realizados a potencial a circuito abierto.

Para los materiales de referencia la contribución debida únicamente a factores mecánicos en ausencia de corrosión,  $W$ , representa el 33 % y el 8 % del volumen total desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, respectivamente. Por otro lado, para el AISI 316 nitrurado, el recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex la pérdida de material debida al desgaste mecánico “puro” representa la práctica totalidad del volumen total desgastado en condiciones de potencial a circuito abierto, sobre todo en los dos últimos casos.

El pequeño valor obtenido para el término  $W$  con respecto al  $V_t$  en el caso de los materiales de referencia (AISI 316 L y CoCrMo) indica que el fenómeno de aceleración del desgaste mecánico debido a la corrosión,  $S_w$ , debe ser el término mayoritario que contribuye al volumen total desgastado.

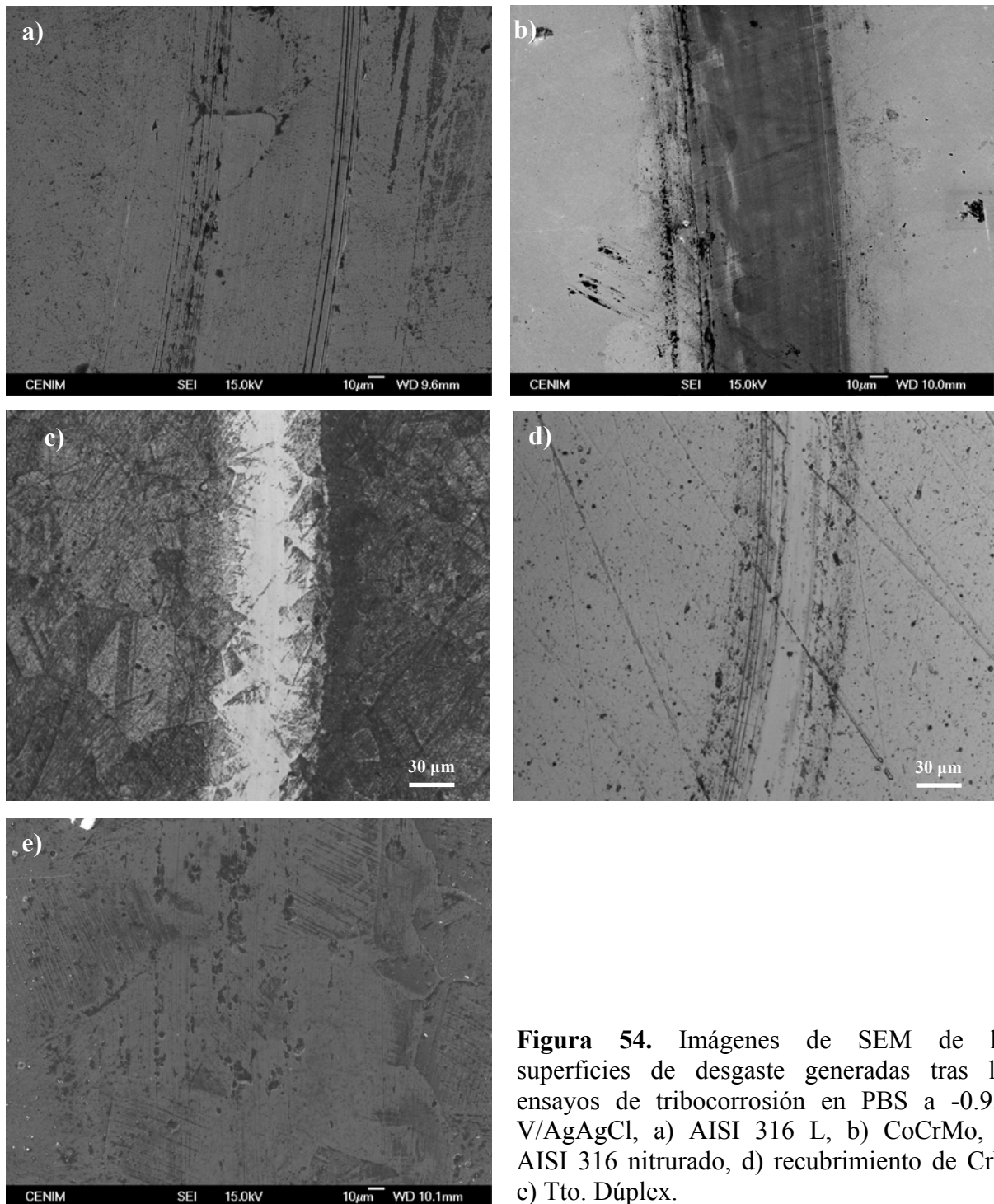
Por el contrario, para el tratamiento dúplex y el recubrimiento de CrN ocurre todo lo contrario, o la corrosión no influye de manera tan decisiva en el fenómeno de tribocorrosión o incluso su efecto puede inhibir el desgaste mecánico debido a la formación de una película pasiva resistente tanto a la corrosión como al desgaste. De esta manera, el término sinérgico de aceleración del desgaste debido a la corrosión,  $S_w$ , tendrá un valor ligeramente negativo, motivo por el cual el volumen total desgastado cuando el material se corroe libremente (ensayos de OCP) es menor que cuando se inhibe la oxidación del material (ensayos a potencial catódico).



**Figura 53.** Comparación del volumen desgastado por efecto mecánico “puro” ( $W$ ) y volumen desgastado en condiciones de potencial a circuito abierto ( $V_t$ ) para los diferentes materiales evaluados.



En la figura 54 se muestra la morfología superficial de las huellas generadas tras los ensayos de tribocorrosión a potencial catódico.



**Figura 54.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste generadas tras los ensayos de tribocorrosión en PBS a  $-0.955$  V/AgAgCl, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitrurado, d) recubrimiento de CrN, e) Tto. Dúplex.

El acero inoxidable AISI 316 L presenta arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento causados por las asperezas del contracuerpo de alúmina. Además, no se observa acumulación de

óxido en los bordes de la huella lo que corrobora que los picos observados previamente en el perfil de la figura 52 son debidos a la deformación plástica del material debido a la carga mecánica soportada.

La aleación de CoCrMo presenta una huella de desgaste muy suavizada, en la que prácticamente no se observan arañazos provocados por el indentador sobre la superficie, figura 54.b. No obstante, la característica más importante es que no se aprecian ni los carburos metálicos ni los grandes surcos de abrasión que generaban los mismos en condiciones de potencial anódico. Este hecho indica que la corrosión y/o el efecto combinado de la corrosión - desgaste provoca la liberación de los carburos metálicos de la matriz de la aleación de cobalto provocando un aumento significativo del volumen total desgastado debido al fuerte efecto sinérgico que ejerce la corrosión sobre el desgaste mecánico,  $S_w$ .

Para el acero AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN, figuras 54.c y 54.d, respectivamente, únicamente se aprecia un efecto de pulido sobre la superficie. Además, no se observan grandes diferencias entre la morfología de estos surcos y los observados previamente tras los ensayos a potencial anódico.

En el caso del tratamiento dúplex se observa la presencia de defectos sobre la superficie de la huella de desgaste, figura 54.e. Este hecho corrobora que los defectos observados anteriormente tras los ensayos a potencial anódico no corresponden a la formación de picaduras, sino que son generados por la acción mecánica del contracuerpo.

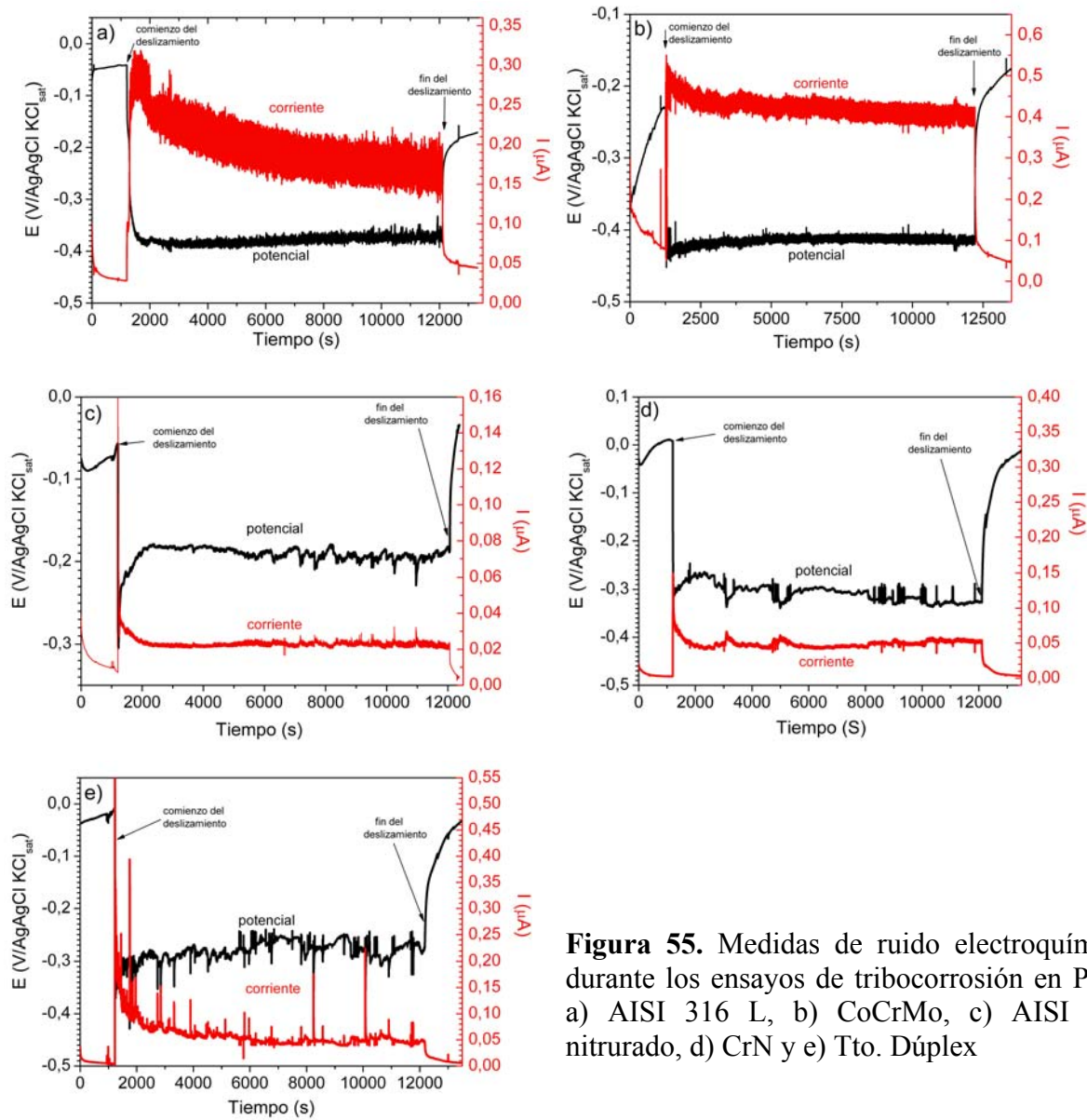
#### **4.3.4. Medida y análisis de ruido electroquímico.**

Como ha quedado de manifiesto en el apartado anterior, el uso de una fuente externa de potencial modifica los procesos de corrosión con respecto a un sistema que se corroe libremente en condiciones de potencial a circuito abierto. Además, en los fenómenos de tribocorrosión este cambio en los procesos de corrosión puede afectar drásticamente al desgaste mecánico, acelerando o inhibiendo en gran medida el proceso global de corrosión – desgaste. Recientemente, se han publicado numerosos trabajos en los cuales se evalúa la influencia de los potenciales aplicados durante los ensayos de tribocorrosión en las propiedades tribológicas de

diferentes sistemas [62-68]. En dichos trabajos se indica que dependiendo del potencial aplicado se cambian considerablemente las propiedades del contacto tribológico. Por tanto, con el objetivo de no modificar las condiciones del contacto mecánico, en la presente tesis se propone emplear la técnica de ruido electroquímico conocida como espectroscopía de emisión electroquímica (EES), que permite registrar la respuesta del sistema en potencial y en corriente durante el ensayo de tribocorrosión sin acelerar o perturbar el proceso global.

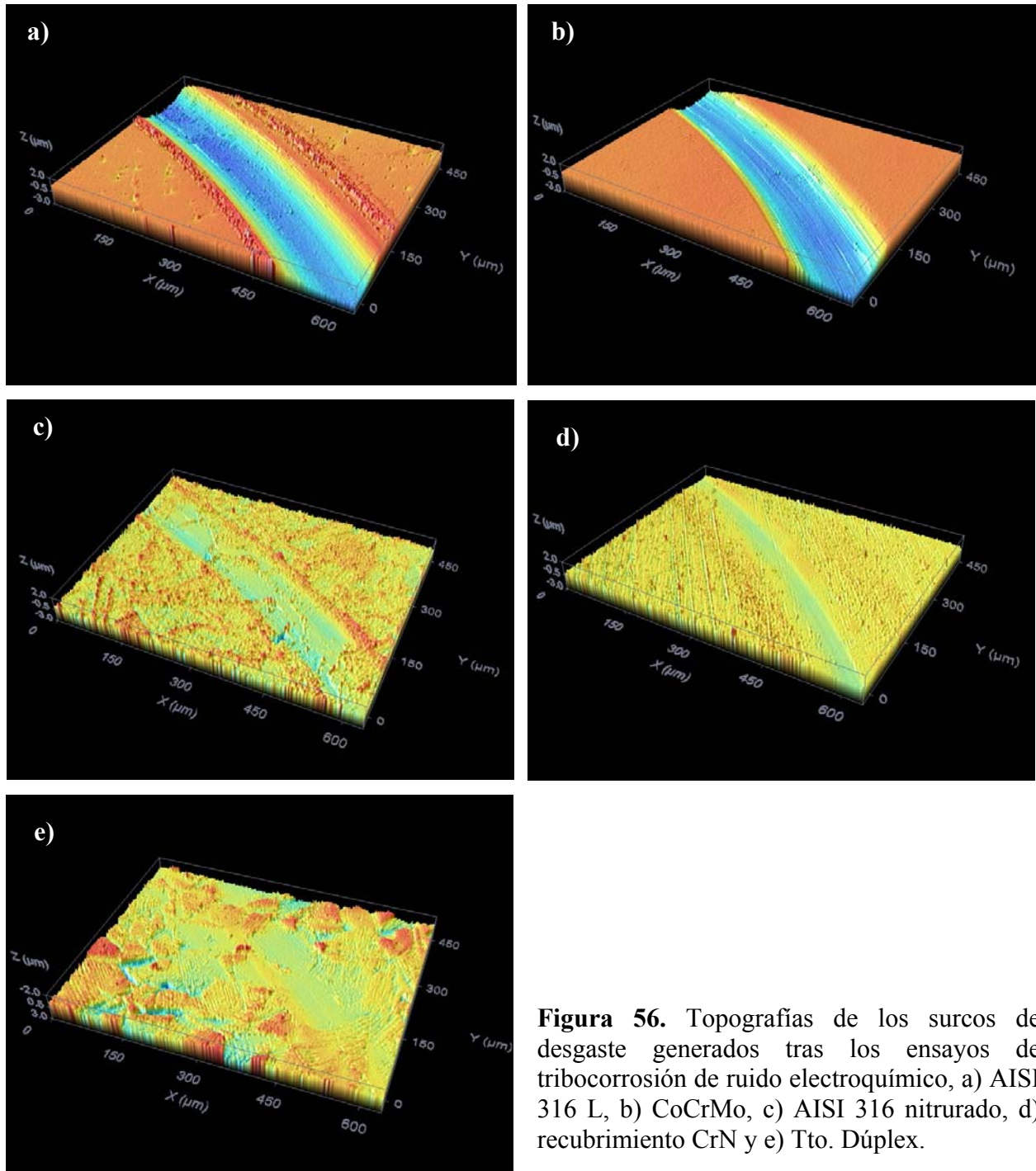
La figura 55 muestra el registro del ruido electroquímico de potencial y corriente para los distintos materiales antes, durante y después del deslizamiento frente a corindón en la disolución de PBS.

En todos los casos, al iniciarse el deslizamiento el potencial experimenta un desplazamiento en sentido catódico que coincide con un incremento abrupto de la corriente registrada. Durante el deslizamiento, los valores de potencial y corriente fluctúan con el tiempo; y al finalizar el ensayo, tanto el potencial como la corriente tienden a recuperar los valores registrados antes de iniciar el ensayo de desgaste. Varios autores han observado un comportamiento similar en el caso de materiales pasivos en soluciones agresivas con cloruros y bajo condiciones de deslizamiento [69]. Estos desplazamientos de potencial y corriente al iniciar el deslizamiento sugieren un proceso de activación de la superficie debido a la eliminación o rotura parcial de la película pasiva formada sobre la superficie por el efecto mecánico del contracuerpo de corindón deslizando sobre la superficie de los materiales objeto de estudio. Durante la etapa de deslizamiento las superficies permanecen parcialmente activas presentando los valores de potencial y corriente alguna fluctuación con el tiempo que responde a la competición que se establece entre el proceso continuo de eliminación de la película pasiva y la repasivación espontánea en el medio estudiado. Por último, al terminar el deslizamiento, la película pasiva vuelve a formarse sobre la superficie de desgaste, disminuyendo la corriente disminuye hasta valores similares a los registrados antes de iniciar el ensayo.



**Figura 55.** Medidas de ruido electroquímico durante los ensayos de tribocorrosión en PBS, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) CrN y e) Tto. Dúplex

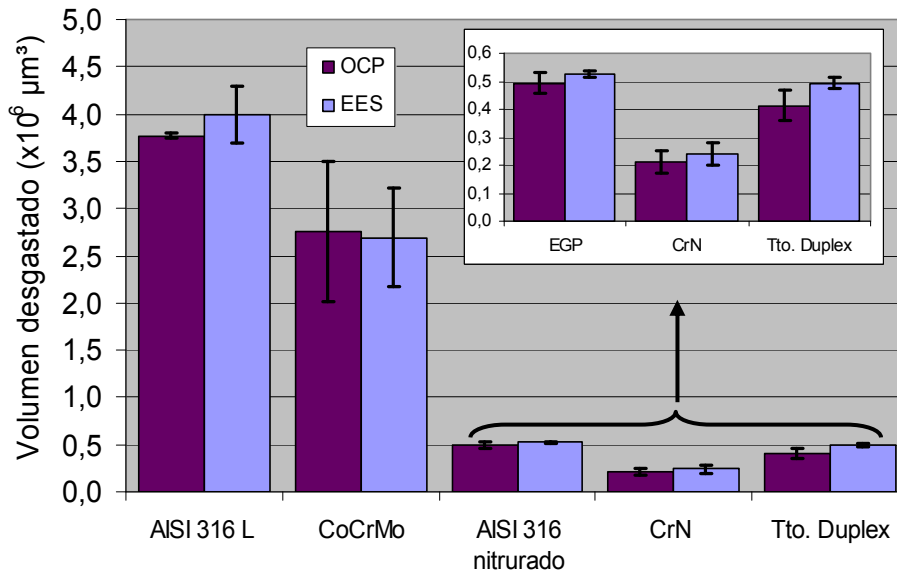
Con el objetivo de verificar si el acoplamiento del microcátodo de platino al electrodo de trabajo inducía alguna perturbación, polarizando el electrodo de trabajo y acelerando el proceso global de tribocorrosión, se estimó el volumen total eliminado tras los ensayos de ruido electroquímico a partir de las topografías de los surcos obtenidos, figura 56. El volumen total desgastado es muy similar a los calculados tras los ensayos a potencial a circuito abierto, figura 57.



**Figura 56.** Topografías de los surcos de desgaste generados tras los ensayos de tribocorrosión de ruido electroquímico, a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) recubrimiento CrN y e) Tto. Dúplex.

Además, los valores medios de potencial registrados durante la etapa de estado estacionario son muy similares a los obtenidos en los ensayos llevados a cabo a potencial a circuito abierto, corroborando de esta manera, que el acoplamiento del micro cátodo de platino no polariza el sistema bajo deslizamiento.

Por otro lado, los valores medios de la corriente registrada durante el deslizamiento son un orden de magnitud menor para todos los tratamientos de modificación superficial en comparación con los materiales de referencia, tabla VII. Estos valores revelan una mayor activación electroquímica de la superficie en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo con respecto a los diferentes tratamientos de modificación superficial.



**Fig 57.** Comparación de los volúmenes desgastados tras los ensayos de ruido electroquímico (EES) y los de potencial a circuito abierto (OCP).

**Tabla VII.** Valores medios de potencial y corriente registrados durante el deslizamiento en los ensayos de ruido electroquímico.

Muestra	$E_{\text{medio}}$ (mV/AgAgCl)	$I_{\text{media}}$ (nA)
AISI 316 L	-377.81 ± 9.32	199.84 ± 31.28
CoCrMo	-414.42 ± 6.50	424.50 ± 20.50
AISI 316 nitruado	-191.40 ± 8.31	23.05 ± 1.89
CrN	-306.41 ± 17.11	48.68 ± 4.95
Tto. Dúplex	-281.29 ± 17.02	59.19 ± 22.20

Una vez conocidos los valores medios de potencial y corriente, en la presente tesis se realizará un análisis de los registros de ruido electroquímico en el dominio del tiempo y de frecuencia. Mediante este estudio se quiere profundizar en un campo todavía sin desarrollar, para determinar si el empleo de parámetros como la densidad de potencia espectral permite anticipar el mecanismo de tribocorrosión que se está produciendo en el material.

#### 4.3.4.1 Análisis de los registros de ruido electroquímico

El estudio de las fluctuaciones de potencial y corriente en los registros de ruido electroquímico, normalmente proporciona mucha más información que simplemente la obtención de los valores medios registrados. En este sentido, el análisis del ruido electroquímico se puede realizar mediante la caracterización de los transitorios de potencial y corriente en la escala de tiempo. Atendiendo al tamaño, forma y distribución de los mismos, se puede obtener información acerca de los mecanismos de corrosión que ocurren en la superficie. Otro tipo de análisis de las señales, consiste en transformar los registros del tiempo al dominio de frecuencias para obtener espectros de densidad de potencia, PSD, mediante la utilización de diferentes algoritmos matemáticos [70]. En la presente tesis, se han empleado los algoritmos de la transformada rápida de Fourier (FFT) y el método de la máxima entropía (MEM).

El objetivo del análisis del ruido electroquímico en este trabajo, es identificar los mecanismos de corrosión que se dan de forma simultánea con los procesos de desgaste. En este sentido, para los sistemas estudiados se considerarán tres procesos de corrosión diferentes:

- **Tipo I:** Este mecanismo ocurrirá cuando por efecto del deslizamiento se origine la eliminación o rotura de grandes áreas de película pasiva, provocando una oxidación continua del material metálico, y cuyos patrones de ruido blanco son análogos a los que se producen en un proceso de corrosión uniforme.
- **Tipo II:** Se dará principalmente cuando por la acción del deslizamiento se originen defectos puntuales en la película pasiva y/o en el/los recubrimiento/s generado/s tras los diferentes tratamientos de modificación superficial, y cuyos patrones de ruido son análogos a los que se producen en un proceso de corrosión localizada.

- **Tipo III:** Asociado a una cinética rápida de repasivación y/o a la presencia de una capa pasiva resistente al deslizamiento bajo carga mecánica, y cuyos patrones de ruido blanco son análogos a los que se producen en materiales en estado pasivo.

Es importante mencionar que los tres procesos propuestos, susceptibles de ocurrir durante los ensayos de tribocorrosión, no responden a lo que clásicamente se entiende por corrosión uniforme, corrosión localizada y/o comportamiento pasivo. Por ejemplo, en el caso de lo que vamos a denominar corrosión uniforme, significa que la cinética de repasivación electroquímica de la superficie es más lenta que la cinética de eliminación del óxido pasivo por efecto del deslizamiento.

Simplemente establecemos una analogía para que sea más fácil la interpretación de los patrones de ruido electroquímico.

El análisis del ruido electroquímico para cada material tanto en el dominio temporal como en el de frecuencias se realizará en cuatro bloques de datos distintos de 4096 puntos, que a la frecuencia de adquisición de datos (10 Hz) corresponde a 409.6 s. El primer bloque de datos analizado corresponde a la fase de rodadura y los tres restantes han sido escogidos aleatoriamente durante la fase de estado estacionario.

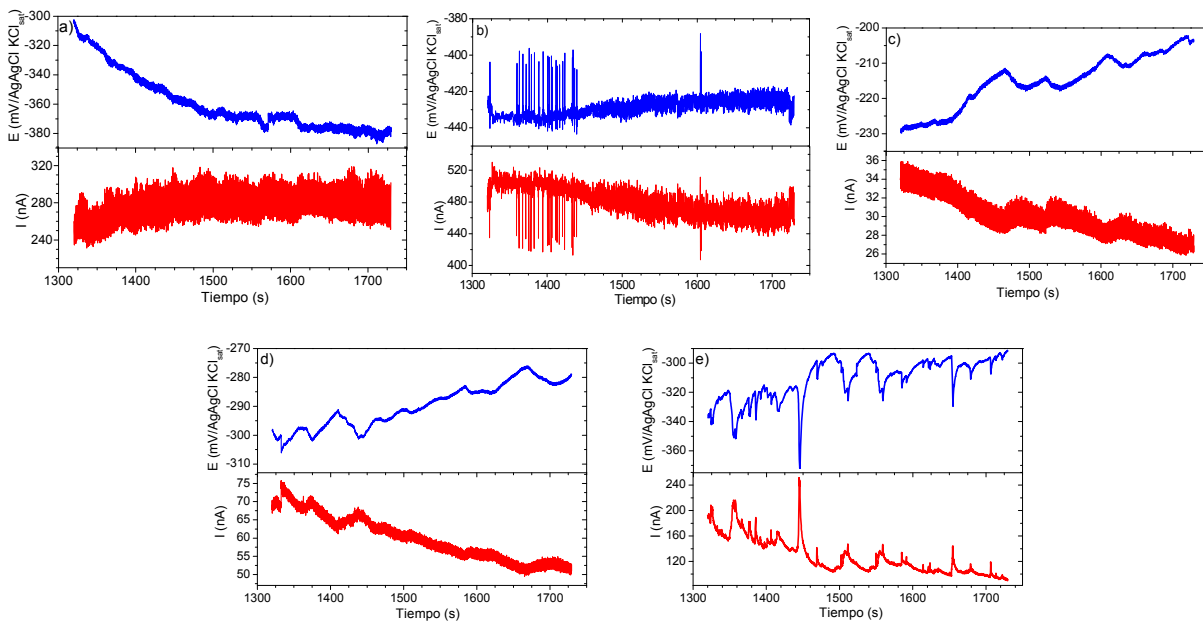
#### **4.3.4.1.1 Análisis de datos en el dominio temporal**

La observación directa en función del tiempo de los registros de ruido electroquímico, tanto de corriente,  $I(t)$ , como de potencial,  $V(t)$ , permite en determinados casos extraer información directa de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la superficie del metal [71]. Aunque en la bibliografía se encuentra que la amplitud de las fluctuaciones de potencial y corriente pueden estar relacionados con diferentes mecanismos de degradación [72], tales como, procesos de corrosión uniforme, corrosión localizada y estado pasivo, la mayoría de los autores proponen que el tipo de corrosión está asociado a la forma de los transitorios [73-74]. En este sentido, generalmente se establece que las señales de ruido electroquímico asociadas a procesos de corrosión uniforme o estados de pasividad se caracterizan por mostrar transitorios de baja amplitud y muy alta frecuencia [75-76]. Por el contrario, los procesos de corrosión localizada se



caracterizan por tránsitos de mayor amplitud y de menor frecuencia, bien diferenciados del ruido de fondo [77-78].

La figura 58 muestra los registros de ruido electroquímico para un bloque de 4096 datos en los instantes iniciales del deslizamiento, fase de rodadura. En todos los casos se observa una alta deriva lineal de los valores de potencial y corriente, es decir, los valores registrados al inicio son muy diferentes a los recogidos al final del bloque de datos. Para el acero inoxidable AISI 316 L, el potencial se desplaza hacia valores más negativos, coincidiendo con un ligero aumento del valor de la corriente. Este hecho pone de manifiesto que la superficie de desgaste se vuelve más activa durante este intervalo de tiempo. Por el contrario, para los demás sistemas estudiados, se observa un desplazamiento del potencial en sentido anódico que coincide con una disminución de la corriente, indicando que estos sistemas se vuelven más nobles durante el tiempo del registro.

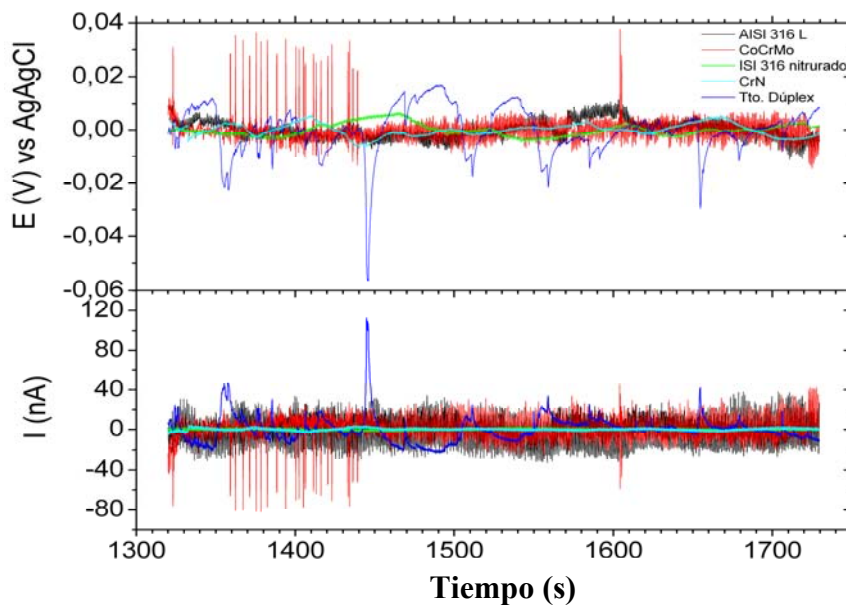


**Figura 58.** Bloque de 4096 datos de ruido electroquímico para los instantes iniciales del deslizamiento en PBS (fase de rodadura), a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitrado, d) recubrimiento de CrN, e) Tto. Dúplex.

Una de las formas más sencillas de analizar el ruido es el análisis estadístico. De entre todos los parámetros dados en la literatura uno de los más útiles es la desviación estándar de los datos de corriente y potencial,  $\sigma_I$  y  $\sigma_E$ , que permite evaluar la dispersión de un conjunto de datos respecto a un valor medio. Por tanto, su cálculo a partir de los registros de  $V(t)$  y de  $I(t)$  nos permite

cuantificar la amplitud de las fluctuaciones de estos dos parámetros. Sin embargo, cuando se calcula la desviación estándar de los datos recogidos en la figura 58, la deriva lineal provoca un aumento del valor de la desviación estándar con respecto al que se obtendría si se tuvieran en cuenta únicamente las fluctuaciones del ruido electroquímico. Para minimizar la influencia de este efecto, se filtró la deriva lineal mediante el ajuste de los datos de la figura 58 a un polinomio de segundo orden, obteniéndose de esta manera los datos representados en la figura 59.

La tabla VIII muestra los valores de las desviaciones estándar calculadas para los datos representados en las figuras 58 y 59. Como era de esperar, la aplicación de un polinomio de segundo orden para corregir la deriva lineal reduce la  $\sigma_E$  y  $\sigma_I$ . El acero inoxidable AISI 316 L, la aleación de CoCrMo y el tratamiento dúplex presentan valores similares de la desviación estándar de ruido en corriente,  $\sigma_I$ , que a su vez son un orden de magnitud mayor que las desviaciones que exhiben el recubrimiento de CrN y el acero inoxidable AISI 316 nitrurado.



**Figura 59.** Señales de ruido electroquímico en potencial y corriente durante los instantes iniciales del deslizamiento con la deriva corregida mediante el ajuste de los datos a un polinomio de orden 2.

**Tabla VIII.** Valores de la desviación estándar del ruido electroquímico de los datos representados en las figuras 58 (deriva sin corregir) y 59 (deriva corregida).

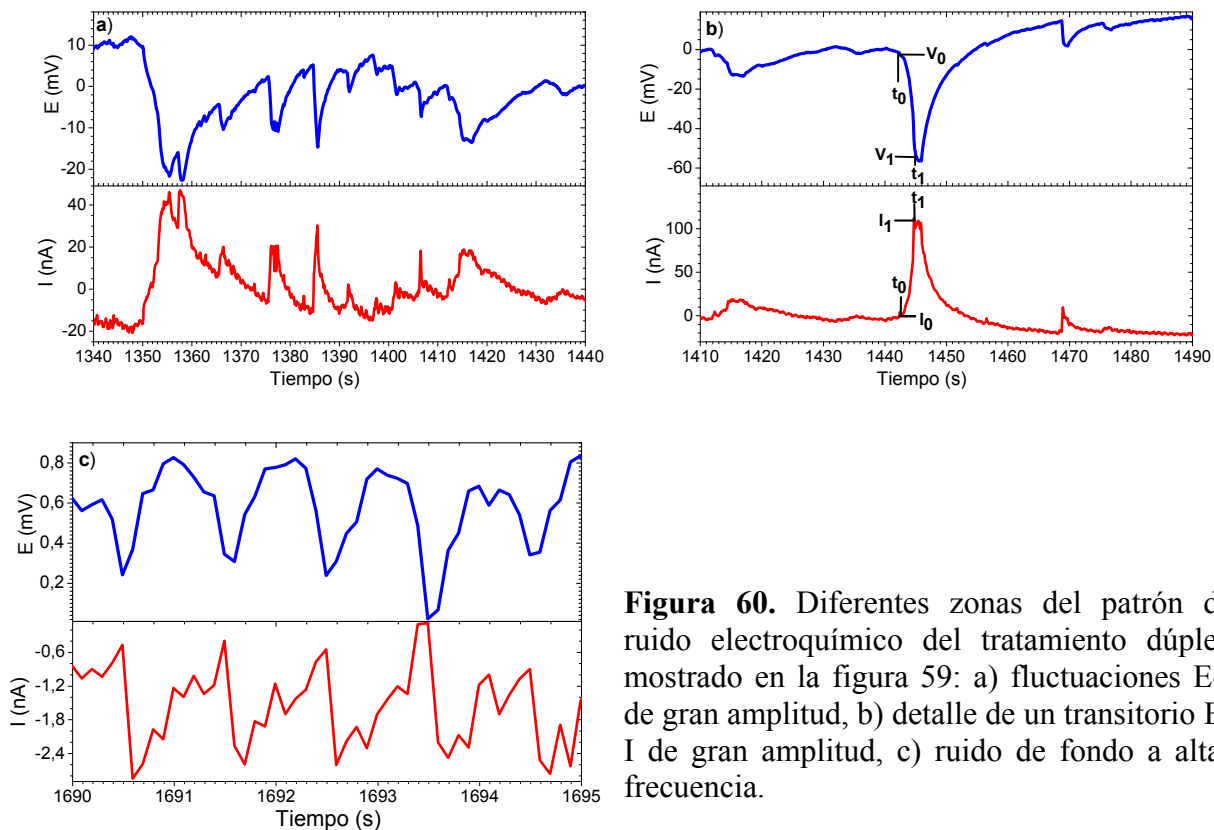
Muestra	$\sigma_E$ (mV)		$\sigma_I$ (nA)	
	Deriva sin corregir	Deriva corregida	Deriva sin corregir	Deriva corregida
AISI 316 L	19.64	3.54	16.5	14.6
CoCrMo	5.30	4.29	20.47	12.56
AISI 316 EGP	7.34	2.30	2.17	0.97
CrN	7.53	2.29	6.29	1.37
Tto. Dúplex	13.96	8.70	28.54	13.2

Generalmente, valores elevados de la desviación estándar del ruido de corriente,  $\sigma_I$ , indican una mayor actividad electroquímica del sistema, independientemente del mecanismo de degradación involucrado. En este sentido, en la bibliografía se encuentra que  $\sigma_I$  puede aumentar con la velocidad de corrosión uniforme [79]. Otros trabajos asocian valores elevados de  $\sigma_I$  con fenómenos de nucleación de picaduras y/u otro tipo de corrosión localizada [80]. Lo que permite distinguir entre distintos mecanismos de corrosión es la evolución de  $\sigma_I$  en el tiempo, y no un valor puntual. De este modo, en procesos de corrosión uniforme el  $\sigma_I$  suele ser menor y aproximadamente constante en el tiempo. Mientras que un ataque localizado el valor de  $\sigma_I$  es mayor y variable en el tiempo. Así, aunque el valor de  $\sigma_I$  del tratamiento dúplex es similar al registrado para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, el mecanismo de degradación es diferente en cada material, ya que las fluctuaciones de potencial y corriente de los materiales de referencia son estables a lo largo del tiempo indicando que ocurre un proceso similar a la corrosión uniforme, mientras que el  $\sigma_I$  del tratamiento dúplex varía con el tiempo como consecuencia de los transitorios de baja frecuencia dispersos en el registro del tiempo de la figura 59.

Como se ha comentado anteriormente, para lograr discernir el mecanismo de degradación, el estudio de la forma de las fluctuaciones del ruido  $I(t)$  junto con  $V(t)$  permite obtener una información más concluyente que el cálculo de las desviaciones estándar.

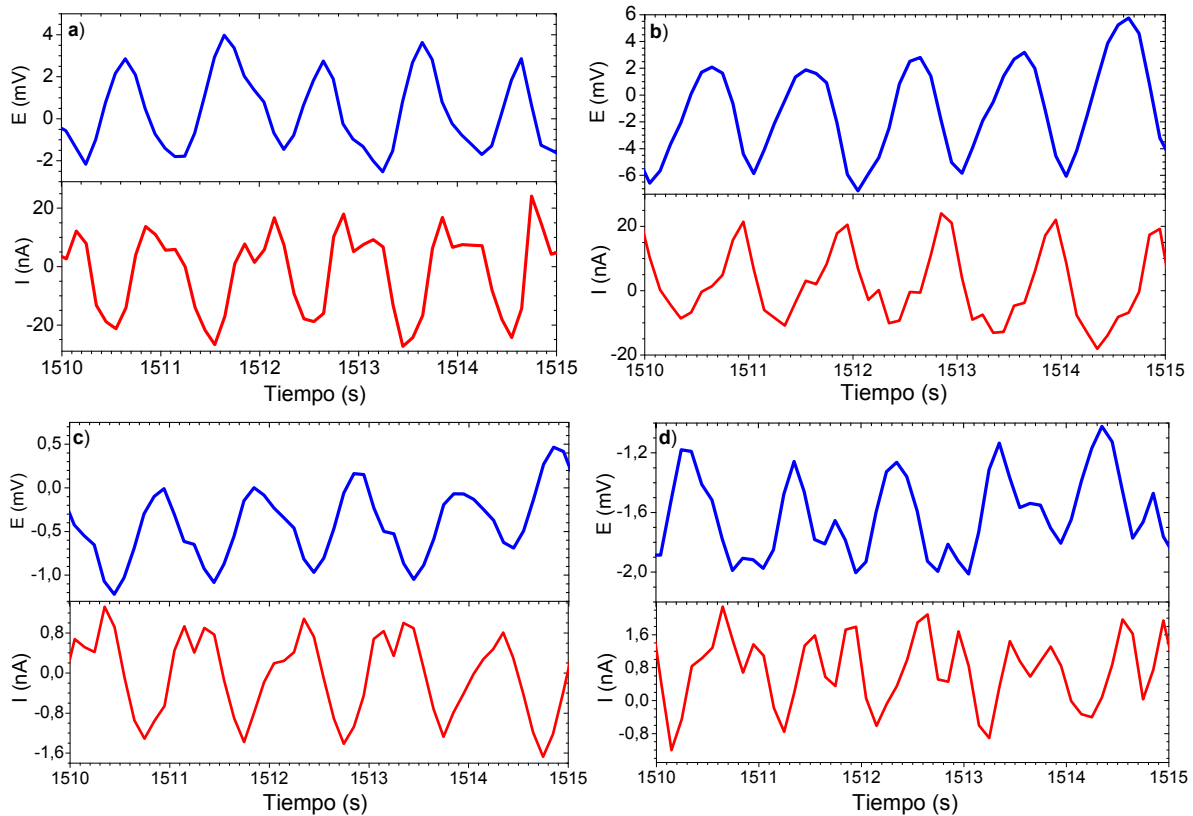
En este sentido, en el caso del tratamiento dúplex se distinguen al menos dos tipos de transitorios. Por un lado, el ruido de fondo del potencial y de la corriente está constituido por transitorios de poca amplitud y alta frecuencia, figura 60.c, y por otro lado, fluctuaciones de corriente y potencial de menor frecuencia y mayor amplitud, figuras 60.a-b. Estas últimas son normalmente atribuidas, en otros sistemas, a procesos de corrosión localizada. En este caso, las

fluctuaciones de  $V(t)$  se caracterizan por un descenso rápido de potencial desde un valor  $V_0$  en el instante  $t_0$ , hasta un valor mínimo de  $V_1$ , en el instante  $t_1$ , ver detalle de la figura 60.b. A partir de este valor, el potencial experimenta una recuperación hasta volver a alcanzar el valor de  $V_0$ , lo que posiblemente está relacionado con la repasivación del defecto. Así mismo, los transitorios de corriente se encuentran en fase con los del potencial, y entonces se puede concluir que la cinética catódica es rápida. Lo cual es lógico ya que por un lado el área catódica que rodea al surco es muy grande, y por otro, la agitación del medio minimiza el espesor de la capa de difusión, favoreciendo el acceso al oxígeno. En este caso, el aumento de la corriente desde  $I_0$  para  $t_0$ , hasta  $I_1$  para  $t_1$ , probablemente es consecuencia de la acción del contracuerpo al deslizarse sobre la superficie, que genera defectos puntuales (corrosión localizada asistida mecánicamente), ya sea por la eliminación de la capa de óxido y/o por la eliminación de un trozo del recubrimiento de CrN. El decaimiento de la señal para  $t > t_1$  se debe al fenómeno de repasivación de los defectos. En la bibliografía se clasifican las picaduras en estables o metaestables dependiendo de su duración y de la probabilidad de repasivación [81,82]. En este sentido, los transitorios descritos en la figuras 60.a y 60.b pueden definirse como eventos de tipo estable, ya que su duración es del orden de 10 segundos.



**Figura 60.** Diferentes zonas del patrón de ruido electroquímico del tratamiento dúplex mostrado en la figura 59: a) fluctuaciones E-I de gran amplitud, b) detalle de un transitorio E-I de gran amplitud, c) ruido de fondo a altas frecuencia.

En los demás materiales evaluados, únicamente se distingue un tipo de transitorios de menor amplitud y mayor frecuencia, figura 61, similar al ruido de fondo de alta frecuencia detectado en el caso del tratamiento dúplex, figura 60.c.



**Figura 61.** Ampliación de los patrones de ruido electroquímico de la figura 59: a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitruado, d) recubrimiento de CrN.

En todos los casos, los transitorios detectados consisten en una fluctuación periódica del potencial en fase con la corriente, que son de distinta amplitud dependiendo del material evaluado. La frecuencia de aparición de las fluctuaciones es de 1 Hz, que coincide con la frecuencia de contacto mecánico impuesta durante el ensayo de desgaste (1 Hz). En este sentido, los patrones registrados revelan una sucesiva eliminación y recrecimiento de la película pasiva. La amplitud de estas señales de ruido electroquímico vendrá determinada por el efecto mecánico y por la cinética de repasivación de la superficie.

El desplazamiento del potencial hacia valores más nobles y la disminución de corriente está asociado al fenómeno de pasivación de la superficie. Por el contrario, la eliminación de la película pasiva provoca un desplazamiento del potencial en la dirección negativa con el

consiguiente aumento de la corriente registrada [46]. Cuando se produzca una mayor eliminación de película pasiva por efecto del deslizamiento, y/o menor cinética de repasivación, se registrarán fluctuaciones de ruido electroquímico de mayor amplitud. Por el contrario, superficies más resistentes a la acción mecánica del contracuerpo y cinéticas más elevadas de repasivación generarán fluctuaciones de menor amplitud.

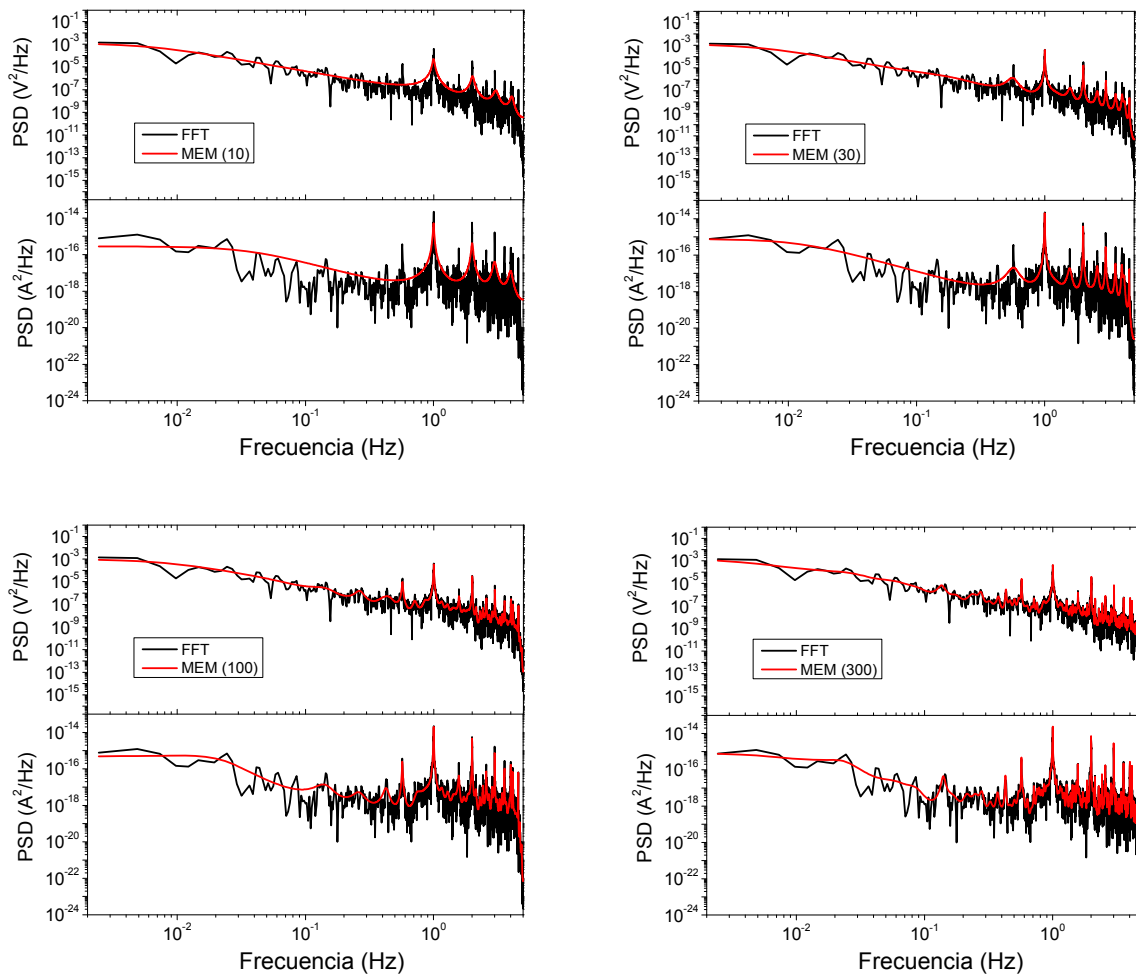
Las variaciones de potencial y corriente de los distintos materiales presentan valores de:

- 4 mV y 30 nA para el acero inoxidable AISI 316 L
- 8 mV y 30 nA para la aleación de CoCrMo
- 1 mV y 1.2 nA para el AISI 316 nitrurado
- 0.8 mV y 1 nA para el recubrimiento de CrN
- 0.7 mV y 2 nA para el tratamiento dúplex.

Así, podría indicarse que los materiales de referencia presentan una menor resistencia al efecto mecánico del contracuerpo y/o una cinética de repasivación menor que los tres tratamientos de modificación superficial evaluados.

#### **4.3.4.1.2 Análisis de datos en el dominio de frecuencias**

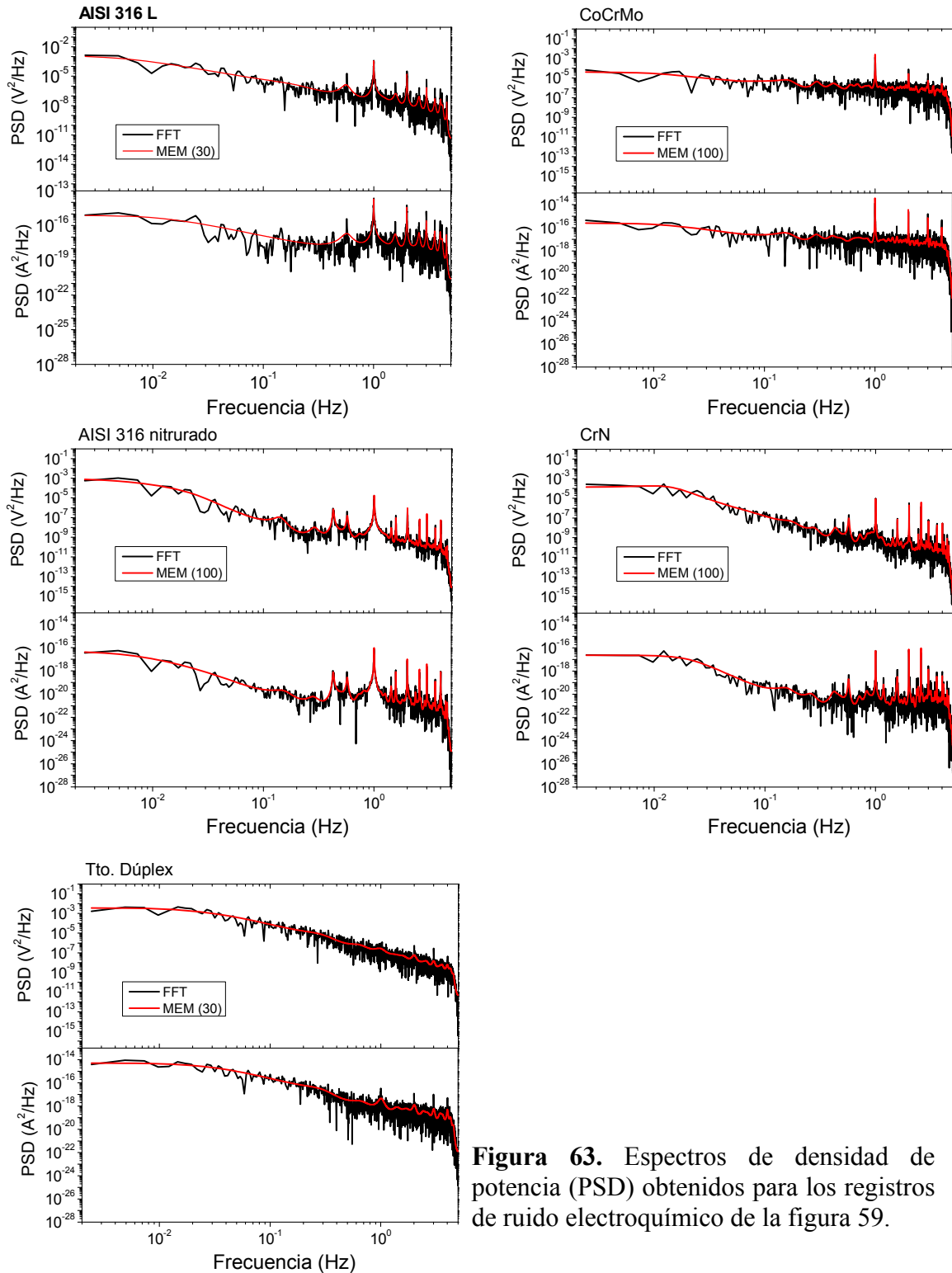
Como se ha comentado anteriormente, este método de análisis consiste en transformar los datos de ruido electroquímico en función del tiempo,  $I(t)$  y  $V(t)$ , al dominio de frecuencias, obteniendo la densidad de potencia espectral (PSD, power spectral density). La transformación se puede realizar mediante la transformada rápida de Fourier (FFT) o el método de la máxima entropía (MEM). Como se ha señalado en la introducción de esta memoria, la principal ventaja que presenta el uso de MEM frente a FFT para la estimación del PSD, es que se obtienen espectros con mucha menos dispersión, lo que facilita su interpretación. Su resolución depende del orden utilizado en el algoritmo matemático. En la figura 62 se compara la influencia del orden usado en la determinación del PSD de potencial y corriente mediante MEM, incluyéndose los PSD obtenidos mediante FFT para los datos del AISI 316 L de la figura 59. Para los demás materiales se seguirá la misma metodología de trabajo.



**Figura 62.** Efecto del orden utilizado para obtener el espectro MEM para los datos del AISI 316 L de la figura 59.

Se observa que al aumentar el orden (indicado entre paréntesis en la figura), MEM (300), se produce una mejora en la resolución del espectro. Por el contrario, a órdenes bajos, MEM (10), se obtienen PSD más suavizados pero con un error mayor, tanto en la estimación de la potencia a muy bajas frecuencias, como en los valores de potencia promediados en todo el rango. Por esta razón, se ha de encontrar un compromiso entre la resolución del espectro y los valores obtenidos. Así, en el caso del acero inoxidable recogido en la figura 62, se considera que el espectro MEM (30) permite obtener un PSD suavizado, y por tanto más fácil de interpretar, sin comprometer los valores medios del PSD obtenido mediante FFT. En adelante, sólo se mostrará para cada uno de los casos, el espectro MEM obtenido con el orden que cumpla este compromiso, que no es necesariamente el mismo para todos los sistemas estudiados.

La figura 63 muestra los PSD, tanto de potencial ( $PSD_E$ ), como de corriente ( $PSD_I$ ), obtenidos mediante MEM y FFT a partir de los registros de ruido de la figura 59. En cada caso, y entre paréntesis, se recoge el orden usado para estimar los PSD mediante el algoritmo MEM según el material.



**Figura 63.** Espectros de densidad de potencia (PSD) obtenidos para los registros de ruido electroquímico de la figura 59.



Atendiendo a los PSD obtenidos se pueden distinguir tres zonas:

a) **Zona de altas frecuencias (0.5 Hz – 5 Hz):**

En este intervalo, la potencia, tanto del PSD<sub>E</sub> como del PSD<sub>I</sub>, se caracteriza por presentar grandes variaciones, lo que dificulta la interpretación de los espectros. En particular, a la frecuencia de 1 Hz se observa un ruido recurrente con valores de PSD<sub>I</sub> máximos de  $2.27 \cdot 10^{-14} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  para el acero inoxidable AISI 316 L, de  $1.23 \cdot 10^{-14} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  para la aleación de CoCrMo, de  $7.44 \cdot 10^{-17} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  para el acero AISI 316 nitrurado, de  $5.78 \cdot 10^{-17} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  para el recubrimiento de CrN, y de  $3.39 \cdot 10^{-17} \text{ A}^2 \cdot \text{Hz}^{-1}$  para el tratamiento dúplex. La frecuencia de 1 Hz corresponde a la frecuencia de contacto impuesta. Este pico está íntimamente relacionado con la activación electroquímica de la superficie como consecuencia de la continua eliminación/repasivación de la película pasiva por la acción del paso del contracuerpo de alúmina. En este sentido, el PSD<sub>I</sub> ( $f=1 \text{ Hz}$ ) para el acero inoxidable AISI 316 L y el CoCrMo es tres órdenes de magnitud mayor comparado con el que presentan los diferentes tratamientos de modificación superficial. Este hecho pone de manifiesto que la capa pasiva en el caso de los diferentes tratamientos de modificación superficial es mucho más resistente al contacto mecánico que la película pasiva del AISI 316 L y el CoCrMo. En este sentido, la dureza del substrato juega un papel fundamental en la resistencia mecánica de la película pasiva, puesto que para los materiales de menor dureza (materiales de referencia), el contracuerpo de alúmina indentará a mayor profundidad que en los tratamientos de modificación superficial.

De este modo, es lógico pensar que para el AISI 316 L y el CoCrMo el efecto del deslizamiento provoca la eliminación o rotura uniforme de grandes áreas de película pasiva, mientras que en los diferentes tratamientos de modificación superficial, la capa pasiva es muy resistente al deslizamiento bajo carga. Estas diferencias pueden hacer que el mecanismo de degradación electroquímica provocado por efecto del deslizamiento sea diferente en cada caso. En primer lugar, para el AISI 316 L y el CoCrMo se produce el mecanismo designado como tipo I, que presenta similitudes a un fenómeno de corrosión uniforme por la continua oxidación de grandes áreas de superficie desgastada; mientras que en el caso de los tratamientos de modificación superficial la respuesta sería análoga a un estado pasivo (tipo III), ya que la acción del contracuerpo provoca un daño limitado en la película protectora.

b) **Zona de bajas frecuencias. PSD<sub>I</sub> (f → 0):**

Los PSD<sub>I</sub> de todos los materiales evaluados presentan un tramo horizontal a bajas frecuencias. Por tanto, se puede estimar el valor de la potencia cuando la frecuencia tiende a cero (PSD<sub>I</sub> (f → 0)), tabla IX.

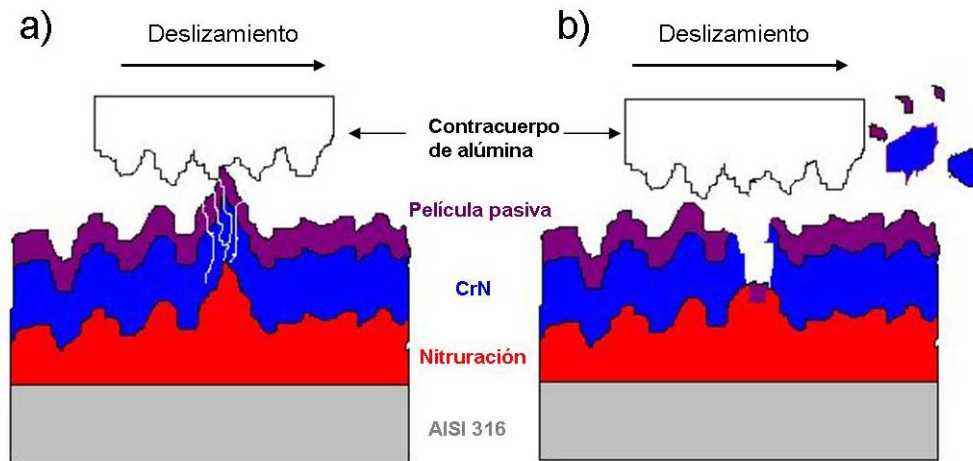
**Tabla IX.** Valores de PSD<sub>I</sub> en el límite de frecuencia cero obtenidos a partir de los espectros de la figura 63.

Muestra	A <sup>2</sup> · Hz <sup>-1</sup>
AISI 316 L	7.38 · 10 <sup>-16</sup>
CoCrMo	2.52 · 10 <sup>-16</sup>
AISI 316 nitrurado	4.21 · 10 <sup>-17</sup>
CrN	2.34 · 10 <sup>-17</sup>
Tto. Dúplex	5.12 · 10 <sup>-15</sup>

A diferencia de la potencia registrada a la frecuencia de 1 Hz, el tratamiento dúplex presenta el valor más alto de PSD<sub>I</sub> (f → 0), siendo un orden de magnitud mayor que el del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, y dos órdenes magnitud superior que los que exhiben el recubrimiento de CrN y el acero inoxidable AISI 316 nitrurado. En la bibliografía se encuentra que este valor está íntimamente relacionado con el número de tránsitos presente y con la energía media de los mismos durante todo el intervalo estudiado [83]. Por tanto, el valor de PSD<sub>I</sub> (f → 0) está relacionado con la corriente que atraviesa el ZRA, pudiendo ser un buen indicador de la cantidad de metal disuelto independientemente del mecanismo de degradación involucrado. Que el tratamiento dúplex presente el valor más elevado de PSD<sub>I</sub> (f → 0) indica que ocurren otros fenómenos de activación de la superficie a frecuencias mas bajas, cuya actividad es mayor que el ruido registrado a la frecuencia de 1 Hz. Este hecho guarda una estrecha relación con los grandes transitorios de corriente observados en el registro temporal de la figura 60, que, como se ha comentado anteriormente, se asemejan a los atribuidos en la bibliografía a procesos de corrosión localizada en sistemas estáticos. Así, se puede concluir que el efecto mecánico tiene dos contribuciones claramente distinguibles en los espectros de ruido del tratamiento dúplex. Por un lado, los valores de PSD<sub>I</sub> (f = 1 Hz) corresponden al efecto del contacto mecánico del contracuerpo el cual produce un daño prácticamente despreciable debido a la alta dureza que presenta el tratamiento dúplex. Por otro lado, el efecto mecánico que origina la aparición de

defectos puntuales y/o la eliminación de áreas de película pasiva se manifiesta en la zona de bajas frecuencias del espectro ( $PSD_1 f \rightarrow 0$  Hz).

En la figura 64 se muestra la secuencia de deslizamiento causante del mecanismo de corrosión localizada asistida mecánicamente (tipo II) en el tratamiento dúplex. Debido a la rugosidad superficial, las asperezas del indentador de alúmina pueden impactar lateralmente sobre las zonas que están a mayor altura provocando el agrietamiento del recubrimiento de CrN, figura 64.a. Debido a este agrietamiento, pequeños trozos del recubrimiento se desprenden del material dejando expuesto el sustrato nitrurado al medio agresivo, figura 64.b. La exposición de áreas de superficie nitrurada provoca los grandes transitorios de corriente dispersos en el tiempo, figura 60.



**Figura 64.** Secuencia que provoca la corrosión localizada asistida mecánicamente durante el ensayo de tribocorrosión del tratamiento dúplex.

Este fenómeno que se manifiesta a bajas frecuencias es consecuencia del aumento de defectos del recubrimiento debido a la mayor rugosidad superficial asociada al proceso previo de nitruración. De hecho, las propiedades de los recubrimientos generados mediante PVD dependen en gran medida la rugosidad del sustrato en el que se depositan. En la bibliografía se encuentra que a mayor rugosidad de la superficie en la que cual se deposite el recubrimiento, en este caso CrN, éste exhibirá una mayor densidad de defectos, y por tanto, un peor comportamiento frente a la corrosión [84]. Además, en condiciones de desgaste por deslizamiento, un aumento de la rugosidad superficial puede conllevar la eliminación por desgaste de trozos del recubrimiento de CrN.

Para los demás casos, el valor del  $PSD_1 (f \rightarrow 0)$  de la aleación de CoCrMo y el acero inoxidable AISI 316 L es un orden de magnitud mayor que los que presentan el acero AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN. Este hecho revela que los metales de referencia poseen una mayor actividad electroquímica como consecuencia de su mecanismo de degradación tipo I (similar a un proceso de corrosión uniforme) comparado con el mecanismo tipo III (estado pasivo) que exhiben el AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN.

**c) Zona de dependencia lineal de la PSD (0.01 Hz – 0.5 Hz):**

Como es ampliamente conocido, la potencia disminuye de forma lineal con la frecuencia, encontrándose una relación del tipo:

$$PSD_x = f^{-\beta_x}$$

En la presente memoria, realizaremos un análisis de los valores de las pendientes obtenidas, relacionando su valor con los posibles mecanismos de degradación electroquímica identificados anteriormente.

Los valores de las pendientes se calcularon a partir de los espectros de potencia de MEM, tanto en el del potencial,  $\beta_V$ , como en el de corriente,  $\beta_I$ , de la figura 63. La tabla X muestra los valores obtenidos para cada uno de los sistemas. Los valores de las pendientes,  $\beta_V$  y  $\beta_I$ , del acero inoxidable AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN son muy superiores a los que se obtienen en el caso del acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo. Estos resultados parecen indicar que a mayor pendiente, la superficie en el surco de desgaste permanecerá en un estado pasivo (tipo III), mientras que cuando se obtienen valores menores, el mecanismo se asemeja más a un proceso de corrosión uniforme (tipo I). Por último, en el caso del tratamiento dúplex, para el que se ha detectado un mecanismo de corrosión localizada asistida mecánicamente (tipo II) se obtienen pendientes,  $\beta_V$  y  $\beta_I$ , con valores comprendidos entre los descritos para el estado pasivo y el proceso de corrosión uniforme.

**Tabla X.** Valores de  $\beta$  obtenidos a partir de la figura 63.

<b>Muestra</b>	<b><math>\beta_V (V^2 \cdot Hz^{-1} \cdot década^{-1})</math></b>	<b><math>\beta_I (A^2 \cdot Hz^{-1} \cdot década^{-1})</math></b>
<b>AISI 316 L</b>	1.79	1.77
<b>CoCrMo</b>	0.73	0.69
<b>AISI 316 nitrurado</b>	3.60	2.45
<b>CrN</b>	3.29	2.64
<b>Tto. Dúplex</b>	2.19	1.92

Estos resultados son contradictorios con los que se esperarían de acuerdo a la literatura. En principio, patrones de ruido blanco asociados a procesos de corrosión uniforme y estados pasivos deberían presentar valores similares de  $\beta_I$ , y próximos a cero, puesto que son independientes de la frecuencia. Por otro lado, el valor de  $\beta_I$  para el tratamiento dúplex debería ser el mayor de todos por la presencia de eventos localizados dependientes de la frecuencia.

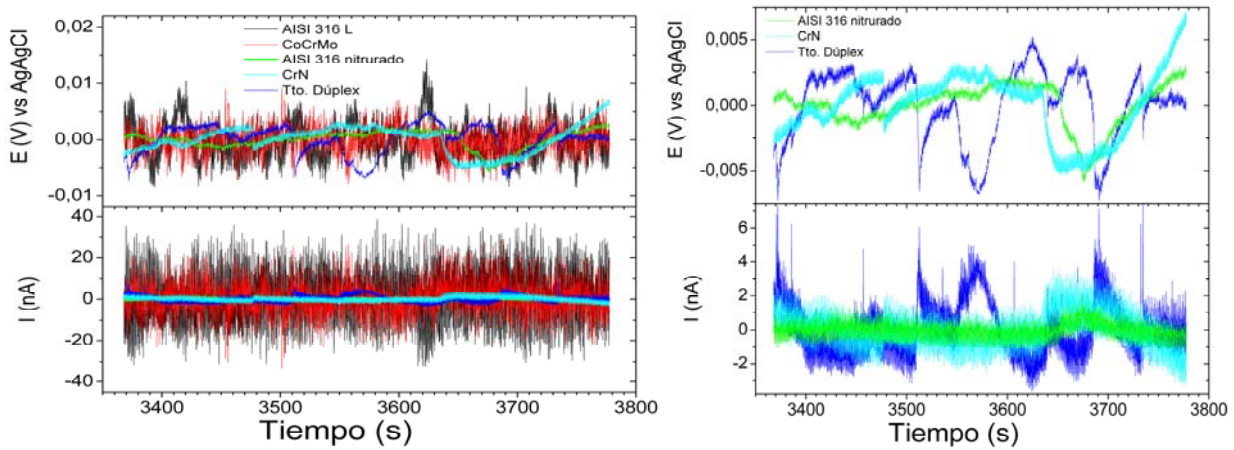
En la bibliografía existen numerosos trabajos que relacionan el valor de la pendiente con el tipo de corrosión que tiene lugar [85-87]. Algunos autores proponen que cuando se obtienen valores de  $\beta$  superiores a 2 ocurren los procesos de corrosión localizada, mientras que los procesos de corrosión uniforme presentarían valores menores. Por el contrario, otros autores han descrito valores de  $\beta$  mayores que 2 para sistemas en estado pasivo y valores próximos a 0 para situaciones de corrosión localizada.

Esta disparidad de resultados hace que exista una gran controversia acerca de la validez de este método de análisis. Por tanto, en la presente tesis no se utilizará el análisis del valor las pendientes para intentar identificar mecanismos de corrosión durante los ensayos de desgaste.

#### **4.3.4.1.3 Evolución de la respuesta electroquímica en función de la distancia deslizada (dominio temporal y de frecuencias).**

Una vez realizada la correlación de los resultados obtenidos mediante los análisis estadístico y espectral para los instantes iniciales, a continuación se ha estudiado la influencia de la distancia deslizada y el tiempo de ensayo en los patrones de ruido electroquímico.

La figura 65 muestra el ruido electroquímico de un bloque de 4096 datos tras la corrección de la deriva lineal, correspondiente a la fase de estado estacionario alcanzada tras la rodadura.



**Figura 65.** Bloque de 4096 datos de ruido electroquímico registrado durante el ensayo de tribocorrosión con la deriva lineal corregida mediante un polinomio de orden 2: a) todos los materiales, b) ampliación de la anterior.

En primer lugar, atendiendo al registro de datos del ruido electroquímico de corriente,  $I(t)$ , tanto el acero inoxidable AISI 316 L como la aleación de CoCrMo presentan fluctuaciones de mayor amplitud a las registradas para los tratamientos de modificación superficial, figura 65.a, análogamente a lo que sucedía en la fase de rodadura. Entre los diferentes tratamientos de modificación superficial, destaca la respuesta del tratamiento dúplex, en la cual se reduce la amplitud de los transitorios de baja frecuencia, figura 65.b, en comparación a los descritos en la fase de rodadura.

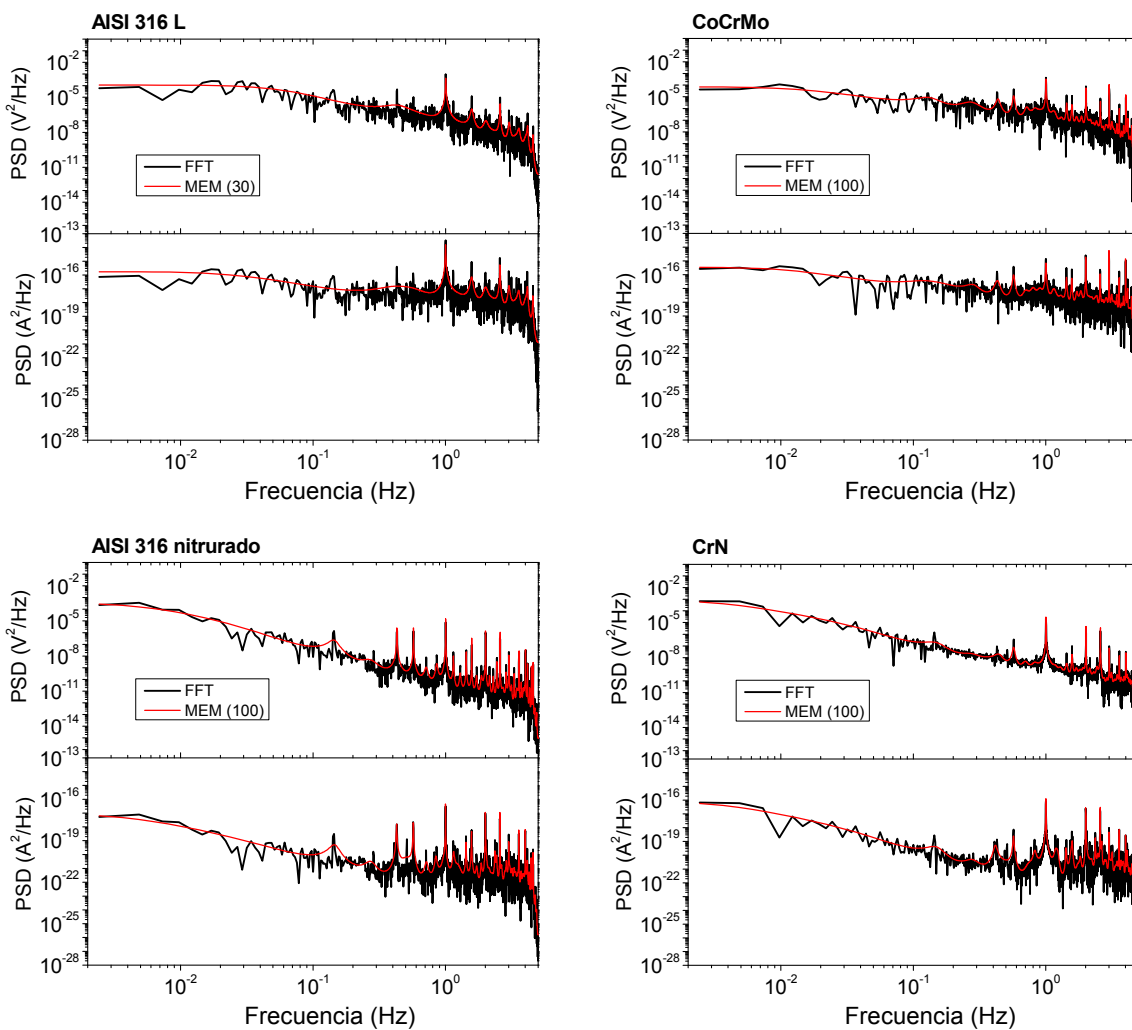
Los valores de  $\sigma_I$  obtenidos para todos los sistemas, exceptuando al tratamiento dúplex, son muy similares a los observados anteriormente durante la fase de rodadura, tabla XI.

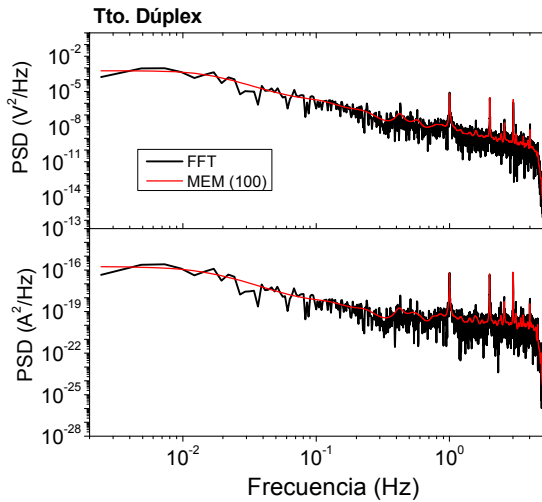
Así, el tratamiento dúplex presenta un  $\sigma_I$  un orden de magnitud menor que durante la fase de rodadura inicial, ya que los grandes transitorios observados anteriormente durante la fase de rodadura se caracterizaban por tener una amplitud y frecuencia mucho mayor. Este hecho sugiere que la rugosidad superficial disminuye al aumentar el número de ciclos deslizados dando lugar a una superficie más homogénea con menor probabilidad de formación de defectos por arranque de material de la capa más externa de CrN, y por tanto, la generación de un ataque localizado asistido mecánicamente disminuye.

**Tabla XI.** Desviaciones estándar del ruido electroquímico de potencial y de corriente de los datos representados en la figura 65.

Muestra	$\sigma_E$ (mV)	$\sigma_I$ (nA)
AISI 316 L	3.44	13.93
CoCrMo	2.57	8.33
AISI 316 nitrurado	1.63	0.54
CrN	2.47	1.14
Tto. Dúplex	2.66	1.68

La figura 66 muestra los  $PSD_E$  y  $PSD_I$  calculados mediante FFT y MEM a partir los datos de la figura 65.





**Figura 66.** PSD obtenidos mediante FFT y MEM de la figura 65

Los valores de  $PSD_1(f=1\text{ Hz})$  y  $PSD_1(f \rightarrow 0\text{ Hz})$  se calcularon a partir de los espectros de ruido de la figura 66, tabla XII.

**Tabla XII.** Valores obtenidos de los PSD de la figura 66.

Muestra	$PSD_1(f=1\text{ Hz})$ $A^2 \cdot Hz^{-1}$	$PSD_1(f \rightarrow 0\text{ Hz})$ $A^2 \cdot Hz^{-1}$
AISI 316 L	$1.58 \cdot 10^{-14}$	$1.72 \cdot 10^{-16}$
CoCrMo	$1.41 \cdot 10^{-15}$	$3.46 \cdot 10^{-16}$
AISI 316 nitrurado	$3.13 \cdot 10^{-17}$	$6.47 \cdot 10^{-18}$
CrN	$8.49 \cdot 10^{-17}$	$5.71 \cdot 10^{-17}$
Tto. Dúplex	$6.26 \cdot 10^{-17}$	$1.77 \cdot 10^{-16}$

Los valores de  $PSD_1(f=1\text{ Hz})$ , relacionados con el paso del contracuerpo sobre la superficie son similares a los descritos durante la fase de rodadura. Este hecho confirma que el paso del contracuerpo sobre la superficie sigue provocando un daño mayor en los materiales de referencia que en los diferentes tratamientos de modificación superficial.

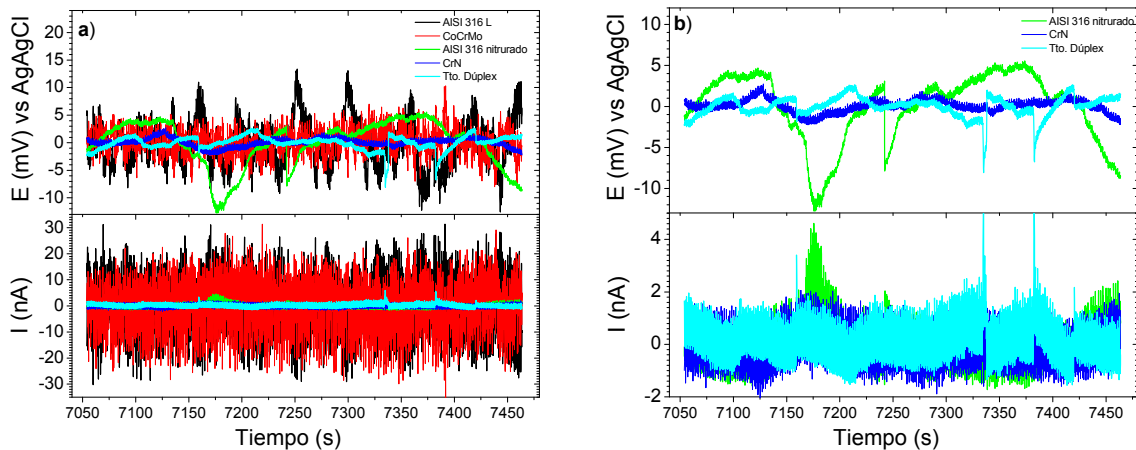
Con respecto al  $PSD_1(f \rightarrow 0\text{ Hz})$ , el tratamiento dúplex presenta un valor menor con respecto al encontrado para los instantes iniciales del deslizamiento (fase de rodadura), lo que puede estar relacionado con un cambio en el mecanismo de degradación del tratamiento dúplex. Se pasaría de un proceso tipo II, fenómeno controlado por la corrosión localizada en la fase de rodadura, a un tipo III, estado pasivo durante la fase de estado estacionario.



Los valores obtenidos para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, muy similares a los registrados durante la fase de rodadura, indican que el mecanismo de degradación continúa siendo el mismo. La degradación está provocada por el paso sucesivo del contracuerpo sobre la superficie, describiendo un patrón de ruido blanco característico de un proceso de corrosión uniforme.

Un segundo bloque de 4096 datos, correspondiente también a la fase estacionaria del deslizamiento, se muestra en la figura 67. El ruido de corriente sigue siendo muy superior para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo comparado con el registrado para los diferentes tratamientos de modificación superficial, ver  $\sigma_E$  y  $\sigma_I$  en tabla XIII.

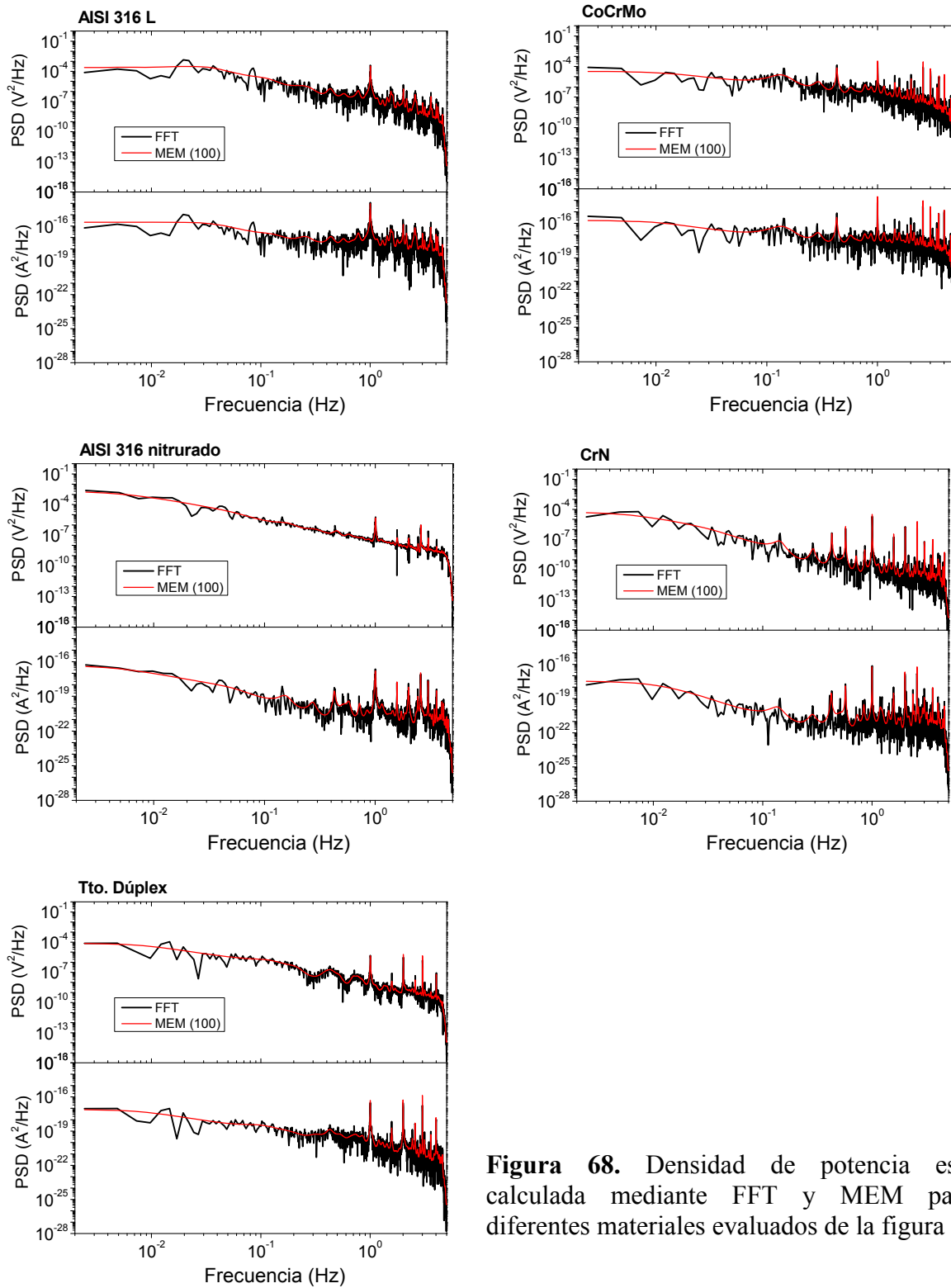
Atendiendo a la forma de los transitorios del ruido en corriente para el caso del tratamiento dúplex, únicamente se distinguen cuatro transitorios que sobresalen del ruido de fondo registrado, con una amplitud de tan sólo 4 nA. Estos resultados sugieren que la corrosión localizada asistida mecánicamente disminuye a medida que aumenta la distancia deslizada.



**Figura 67.** Bloque de 4096 datos perteneciente al registro de ruido electroquímico mostrado en la figura 55 con la deriva lineal corregida mediante un polinomio de orden 2: a) para todos los materiales, b) ampliación de los datos para los distintos tratamientos de modificación superficial.

**Tabla XIII.** Desviaciones estándar del ruido electroquímico de potencial y de corriente de los datos representados en la figura 67.

Muestra	$\sigma_E$ (mV)	$\sigma_I$ (nA)
AISI 316 L	4.15	11.34
CoCrMo	2.38	9.62
AISI 316 nitruado	4.13	0.84
CrN	0.80	0.73
Tto. Dúplex	1.23	0.79



**Figura 68.** Densidad de potencia espectral calculada mediante FFT y MEM para los diferentes materiales evaluados de la figura 67.

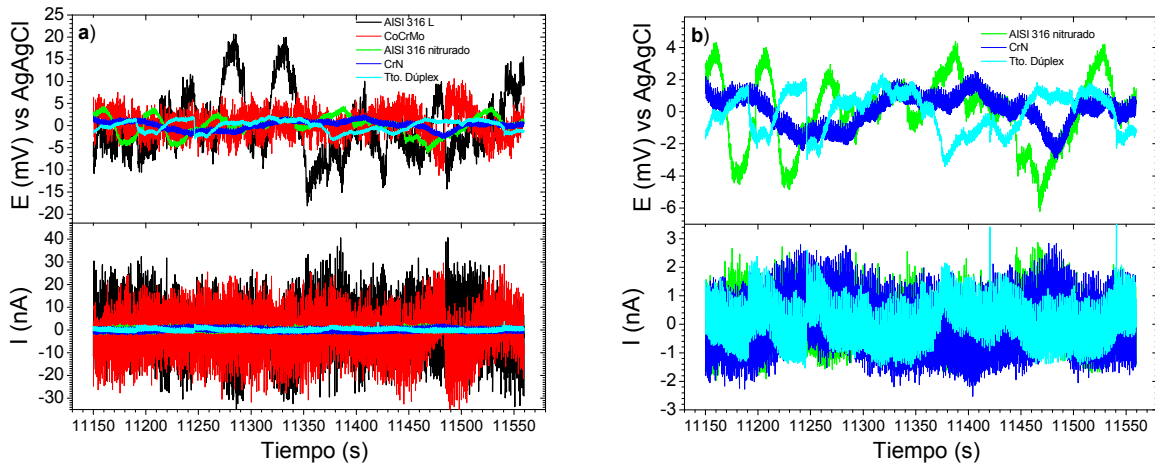
Al analizar el dominio de frecuencias, figura 68, al igual que en los registros anteriores, el  $PSD_I$  ( $f= 1$  Hz) sigue mostrando la misma tendencia, con valores muy superiores para los materiales de referencia con respecto a los diferentes tratamientos de modificación superficial, tabla XIV. En cuanto al  $PSD_I$  ( $f \rightarrow 0$  Hz), merece especial atención el valor obtenido para el tratamiento dúplex, que es considerablemente menor a los obtenidos en el análisis de los bloques de datos anteriores. Este hecho responde a que la generación de defectos puntuales por efecto del deslizamiento cada vez es menor, por lo que se puede decir que el mecanismo controlante cambia definitivamente de un proceso tipo II, corrosión localizada asistida mecánicamente, a un proceso tipo III, estado pasivo.

**Tabla XIV.** Valores obtenidos de los PSD de la figura 68.

<b>Muestra</b>	<b><math>PSD_I(f= 1 \text{ Hz})</math> <math>A^2 \cdot Hz^{-1}</math></b>	<b><math>PSD_I(f \rightarrow 0 \text{ Hz})</math> <math>A^2 \cdot Hz^{-1}</math></b>
<b>AISI 316 L</b>	$1.18 \cdot 10^{-14}$	$2.16 \cdot 10^{-16}$
<b>CoCrMo</b>	$2.12 \cdot 10^{-14}$	$1.76 \cdot 10^{-16}$
<b>AISI 316 nitrurado</b>	$2.29 \cdot 10^{-17}$	$3.83 \cdot 10^{-17}$
<b>CrN</b>	$5.99 \cdot 10^{-17}$	$3.30 \cdot 10^{-18}$
<b>Tto. Dúplex</b>	$3.10 \cdot 10^{-17}$	$7.73 \cdot 10^{-18}$

Finalmente, el último bloque de datos analizado que se muestra en la figura 69, corresponde al instante inmediatamente anterior a la finalización del deslizamiento.

Los resultados siguen la misma tendencia que en el bloque de datos analizado anteriormente, es decir, valores de  $\sigma_1$  muy superiores para la aleación de CoCrMo y el acero inoxidable AISI 316 L con respecto a los diferentes tratamientos de modificación superficial, tabla XV.



**Figura 69.** Bloque de 4096 puntos extraído de los patrones de ruido electroquímico mostrados en la figura 55 con la deriva lineal corregida mediante un polinomio de orden 2, a) todos los materiales, b) ampliación de los datos para los distintos tratamientos de modificación superficial.

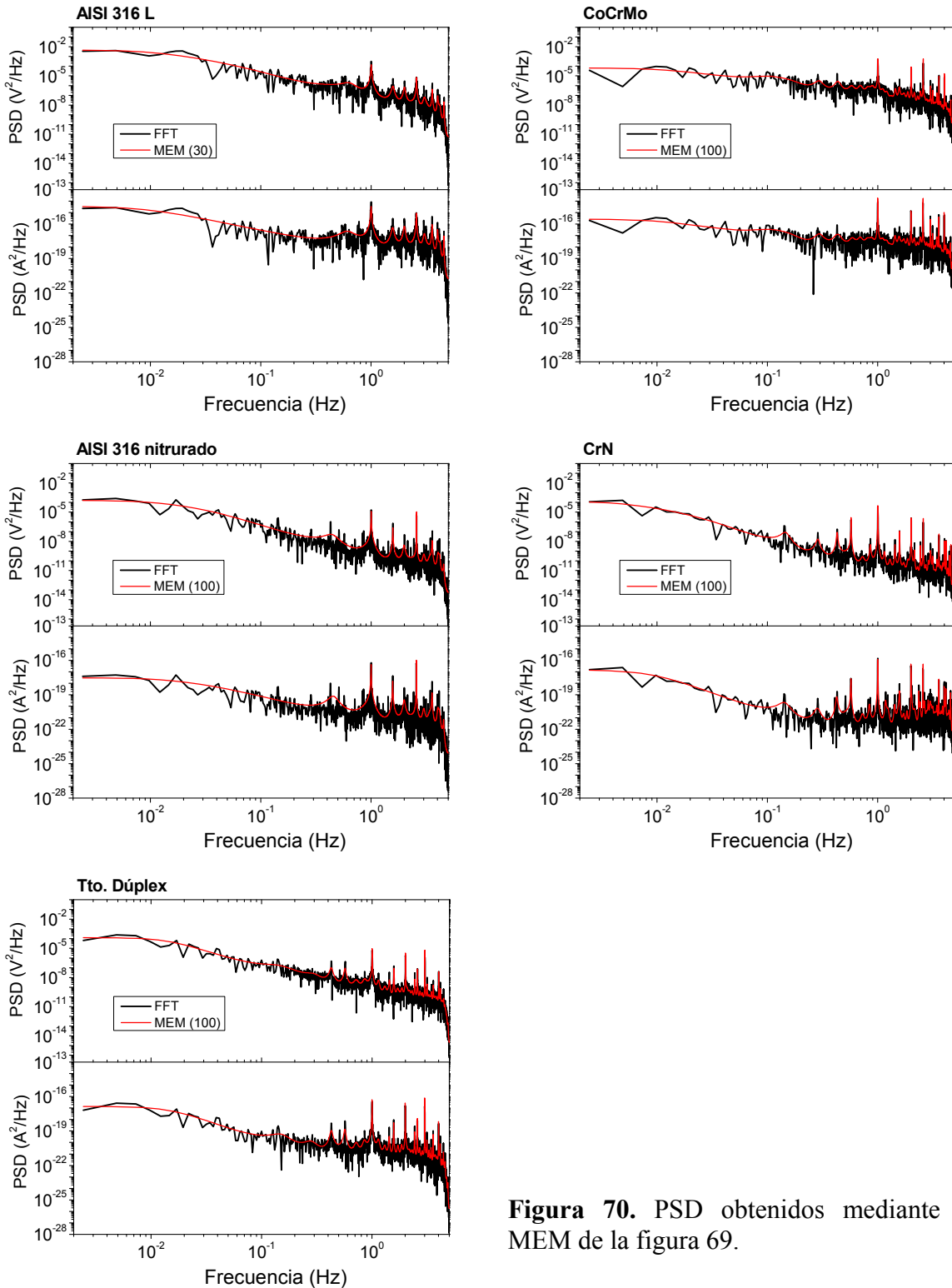
**Tabla XV.** Desviaciones estándar del ruido electroquímico de potencial y de corriente de los datos representados en la figura 69.

Muestra	$\sigma_E$ (mV)	$\sigma_I$ (nA)
AISI 316 L	7.13	12.64
CoCrMo	3.02	10.82
AISI 316 nitruado	2.16	0.83
CrN	1.05	1.03
Tto. Dúplex	1.26	0.72

En la figura 70 se muestra la densidad de potencia espectral calculada a partir de los datos representados en la figura 69. En la tabla XVI se recogen los valores obtenidos de los PSD, que vuelven a ser similares a los encontrados anteriormente.

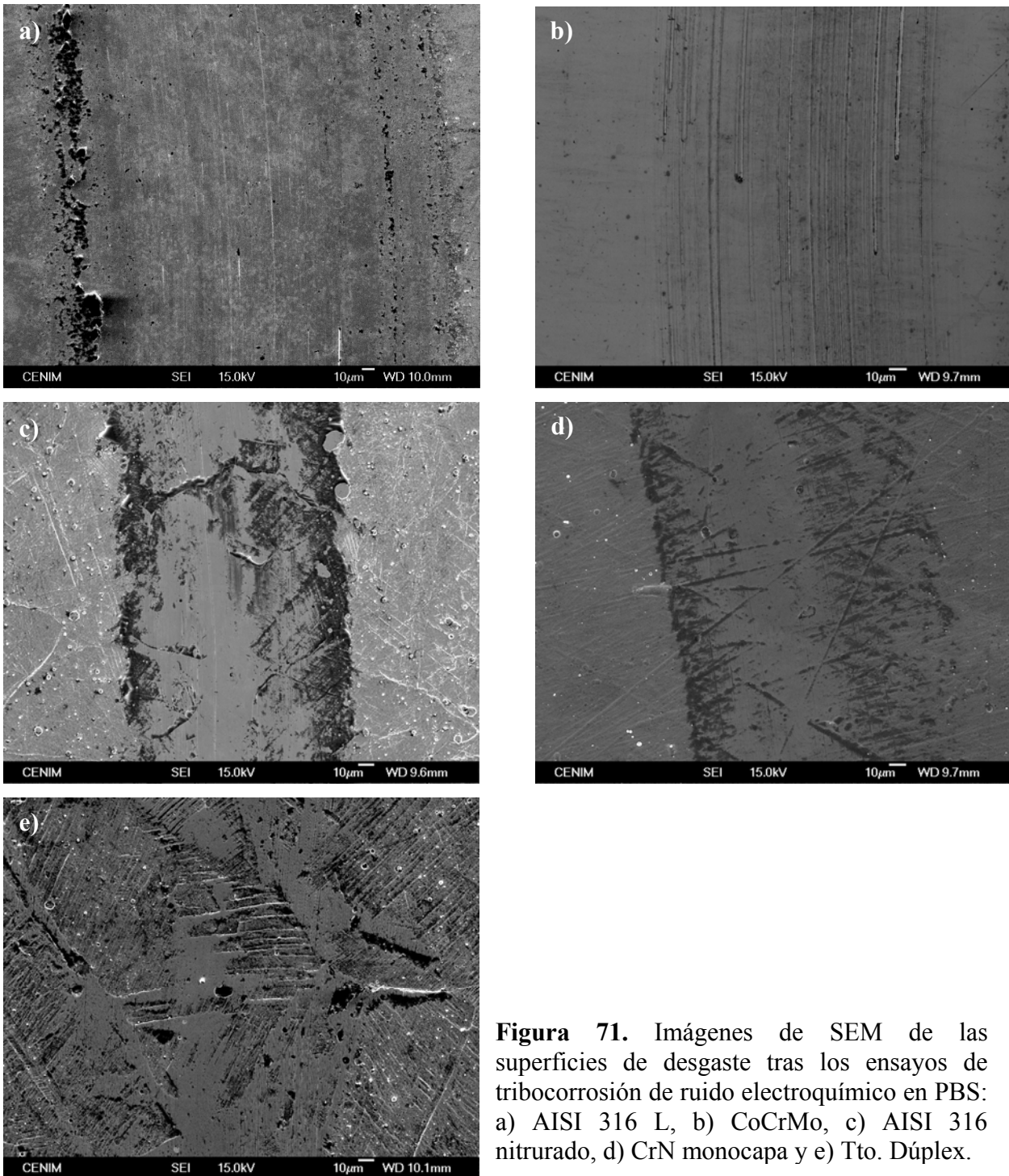
**Tabla XVI.** Valores obtenidos de los PSD de la figura 70.

Muestra	$PSD_I(f=1 \text{ Hz})$ $A^2 \cdot Hz^{-1}$	$PSD_I(f \rightarrow 0 \text{ Hz})$ $A^2 \cdot Hz^{-1}$
AISI 316 L	$8.32 \cdot 10^{-15}$	$2.30 \cdot 10^{-15}$
CoCrMo	$1.83 \cdot 10^{-14}$	$2.59 \cdot 10^{-16}$
AISI 316 nitruado	$6.21 \cdot 10^{-17}$	$2.95 \cdot 10^{-18}$
CrN	$1.24 \cdot 10^{-16}$	$1.40 \cdot 10^{-17}$
Tto. Dúplex	$5.25 \cdot 10^{-17}$	$1.36 \cdot 10^{-17}$



**Figura 70.** PSD obtenidos mediante FFT y MEM de la figura 69.

A continuación, se procedió a evaluar la morfología de las huellas de desgaste de los distintos sistemas mediante microscopía electrónica de barrido, con el objeto de identificar los mecanismos de degradación implicados en los procesos de tribocorrosión de cada uno de ellos, figura 71.



**Figura 71.** Imágenes de SEM de las superficies de desgaste tras los ensayos de tribocorrosión de ruido electroquímico en PBS: a) AISI 316 L, b) CoCrMo, c) AISI 316 nitrurado, d) CrN monocapa y e) Tto. Dúplex.

En el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo se observan arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento, lo cual indica que el mecanismo de desgaste es principalmente abrasivo, figura 71.a y 71.b. Estos arañazos tienen una mayor profundidad en la aleación de CoCrMo, probablemente como consecuencia del desprendimiento de los carburos metálicos de la matriz que quedan posteriormente atrapados entre el indentador y la superficie.

Por el contrario, para el acero nitrurado y el recubrimiento de CrN, únicamente se observa un efecto de pulido de la superficie, sugiriendo que la dureza superficial inhibe el daño mecánico.

Finalmente, en el caso del tratamiento dúplex se distinguen dos zonas diferentes en la huella de desgaste. Por un lado, se observa un pulido de la superficie al igual que en el acero nitrurado y el recubrimiento de CrN, y por otro, se distinguen defectos puntuales. En dichos defectos se detectó la presencia de hierro y níquel mediante el microanálisis por EDS, poniendo de manifiesto que se ha producido la eliminación del recubrimiento más externo de CrN en algunas zonas de la superficie.

Merece la pena resaltar que los parámetros electroquímicos extraídos a partir del análisis del ruido del sistema informan del mecanismo de desgaste ocurrido en cada uno de los materiales estudiados. Esto se demuestra por la correlación que existe entre los resultados del análisis convencional mediante SEM y las hipótesis formuladas para cada una de las fuentes de ruido de los sistemas evaluados. De este modo se puede concluir que:

- En todos los casos se registra la aparición de una frecuencia característica a 1 Hz en la densidad de potencia espectral del ruido en corriente que se relaciona con la frecuencia de contacto. El valor de  $PSD_1 (f \rightarrow 1\text{Hz})$  depende de las propiedades mecánicas del material evaluado. En este sentido, se asignan valores altos de  $PSD_1 (f = 1 \text{ Hz})$ , como en el caso del la aleación de CoCrMo y del AISI 316 L, a procesos de abrasión de la superficie y una mayor aceleración de la corrosión debido al desgaste mecánico. Por el contrario, valores bajos de  $PSD_1 (f = 1 \text{ Hz})$  hacen referencia a materiales que mantienen prácticamente intacta su película pasiva durante el deslizamiento, como es el caso del AISI 316 nitrurado, el recubrimiento de CrN. Para el tratamiento dúplex también se obtienen valores bajos de  $PSD_1 (f = 1 \text{ Hz})$ , aunque en este caso el efecto mecánico es menos predominante que el electroquímico.

- Por otro lado, valores de  $PSD_1 (f \rightarrow 0 \text{ Hz})$  elevados se correlacionan con una mayor aceleración de la corrosión debida al desgaste. No obstante, se pueden distinguir dos tipos diferentes de degradación con valores elevados de  $PSD_1 (f \rightarrow 0 \text{ Hz})$ . Por un lado, el AISI 316 L y el CoCrMo exhiben valores elevados durante todo el ensayo como consecuencia del proceso de abrasión observado por SEM. Por otro lado, el tratamiento dúplex en los instantes iniciales del deslizamiento, presenta un alto valor de  $PSD_1 (f \rightarrow 0 \text{ Hz})$  como consecuencia de la generación de

defectos locales por la eliminación abrupta de trozos del recubrimiento más externo de CrN, que dejan expuestas áreas activas de material.

Por último, valores bajos de  $PSD_1$  ( $f \rightarrow 0$  Hz) se corresponden con superficies de desgaste que presentan únicamente un pulido de la superficie, AISI 316 nitrurado y recubrimiento de CrN.

#### **4.3.5 Estudio de la influencia de la adición de proteínas al medio en el proceso de tribocorrosión del acero inoxidable AISI 316 L**

El estudio de la influencia de la presencia de proteínas en el medio es muy importante cuando se evalúa el comportamiento frente a la tribocorrosión de los metales empleados en aplicaciones biomédicas, ya que, pueden modificar las propiedades físicas y químicas del medio agresivo. Por un lado, en la bibliografía se indica que su presencia en el medio confiere propiedades lubricantes al contacto entre los componentes del par tribológico, como consecuencia de su adhesión a la superficie metálica [88,89]. Por otro lado, otros trabajos se centran en su influencia en el comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, su influencia es todavía muy controvertida, ya que algunos autores han descrito un aumento en la actividad electroquímica por efecto de las proteínas [90,91] mientras que otros, señalan que las superficies metálicas son más pasivas en presencia de las mismas [92,93]. Pese a estos resultados, parece claro que la presencia de proteínas modifica tanto las propiedades del contacto tribológico, como la actividad electroquímica, y por tanto, podrían influir en los procesos de tribocorrosión.

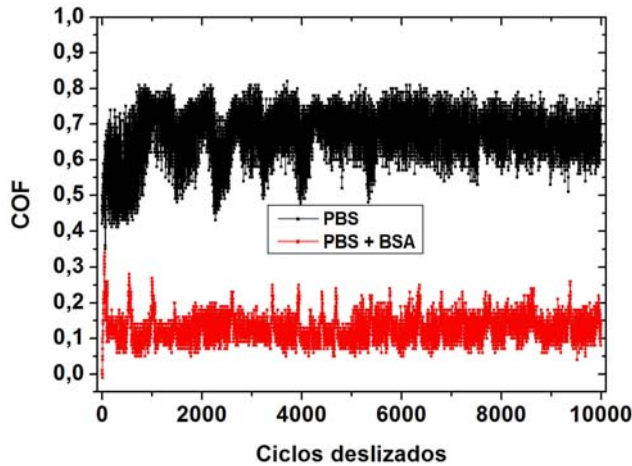
Por este motivo, en la presente tesis se ha iniciado el estudio de su efecto en el comportamiento frente a la tribocorrosión del acero inoxidable AISI 316 L.

El contenido de proteínas utilizado es de 10 g/l de BSA (del inglés Bovine Serum Albumin), ya que se estima que ésta una concentración media en las articulaciones de cadera.

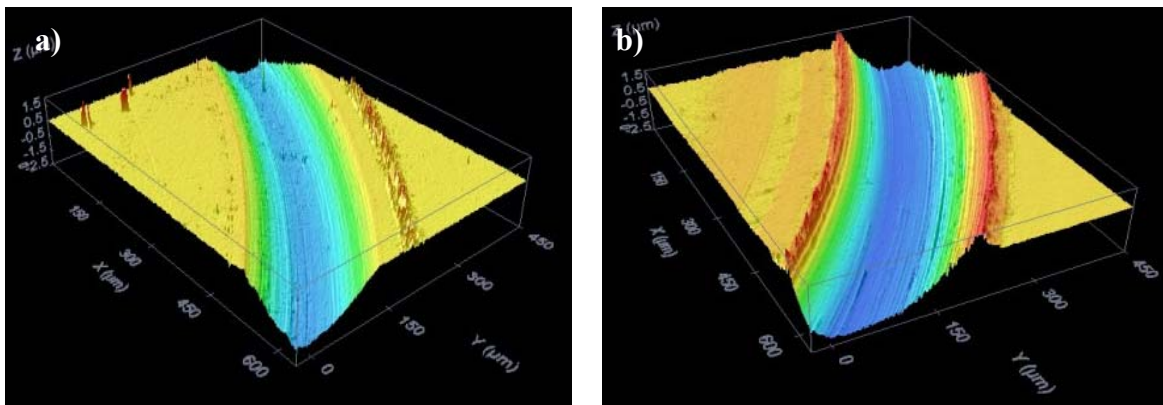
La evolución del coeficiente de fricción en la disolución de PBS y en PBS + BSA se muestra en la figura 72. La presencia de proteínas provoca un descenso muy pronunciado del coeficiente de fricción, poniendo de manifiesto su efecto lubricante en el contacto establecido entre los componentes del par tribológico. Este hecho, en principio, supone una ventaja, ya que, la principal estrategia que se sigue para reducir la tasa de desgaste de los materiales que forman un par tribológico es minimizar, en todo lo posible, el coeficiente de fricción entre las superficies [94,95]. Por eso, en numerosas aplicaciones industriales es común el uso de lubricantes [96].



En principio, cabría esperar que el volumen total desgastado en presencia de proteínas será menor que en la disolución de PBS. Sin embargo, al estimar el volumen total desgastado a partir de las topografías obtenidas mediante microscopía confocal, figura 73, se observa que el surco de desgaste generado en la disolución de PBS + BSA presenta mayor anchura y profundidad que el obtenido en PBS.

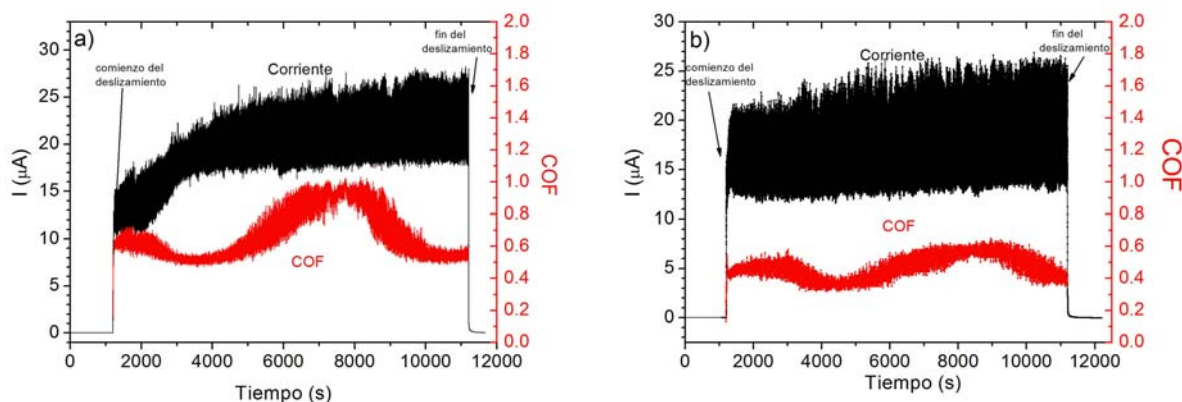


**Figura 72.** Evolución del coeficiente de fricción para el acero inoxidable AISI 316 L, en PBS y PBS + 10 g/l BSA, durante un ensayo de tribocorrosión a potencial a circuito abierto.



**Figura 73.** Topografías de los surcos generados en el acero inoxidable AISI 316 L tras los ensayos de tribocorrosión en: a) PBS, b) PBS + BSA

Esta aparente contradicción podría ser consecuencia de un incremento en la actividad electroquímica de la superficie por la presencia de proteínas, generando un mayor efecto sinérgico entre los procesos de corrosión y desgaste. Con el objetivo de obtener información acerca de la cinética electroquímica durante el proceso de tribocorrosión del AISI 316 L en PBS + BSA se realizaron ensayos potencioestáticos en la región anódica, y se compararon con los resultados obtenidos para la disolución de PBS descritos en el apartado anterior, figura 74. Los valores medios de la corriente anódica registrada durante el ensayo son ligeramente superiores en ausencia de proteínas con respecto a la disolución de PBS + BSA, tabla XVII.



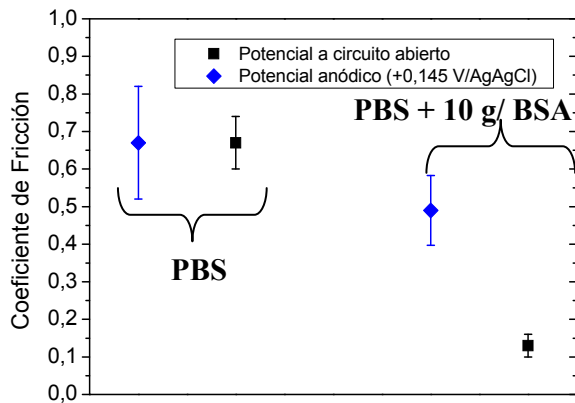
**Figura 74.** Evolución de la corriente y el coeficiente de fricción (COF) durante los ensayos de tribocorrosión a +0.145 V/AgAgCl para el acero inoxidable AISI 316 L en: a) PBS y b) PBS + 10 g/l BSA.

**Tabla XVII.** Corriente media registrada durante los ensayos a +0.145 V/AgAgCl en PBS y PBS + BSA.

Disolución	$I_{media}$ ( $\mu A$ )
PBS	$19.48 \pm 3.08$
PBS + 10 g/l BSA	$17.27 \pm 3.54$

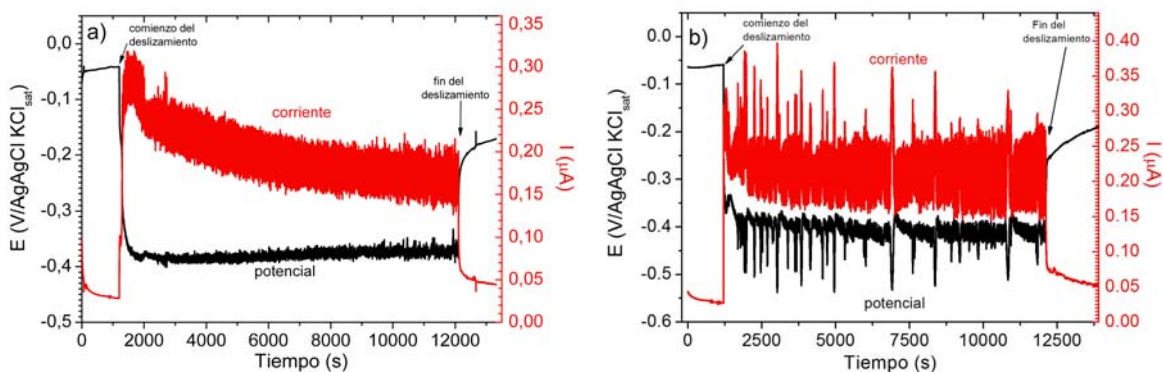
Sin embargo, como se describió en el apartado anterior, la aplicación de esta técnica carece de validez para el acero inoxidable AISI 316 L en la disolución de PBS debido a los grandes cambios que se producen en el contacto tribológico al potencial aplicado. Estas modificaciones en el contacto tribológico son aún mayores al añadir las proteínas al medio. En este sentido, es importante destacar que el coeficiente de fricción en la disolución con proteínas aumenta de manera muy significativa al imponer el potencial anódico con respecto a las condiciones de potencial a circuito abierto, figura 75. Este aumento del COF puede ser debido a que las proteínas se desnaturalizan en estas condiciones y/o a cambios del óxido superficial respecto al sistema que se corroe libremente. De todas formas, la conclusión más relevante es que esta técnica electroquímica tampoco se debe aplicar para el AISI 316 L en la disolución de PBS + BSA.

Estos cambios en el COF ponen de manifiesto que para este tipo de medios que contienen proteínas, el ruido electroquímico es la técnica idónea para el estudio de los fenómenos de tribocorrosión ya que al no perturbar el sistema no se promueve la desnaturalización de la proteína ni se alteran los óxidos superficiales.



**Figura 75.** Valores medios de los coeficientes de fricción del acero inoxidable AISI 316 L deslizando frente a corindón en PBS y PBS + BSA bajo diferentes condiciones electroquímicas

La figura 76 muestra los registros de ruido electroquímico, tanto en la disolución de PBS, como en PBS + BSA. Los patrones de ruido electroquímico presentan diferencias dependiendo del electrolito empleado. En primer lugar, la corriente media registrada durante el deslizamiento es ligeramente superior en presencia de proteínas, y en segundo lugar, y lo que es más relevante, sólo en presencia de las proteínas se describen transitorios de corriente que están en fase con el potencial, figura 76.b.



**Figura 76.** Medidas de ruido electroquímico para el acero inoxidable AISI 316 L, a) en la disolución de PBS y b) en PBS + 10 g/l de BSA.

Un análisis en detalle de los registros de corriente y potencial permite la mejor observación de los transitorios de potencial y corriente de altas frecuencia, figuras 77.a y 77.b. Como ya se ha mencionado, estas fluctuaciones registradas a la frecuencia de 1 Hz, revelan la sucesiva eliminación y recrecimiento de la película pasiva. La principal diferencia es la mayor amplitud que presentan los transitorios en la disolución de PBS + BSA con respecto a la disolución de PBS. Además, en la figura 77.c se muestra un detalle de los transitorios de menor frecuencia y mayor amplitud que el ruido electroquímico de fondo para la disolución de PBS + BSA. Estas

fluctuaciones presentan un tiempo de vida medio comprendido entre los 70 s y los 160 s aproximadamente, y a priori, podría suponerse que están relacionadas con procesos de corrosión localizada. Para los aceros inoxidables la forma más característica de corrosión localizada que tiene lugar en soluciones con cloruros es la nucleación de picaduras [97]. Así mismo, es conocido que las picaduras que se forman en los aceros inoxidables austeníticos presentan una geometría hemiesférica [98]. De esta manera, a partir de la integración de la corriente durante el tiempo que dura el transitorio, y, combinando la ley de Faraday con la ecuación del volumen geométrico de la forma de las picaduras, es posible obtener su radio teórico, ecuación (4):

$$\left. \begin{aligned} V_{pit} &= \frac{Q \cdot V_{molar}}{ZF} \\ V_{pit} &= \frac{2}{3} \Pi \cdot r^3 \end{aligned} \right\} Q = r^3 \quad (4)$$

De acuerdo a la ecuación (4), el radio teórico para las picaduras es de aproximadamente 8.9  $\mu\text{m}$  y 11.5  $\mu\text{m}$  para los transitorios de corriente de 70 s y 160 segundos de duración, respectivamente. Si los transitorios se deben a la formación de picaduras, estas deberían ser fácilmente identificables mediante la observación de las huellas de desgaste en el SEM.

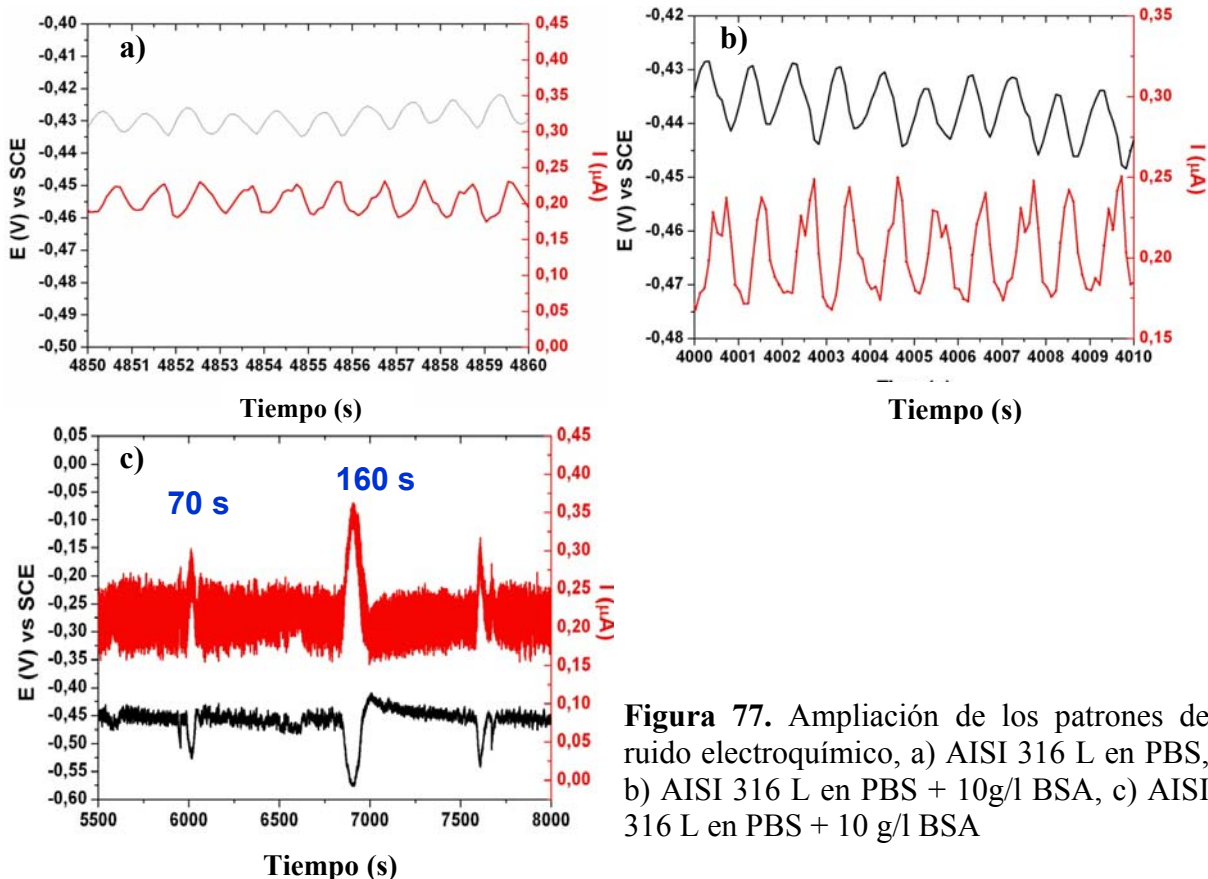
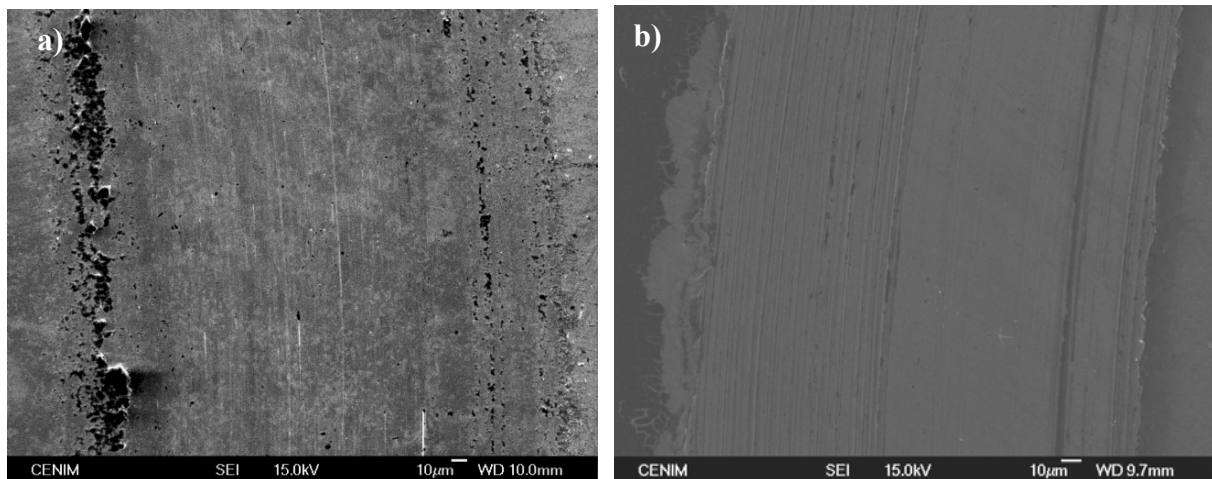


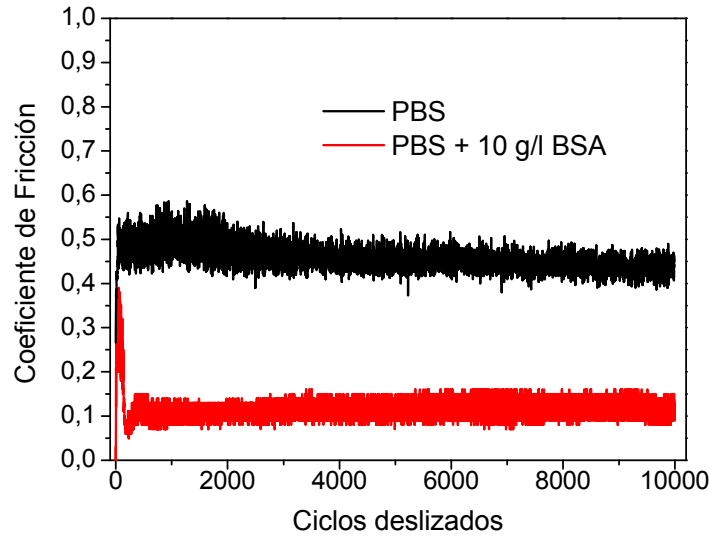
Figura 77. Ampliación de los patrones de ruido electroquímico, a) AISI 316 L en PBS, b) AISI 316 L en PBS + 10g/l BSA, c) AISI 316 L en PBS + 10 g/l BSA

Sin embargo, la morfología de la huella de desgaste del acero inoxidable AISI 316 L en PBS + BSA no muestra ningún indicio de formación de picaduras, figura 78.b, por lo que los transitorios de corriente y potencial, figura 77.c, parece que tienen un origen distinto a la formación de picaduras. La principal diferencia en la morfología de los surcos es la profundidad y anchura de los arañazos paralelos a la dirección del deslizamiento por efecto de la abrasión. Estos son considerablemente mayores en los ensayos llevados a cabo en PBS + BSA comparados con los obtenidos en la disolución de PBS. La presencia de proteínas provoca la conglomeración de terceras partículas provenientes del desgaste [99], lo cual puede provocar un aumento del volumen total desgastado. Si esto es así, la mayor actividad electroquímica de la superficie en la disolución de PBS + BSA con respecto a la disolución de PBS será consecuencia principalmente de un mayor desgaste mecánico.



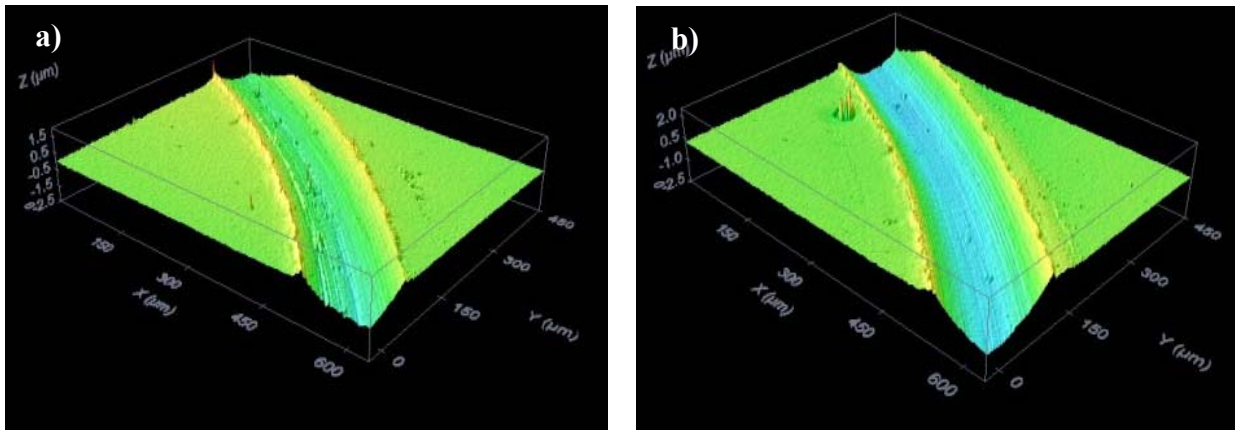
**Figura 78.** Micrografías electrónicas de barrido de las huellas de desgaste tras los ensayos de tribo corrosión de EES del AISI 316 L en a) PBS, b) PBS + BSA

Para demostrarlo se realizaron ensayos inhibiendo el proceso de corrosión electroquímica que tiene lugar en la superficie triboactivada. De esta manera, obtendríamos el volumen desgastado debido al efecto mecánico “puro”. Para ello, se aplicó un potencial en la región catódica, a  $-0.955$  V/AgAgCl. El coeficiente de fricción del acero inoxidable AISI 316 L deslizando frente a corindón sigue siendo considerablemente menor en PBS + BSA que en PBS bajo condiciones de protección catódica (PC), figura 79. Además, el coeficiente de fricción en PBS+BSA coincide con el registrado en condiciones de potencial a circuito abierto y pone de manifiesto que las propiedades lubricantes que confieren las proteínas al par tribológico no se ven afectadas por el potencial catódico aplicado.



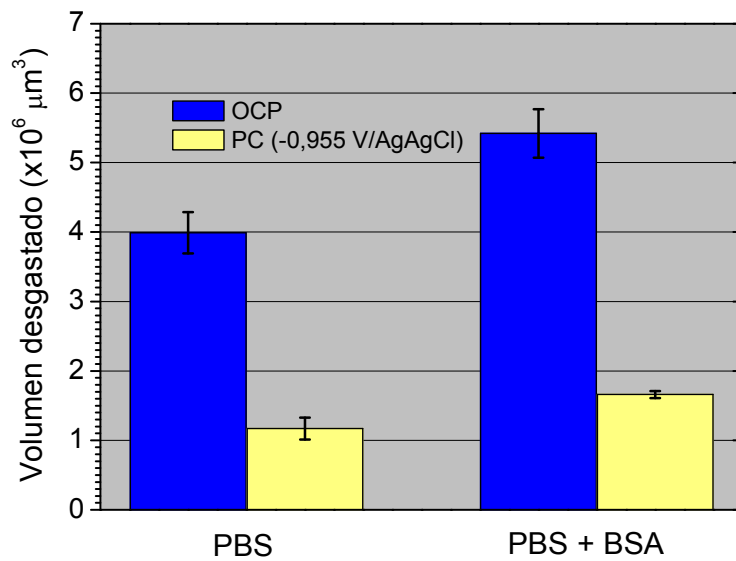
**Figura 79.** Evolución del coeficiente de fricción para el acero inoxidable AISI 316 L durante los ensayos de tribocorrosión a potencial catódico (-0.955 V/AgAgCl).

La anchura y profundidad de las huellas generadas en el acero inoxidable AISI 316 L en PBS + BSA es considerablemente mayor a la obtenida en la disolución de PBS, figura 80. Por tanto, la pérdida de material como consecuencia del proceso de desgaste mecánico “puro” es mayor en presencia de proteínas comparado con la ausencia de las mismas, figura 81, a pesar de sus propiedades lubricantes.



**Figura 80.** Topografías de los surcos de desgaste del acero inoxidable AISI 316 L tras los ensayos potencioestáticos a -0.995 V/AgAgCl: a) PBS, b) PBS + 10 g/l de BSA.

En la misma figura 81 se recoge el volumen desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L deslizando frente a corindón en ambas disoluciones, para las condiciones de potencial a circuito abierto y bajo protección catódica.



**Figura 81.** Volumen desgastado para el acero inoxidable AISI 316 L deslizando frente a corindón en PBS y PBS + BSA en condiciones de potencial a circuito abierto (OCP) y bajo protección catódica a  $-0.955 \text{ V/AgAgCl KCl}_{\text{sat}}$  (PC).

En los dos electrolitos la contribución del desgaste mecánico puro al volumen total desgastado es del 30 %. Este hecho revela que la mayor corriente registrada durante los ensayos de ruido cuando las proteínas son añadidas al medio es consecuencia de un mayor desgaste mecánico a pesar de las propiedades lubricantes que confieren al par tribológico.

## 4.4

---

# **Liberación de metales tras la exposición a la disolución de PBS**

---

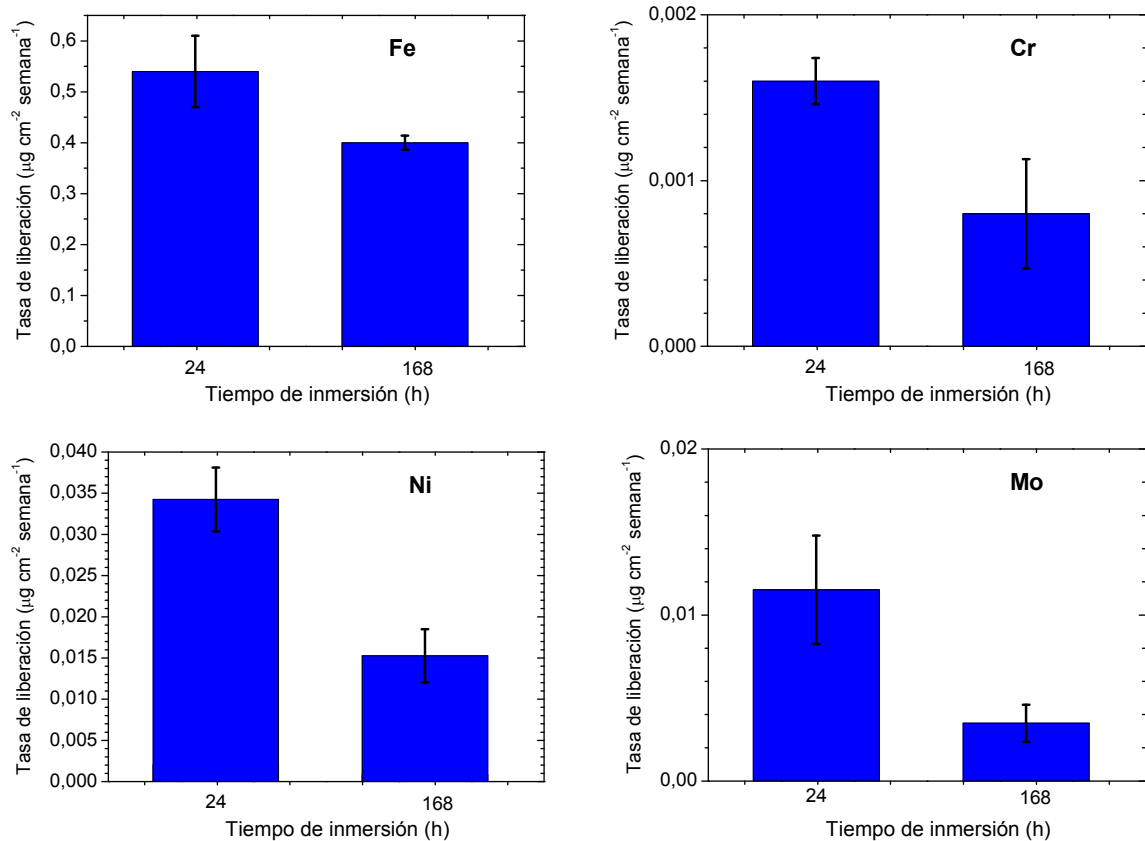
Como se ha comentado anteriormente a lo largo de la presente tesis, el principal inconveniente que presentan los materiales empleados en las prótesis metal/metal es la liberación de metales tóxicos para el ser humano como consecuencia de la corrosión electroquímica que tiene lugar en el medio fisiológico [100-103].

No obstante, el éxito o fracaso de este tipo de implantes depende en gran medida de la aparición de problemas de toxicidad, alergias y posterior rechazo de la prótesis debido a la liberación de estos metales. Por ello, previo a los análisis clínicos, es de suma importancia realizar ensayos “in-vitro” para estudiar la tasa de liberación de elementos metálicos que ocurre cuando el metal es expuesto al medio fisiológico simulado.

En la presente tesis se ha seleccionado el recubrimiento de CrN, puesto que es el que mejores resultados frente a los procesos de tribocorrosión presentó, y se ha comparado con los materiales de referencia, AISI 316 L y CoCrMo.

La figura 82 muestra la tasa de liberación de los elementos aleantes mayoritarios del acero inoxidable AISI 316 L tras 24 horas y 168 horas de exposición a la disolución de PBS.



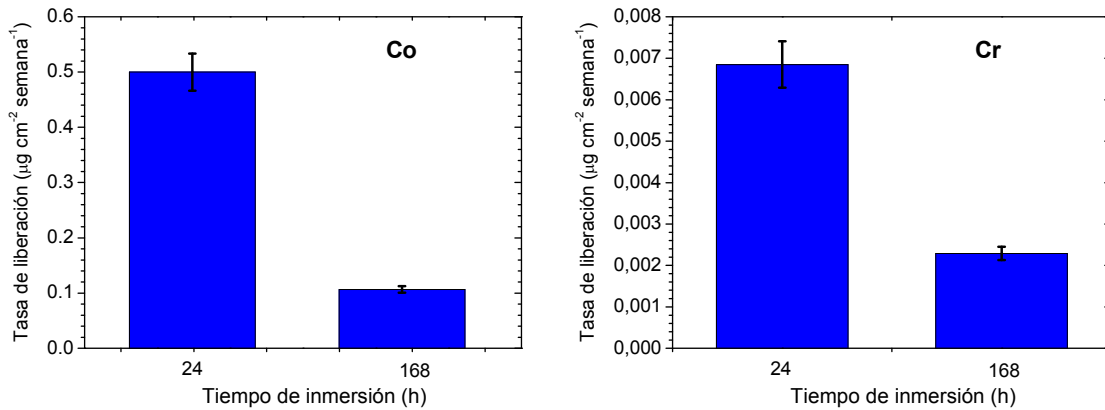


**Figura 82.** Tasa de liberación de los elementos aleantes del acero inoxidable AISI 316 L tras la exposición a la disolución de PBS.

Se observa que la tasa de liberación de todos los metales disminuye con el tiempo de exposición al medio agresivo. Este fenómeno puede ser debido a la estabilización de la película pasiva a medida que aumenta el tiempo de inmersión, lo que puede provocar un descenso en la cinética de liberación de los metales del AISI 316 L a la disolución de PBS [104-106].

Entre los diferentes elementos, el hierro presenta una tasa de liberación de más de un orden de magnitud superior a la del níquel y el molibdeno, y de más de dos órdenes de magnitud que la del cromo.

La figura 83 muestra la tasa de liberación de los elementos aleantes para la aleación de CoCrMo tras 24 y 168 horas de exposición a la disolución de PBS. Cabe destacar que no se detectó molibdeno en la disolución de PBS tras los ensayos de inmersión.

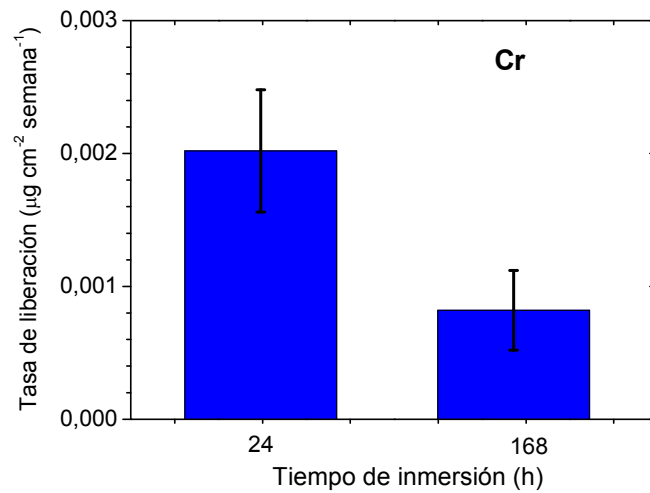


**Figura 83.** Tasa de liberación de los elementos metálicos de la aleación de CoCrMo para distintos tiempo de inmersión en PBS.

Para el CoCrMo, al igual que para el acero inoxidable, la tasa de liberación de los metales aleantes disminuye con el tiempo de exposición a la disolución de PBS. Este hecho puede guardar relación con lo observado previamente en la evolución de la impedancia electroquímica para la aleación de CoCrMo (ver apartado 4.2.2.1.1). Se determinó que el diámetro del arco capacitivo en el diagrama de Nyquist incrementaba considerablemente durante las primeras 24 horas de exposición a la disolución de PBS, poniendo de manifiesto la estabilización de la película pasiva durante ese tiempo. Por este motivo, es razonable que ocurra un descenso en la tasa de liberación del cobalto y del cromo a partir de las 24 horas de exposición a la disolución de PBS.

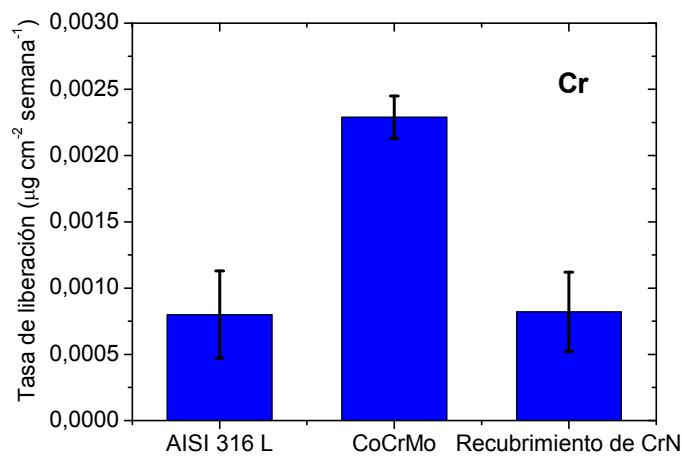
La tasa de liberación de cobalto es muy similar a la observada previamente para el hierro en el caso del acero inoxidable AISI 316 L, y es dos órdenes de magnitud superior a la que exhibe el cromo. La elevada liberación de cobalto, sobre todo en los instantes iniciales, puede ser muy perjudicial para el ser humano debido a su alta toxicidad, superior incluso a la del cromo [107].

La figura 84 muestra la tasa de liberación de cromo para el recubrimiento de CrN tras 24 y 168 horas de exposición a la disolución de PBS. Cabe destacar que se analizó el contenido de los demás elementos aleantes del sustrato en la disolución de PBS sin detectar ninguno de ellos.



**Figura 84.** Tasa de liberación de cromo metálico a partir del recubrimiento de CrN para distintos tiempos de inmersión en PBS.

La figura 85 muestra la tasa de liberación de cromo para los diferentes materiales evaluados tras 168 horas de exposición a la disolución de PBS.



**Figura 85.** Tasa de liberación de cromo metálico tras 168 horas de inmersión en PBS para los diferentes materiales.

La tasa de liberación de cromo para el recubrimiento de CrN es tres veces inferior con respecto a la que presenta la aleación de CoCrMo, y similar a la del acero inoxidable AISI 316 L. Estos resultados ponen de manifiesto que el recubrimiento de CrN es el que menor tasa de liberación de metales tóxicos presenta, a pesar de ser el que más contenido en cromo tiene. Además, se

elimina completamente la liberación de metales altamente tóxicos como el níquel de los aceros inoxidables, y especialmente, el cobalto de las aleaciones de CoCrMo.

Probablemente, el mayor carácter protector de la película pasiva formada sobre la superficie del recubrimiento de CrN inhibe la liberación de iones metálicos de los elementos aleantes del recubrimiento y del substrato. Este hecho hace que sea un buen candidato para aplicaciones biomédicas, ya que los problemas derivados de la toxicidad se verían minimizados con respecto a las aleaciones metálicas comúnmente empleadas en prótesis osteoarticulares.

## Referencias

- [1] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper, E. I. Meletis. Intensified plasma-assisted nitriding of AISI 316 L stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 249-258.
- [2] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci. Glow-discharge nitriding of AISI 316 L austenitic stainless steel: influence of treatment time. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3511-3517.
- [3] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment pressure. *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 5505 – 5513.
- [4] W. Liang, X. Xiaolei, X. Jiujun, S. Yaqin. Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature. *Thin Solid Films* 391 (2001) 11-16
- [5] S.J. Ji, L. Wang, J.C. Sun, Z.K.Hei. The effects of severe surface deformation on plasma nitriding of austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 195 (2005) 81-84.
- [6] M.K. Sharma, B.K. Saikia, A. Phukan, B. Ganguli. Plasma nitriding of austenitic stainless steel in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> dc pulsed discharge. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2407-2413.
- [7] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci. Glow discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: Influence of treatment temperature. *Surface and Coatings Technology* 200 (2005) 2474-2480.
- [8] B. Larisch, U. Brusky, H.-J. Spies. Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures. *Surface and Coatings Technology* 116–119 (1999) 205–211.
- [9] D. Manova, T. Höche, S. Mändl, H. Neumann. Development of CrN precipitates during the initial stages of PIII nitriding of stainless steel thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 267 (2009) 1536–1539
- [10] L. Shen, L. Wang, Y. Wang, C. Wang. Plasma nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel with pre-shot peening. *Surface and Coatings Technology*. Article In Press doi:10.1016/j.surfcoat.2010.03.018
- [11] H. Dong. S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys. *International Materials Review* 55 (2010) 65-98.
- [12] K. Ichii, K. Fujimura, T. Takase. Structure of the Ion-Nitrided Layer of 18-8 stainless steel. *Technol. Rep. Kansas University* 27 (1986) 135-144.
- [13] Z. L. Zhang, T. Bell. Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel. *Surface Engineering*, 1 (1985) 131-136.

- [14] A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevensom, A. Matthews. Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steels for improved wear resistance. *Surface and Coatings Technology* 62 (1993) 608—617.
- [15] K. Marchev, C.V. Cooper, J.T. Blucher, B.C. Giessen. Conditions for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 225-228.
- [16] Y. Sun, X. Y. Li, T. Bell. *Materials Science and Technology* 15 (1999) 1171-1178.
- [17] P. Harlin, P. Carlsson, U. Bexell, M. Olsson. Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 4253–4259
- [18] O. Durst, J. Ellermeier, C. Berger. Influence of plasma-nitriding and surface roughness on the wear and corrosion resistance of thin films (PVD/PECVD). *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 848–854.
- [19] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews. An a.c. impedance study on PVD CrN-coated mild steel with different surface roughnesses. *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1995) 623-631.
- [20] E. Lugscheider, G. Krämer, C. Barimani, H. Zimmermann. PVD coatings on aluminium substrates. *Surface and Coatings Technology* 74-75 (1995) 497 502.
- [21] E. Bemporad, M. Sebastiani, D. De Felicis, F. Carassiti, R. Valle, F. Casadei. Production and characterization of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti–6Al–4V substrate. *Thin Solid Films* 515 (2006) 186 – 194.
- [22] J. C. A. Batista, C. Godoy, V. T. L. Buono, A. Matthews. Characterisation of duplex and non-duplex (Ti, Al)N and Cr–N PVD coatings. *Materials Science and Engineering A336* (2002) 39–51
- [23] Ana Belén Cristóbal López. Nuevo proceso de eliminación de recubrimientos de CrN depositados por PVD: desarrollo, caracterización, aplicación industrial y tratamiento de los residuos generados. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2007.
- [24] M. Aballe, J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva. Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X. Editorial Rueda S.L. ISBN: 84.7207.098.8.
- [25] A. Conde, C. Navas, A.B. Cristóbal, J. Housden, J. de Damborenea. Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings. *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2690-2695.
- [26] S. M. Aouadi, D. M. Schultze, S. L. Rohde, K. -C. Wong, K. A. R. Mitchell. Growth and characterization of Cr<sub>2</sub>N/CrN multilayer coatings. *Surface and Coatings Technology* 140 (2001) 269-277.
-

- [27] A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci. Corrosion resistance properties of glow-discharge nitrided AISI 316 L austenitic stainless steel in NaCl solutions. *Corrosion Science* 48 (2006) 1513-1527.
- [28] R. Sánchez-Tovar, M.T. Montañés, J. García-Antón. Effect of different micro-plasma arc welding (MPAW) processes on the corrosion of AISI 316L SS tubes in LiBr and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions under flowing conditions. *Corrosion Science* 52 (2010) 1508–1519.
- [29] Marcel Pourbaix. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Ed. Pergamon Press, 1966.
- [30] K. H. Lee, C. H. Park, Y. S. Yoon, H. A. Jehn, J. J. Lee. Wear and corrosion properties of (Ti<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> /N) coatings produced by the ion-plating method. *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001) 971-977
- [31] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz. Effect of thermal treatment and applied potential on the electrochemical behaviour of CoCrMo biomedical alloy. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 1798–1809.
- [32] W. H. Mulder, J. H. Sluyters, T. Pakkossy, I Nyikos. Tafel current and fractal electrodes connection with admittance spectra. *Journal of electroanalytical chemistry*. 285 (1990) 103-115.
- [33] C.A. Schiller, W. Strunz. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3619-3625.
- [34] C. H. Kim, S. I. Pyun, J. H. Kim. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3455-3463.
- [35] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pebere, B. Tribollet. CPE analysis by local impedance analysis. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1473-1479.
- [36] B. A. Boukamp. Manual AC-Immitance data analysis system, “Equivalent Circuit” Version 4.50. University of Twente, 1993.
- [37] C. Hsu, F. Mansfeld. Concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance. *Corrosion* 57 (2001) 747.
- [38] D. D. Macdonald, A. Sun. An electrochemical impedance spectroscopic study of the passive state on Alloy-22. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1767–1779.
- [39] M.A. Ameer, A.M. Fekry, F. El-Taib Heakal. Electrochemical behaviour of passive films on molybdenum-containing austenitic stainless steels in aqueous solutions. *Electrochimica Acta* 50 (2004) 43–49.
- [40] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta* 41 (1996) 1143-1153.

- [41] A. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C. -O. A. Olsson, S. Mischler. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2167-2178.
- [42] T. Hanawa, S. Hiromoto, K. Asami. Characterization of the surface oxide film of a Co–Cr–Mo alloy after being located in quasi-biological environments using XPS. *Applied Surface Science* 183 (2001) 68-75
- [43] R. Bayón, A. Igartua, X. Fernández, U. Ruiz de Gopegui, A. de Frutos, J. De Damborenea. Wear-corrosion resistance of DLC coatings for hard/hard joints. En: *Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints*. ISBN/ISSN: 978-84-932064-4-4.
- [44] R.J.K. Wood, D. Sun, M.R. Thakare, A. de Frutos, J.A. Wharton. Interpretation of electrochemical measurements made during micro-scale abrasion-corrosion. *Tribology International* 43 (2010) 1218–1227.
- [45] S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear* 181-183 (1995) 476-484.
- [46] Carmen Navas. Recubrimientos de NiCrBSi resistentes a la corrosión y al desgaste. Tesis doctoral, Universidad de Granada, 2007.
- [47] L. Straka, Y. Yagodzinsky, H. Kawakami, J. Romu, R. Ilola, H. Hänninen. Open-circuit potential as an indicator of damage of atomic layer deposited TiO<sub>2</sub> on AISI 304 stainless steel. *Thin Solid Films* 517 (2008) 641–647
- [48] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J. P. Celis. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 256 (2004) 459-468.
- [49] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.-P. Celis. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear* 261 (2006) 987–993.
- [50] Y.N. Kok, R. Akid, P.Eh. Hovsepian. Tribocorrosion testing of stainless steel (SS) and PVD coated SS using a modified scanning reference electrode technique. *Wear* 259 (2005) 1472–1481.
- [51] L. F. Garfias-Mesias, J. M. Sykes, C. D. S. Tuck. The effect of phase compositions on the pitting corrosion of 25 Cr duplex stainless steel in chloride solutions. *Corrosion Science* 38 (1996) 1319-1330.
- [52] P. C. Pistorius and G. T. Burstein. Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability. *Philosophical Transactions: Physical Sciences and Engineering* 341 (1992) 531-559.
- [53] D. Sun, J. A. Wharton, R. J. K.Wood. Abrasive size and concentration effects on the tribocorrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. *Tribology International* 42 (2009) 1595–1604.
-



- [54] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams. Tribocorrosion in implants-assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements. *Tribology International* 39 (2006) 1509–1517.
- [55] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. The effect of contact configuration on the tribocorrosion of stainless steel in reciprocating sliding under potentiostatic control. *Corrosion Science* 45 (2003) 625–640.
- [56] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt. Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear* 237\_2000. 63–76.
- [57] S. Mischler. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: a comparative evaluation. *Tribology International* 41 (2008) 573-583.
- [58] H. H. Uhlig, Mechanism of fretting corrosion, *J. Appl. Mech. Eng.*, 21 (1954) 401-
- [59] S. Mischler, S. Debaud, D. Landolt. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion Systems. *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 750-758.
- [60] R. I. Trezona, D. N. Allsopp, I. M. Hutchings. Transitions between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear test. *Wear* 225-229 (1999) 205-214.
- [61] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. *Wear* 256 (2004) 963–972.
- [62] M.N.F. Ismail, T.J. Harvey, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, A. Humphreys. Surface potential effects on friction and abrasion of sliding contacts lubricated by aqueous solutions. *Wear* 267 (2009) 1978–1986.
- [63] N. Espallargas, S. Mischler. Tribocorrosion behaviour of overlay welded Ni–Cr 625 alloy in sulphuric and nitric acids: Electrochemical and chemical effects. *Tribology International* 43 (2010) 1209–1217.
- [64] J. Stojadinović, D. Bouvet, M. Declercq, S. Mischler. Effect of electrode potential on the tribocorrosion of tungsteno. *Tribology International* 42 (2009) 575– 583.
- [65] M. Favero, P. Stadelman, S. Mischler. Effect of the applied potential of the near surface microstructure of a 316 L steel submitted to tribocorrosion in sulphuric acid. *Journal of Physics D: Applied Physics* 39 (2006) 3175-3183.
- [66] A. Bidiville, M. Favero, P. Stadelmann, S. Mischler. Effect of surface chemistry on the mechanical response of metals in sliding tribocorrosion systems. *Wear* 263 (2007) 207–217.
- [67] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution. *Wear* 259 (2005) 282–291.

- [68] S. Hiromoto, S. Mischler. The influence of proteins on the fretting–corrosion behaviour of a Ti6Al4V alloy. *Wear* 261 (2006) 1002–1011.
- [69] Z. Quan, P-Q. Wu, L. Tang, J.-P. Celis. Corrosion-wear monitoring of TiN coated AISI 316 stainless steel by electrochemical noise measurements. *Applied Surface Science* 253 (2006) 1194–1197.
- [70] L. Beaunier, J. Frydman, F. Huet, M. Keddam. Comparison of spectral analysis with fast fourier transform and maximum entropy method. Application to the role of molybdenum implantation on localized corrosion of type 304 stainless steel. En: *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.
- [71] A. Legat and V. Dolecek. Corrosion Monitoring System Based on Measurement and Analysis of Electrochemical Noise. *Corrosion* 51 (1995) 295-300.
- [72] J. L. Dawson. Electrochemical noise measurement: The definitive in-situ technique for corrosion applications?. En: *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.
- [73] E. García, J. M. Malo, J. Urruchurtu. Corrosion Monitoring of Electric Transmission Line Tower Legs by Electrochemical Methods. <http://64.224.111.143/events/intercorr/techsesspapers/session4/abstracts/garcia>
- [74] J. M. Malo, O. Corona. Corrosion Detection of Mild Steel in a Two Phase Hydrocarbon Electrolyte System Using Electrochemical Noise. <http://64.224.111.143/events/intercorr/techsesspapers/session4/malo3>.
- [75] A. Legat, E. Govekar. A comparison of spectral and chaotic analysis of electrochemical noise. En: *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.
- [76] A. Conde, J. de Damborenea. Monitoring of vitreous enamel degradation by electrochemical noise. *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 212-217.
- [77] A. Conde, D. E. Williams. Crevice corrosion and pitting detection on 304 stainless steel using electrochemical noise. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 585-590.
- [78] G. T. Burstein, R. M. Souto. Observations of localised instability of passive titanium in chloride solution. *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1881-1888.
- [79] F. Mansfeld, H. Xiao. Electrochemical Noise Analysis of Iron Exposed to NaCl Solutions of Different Corrosivity. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 2205-2209.
- [80] P. C. Pistorius. The effect of some fundamental aspects of the pitting corrosion of stainless steel on electrochemical noise measurements. En: *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications ASTM Publication Code Number (PCN) 04-012770-27*.
-

- [81] S. T. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson. Metastable Pitting of Aluminum and Criteria for the Transition to Stable Pit Growth. *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 3028-3040.
- [82] R.A. Cottis, S. Turgoose. *Electrochemical impedance and noise: Corrosion testing made easy*, NACE, Houston, EE.UU, 1999.
- [83] Álvaro Aballe Villero. *Avances en la evaluación de procesos corrosivos mediante ruido electroquímico. Aplicación de Wavelets*. Tesis doctoral. Universidad de Cádiz, Puerto Real, 2001.
- [84] I. Milosev, B. Navinsek. A corrosion study of TiN (physical vapour deposition) hard coatings deposited on various substrates *Surface and Coatings Technology* 63 (1994) 173.
- [85] Javier Botana Pedemonte, Mariano Marcos Bárcena, Álvaro Aballe Villero. *Ruido Electroquímico. Métodos de Análisis*. 2002. ISBN: 84-95687-33-X.
- [86] T. T. Lunt, S. T. Pride, J. R. Scully, J. L. Hudson, A. S. Mikhailov. Cooperative Stochastic Behavior in Localized Corrosion. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 1620.
- [87] P. C. Searson and J. L. Dawson. Analysis of Electrochemical Noise Generated by Corroding Electrodes under Open-Circuit Conditions. *Journal of the electrochemical society* 135 (1988) 1908-1915.
- [88] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaço, B. Saramago. Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants. *Wear* 260 (2006) 149–158.
- [89] M. P. Heuberger, M. R. Widmer, E. Zobeley, R. Glockshuber, N. D. Spencer. Protein-mediated boundary lubrication in arthroplasty. *Biomaterials* 26 (2005) 1165–1173.
- [90] G.T. Burstein, C. Liu. Nucleation of corrosion pits in Ringer's solution containing bovine serum. *Corrosion Science* 49 (2007) 4296–4306.
- [91] Y.C Tang, S. Katsuma, S. Fujimoto, S. Hiromoto. Electrochemical study of Type 304 and 316L stainless steels in simulated body fluids and cell cultures. *Acta Biomaterialia* 2 (2006) 709–715.
- [92] G. Rondelli, P. Torricelli, M. Fini, R. Giardino. In vitro corrosion study by EIS of a nickel-free stainless steel for orthopaedic applications. *Biomaterials* 26 (2005) 739–744.
- [93] F. Contu, B. Elsener, H. Böhni. Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulfate by electrochemical impedance spectroscopy. I. Mechanically polished samples. *Journal of Biomedical Materials Research*, Volume 62 (2002) 412-421.
- [94] E.R. Booser. *Tribology Data Handbook: An excellent friction, lubrication and wear resource*. 1997. ISBN: 0-8493-3904-9.
-

- [95] I.M. Hutchings. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials. 1992. ISBN: 0-340-56184-x
- [96] Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor. Engineering Tribology, 2001. ISBN: 0-7506-7304-4.
- [97] F. Mansfeld, R. Tsai, H. Shih, B. Little, R. Ray, P. Wagner. An electrochemical and surface analytical study of stainless steels and titanium exposed to natural seawater. Corrosion Science 33 (1992) 445-456.
- [98] P. Ernst, R.C. Newman. Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics. Corrosion Science 44 (2002) 927-941.
- [99] D. Sun, J.A. Wharton, R.J.K. Wood, L. Ma, W.M. Rainforth. Microabrasion-corrosion of cast CoCrMo alloy in simulated body fluids. Tribology International 42 (2009) 99-110.
- [100] T. Hanawa. Metal ion release from metal implants. Materials Science and Engineering C 24 (2004) 745-752
- [101] A. Sargeant, T. Goswami. Hip implants – Paper VI – Ion concentrations. Materials and Design 28 (2007) 155-171.
- [102] P. A. Vendittoli, T. Amzica, A. G. Roy, D. Lusignan, J. Girard, M. Lavigne. Metal Ion Release with Large-Diameter Metal-on-Metal Hip Arthroplasty. The Journal of Arthroplasty, In Press, doi:10.1016/j.arth.2009.12.013.
- [103] A. Sargeant, T. Goswami. Hip implants: Paper V. Physiological effects. Materials and Design 27 (2006) 287-307
- [104] G. Herting, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf. Metal release from various grades of stainless steel exposed to synthetic body fluids. Corrosion Science 49 (2007) 103-111.
- [105] G. Herting, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf. Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media. Corrosion Science 48 (2006) 2120-2132.
- [106] G. Herting, I. Odnevall Wallinder, C. Leygraf. Metal release rate from AISI 316L stainless steel and pure Fe, Cr and Ni into a synthetic biological medium- a comparison. Journal of Environmental Monitoring 10 (2008) 1092-1098.
- [107] C. Fleury, A. Petit, F. Mwale, J. Antoniou, D. J. Zukor, M. Tabrizian, O. L. Huk. Effect of cobalt and chromium ions on human MG-63 osteoblasts in vitro: Morphology, cytotoxicity, and oxidative stress. Biomaterials 27 (2006) 3351-3360.

---

# Capítulo

# 5

## CONCLUSIONES



Las principales conclusiones que se extraen de la presente tesis son:

**- Desde el punto de vista microestructural y de resistencia frente a la corrosión:**

1.- Tras la nitruración por plasma del acero inoxidable AISI 316 se obtiene una capa de austenita expandida de 7.5  $\mu\text{m}$  de espesor que aumenta cinco veces la dureza del substrato. Además, el acero nitrurado no sólo mantiene las propiedades de resistencia frente a la corrosión del acero inoxidable de referencia, sino que las mejora ligeramente.

2.- El proceso de nitruración por plasma aplicado sobre la aleación de CoCrMo genera una capa formada por nitruros de los diferentes elementos aleantes ( $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$ ) con una dureza muy superior a la de la aleación de partida. Sin embargo, la resistencia frente a la corrosión se reduce drásticamente, describiendo el material nitrurado un comportamiento totalmente activo comparado con el comportamiento pasivo de la aleación de CoCrMo de partida.

3.- Los recubrimientos de nitruro de cromo depositados mediante PVD sobre el acero inoxidable AISI 316 y la aleación de CoCrMo consisten en una mezcla de nitruros de cromo de diferente estequiometría ( $\text{CrN}$  y  $\text{Cr}_2\text{N}$ ) de entre 1.5 - 1.7  $\mu\text{m}$  y con unos valores de dureza superficial cercanos a los 1500 Vickers.

4.- Independientemente del substrato empleado para la deposición, la cinética de corrosión de los recubrimientos de  $\text{CrN}$  es un orden de magnitud menor que la exhiben el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo.

5.- Todos los materiales evaluados (AISI 316 L, CoCrMo y los tratamientos de modificación superficial sobre el acero AISI 316) mediante espectroscopía de impedancia electroquímica revelaron un comportamiento capacitivo prácticamente puro para periodos de inmersión en PBS hasta las tres semanas.

**- Del estudio del comportamiento frente a la tribocorrosión mediante la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas se concluye que:**

6.- El volumen total desgastado de los materiales evaluados guarda la siguiente relación:

*AISI 316 L > CoCrMo >>>> AISI 316 nitrurado > Tto. Dúplex > Recubrimiento de CrN*

7.- Los resultados obtenidos bajo control potencioestático en la región anódica pasiva revelaron que:

- Para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo, la pérdida de material debida a factores electroquímicos calculada mediante la ley de Faraday representa la práctica totalidad del volumen total desgastado estimado mediante microscopía confocal. Sin embargo, el volumen total desgastado en ambos casos es prácticamente el doble del obtenido tras los ensayos a potencial a circuito abierto, indicando que al imponer la polarización anódica se acelera en gran medida el proceso global de tribocorrosión, haciendo que este método no sea para estos materiales.
- Para los diferentes tratamientos de modificación superficial sobre el acero inoxidable AISI 316 (nitruración por plasma, recubrimiento de CrN y tratamiento dúplex) la pérdida de material debida a factores electroquímicos, calculado mediante la ley de Faraday, es muy inferior al volumen total desgastado estimado mediante microscopía confocal. Este hecho indica que la práctica totalidad del volumen desgastado es debida a procesos mecánicos,  $W$  y/o  $S_w$ .

8.- Los ensayos potencioestáticos en la región catódica permitieron estimar el volumen desgastado debido únicamente a factores mecánicos,  $W$ , extrayendo las siguientes conclusiones:

- Para los materiales de referencia, AISI 316 L y CoCrMo, el término que más contribuye al volumen total desgastado durante el proceso de tribocorrosión es la aceleración del desgaste mecánico por efecto de la corrosión,  $S_w$ .



- Mientras que para el acero AISI 316 nitrurado, el recubrimiento de CrN y el tratamiento dúplex el desgaste debido únicamente a factores mecánicos,  $W$ , es el que más contribuye al volumen total desgastado. Este hecho indica que el término sinérgico de aceleración del desgaste mecánico,  $S_w$ , por efecto de la corrosión es prácticamente despreciable.

9.- El ruido electroquímico parece ser la técnica idónea para el estudio de los procesos tribocorrosivos, ya que, permite el estudio de la actividad electroquímica sin perturbar externamente el sistema ni modificar las condiciones del contacto tribológico.

10.- La medida y el análisis del ruido electroquímico proporciona información valiosa sobre los mecanismos de corrosión involucrados en los procesos de tribocorrosión:

- La activación electroquímica de la superficie de desgaste es mayor para el acero inoxidable AISI 316 L y la aleación de CoCrMo que para los diferentes tratamientos de modificación superficial evaluados.
- Para la aleación de CoCrMo y el acero inoxidable AISI 316 L se observa que el mecanismo de degradación se describe mediante un patrón de ruido blanco análogo al descrito en un proceso de corrosión uniforme. Este comportamiento es consecuencia del proceso de abrasión de la película pasiva que deja grandes áreas de metal expuesto al medio agresivo, oxidándose continuamente, y que se ha corroborado mediante la observación de la superficie por SEM.
- Para el acero inoxidable AISI 316 nitrurado y el recubrimiento de CrN, se observa que aunque el área de desgaste está parcialmente triboactivada durante el deslizamiento, se registra un patrón de ruido blanco análogo al descrito en un material pasivo. En estos casos se considera que la superficie permanece en estado pasivo produciéndose únicamente un adelgazamiento del óxido superficial por efecto del deslizamiento. Este hecho es consecuencia del efecto de pulido y de la alta resistencia al fenómeno de abrasión como se observa en las micrografías obtenidas mediante SEM.

- Para el tratamiento dúplex se observa un patrón de ruido dependiente de la frecuencia análogo al descrito en un ataque localizado. Este hecho es debido a un proceso de corrosión localizada asistido mecánicamente como consecuencia de la eliminación abrupta de trozos de material por la elevada rugosidad y que se ha corroborado mediante SEM.

A medida que avanza el ensayo de tribocorrosión se obtiene un patrón de ruido blanco análogo al de un estado pasivo, ya que, la rugosidad superficial disminuye y la eliminación abrupta de material no está favorecida.

11.- El estudio de la influencia de la adición de proteínas al medio en el comportamiento frente a la tribocorrosión del acero inoxidable AISI 316 L reveló:

- El menor coeficiente de fricción en la disolución con proteínas (PBS + BSA) con respecto a la ausencia de las mismas (PBS) indica que éstas confieren propiedades lubricantes a los componentes del par tribológico.
- Sin embargo, el volumen total desgastado del acero inoxidable AISI 316 L en PBS+BSA es mayor que en la disolución de PBS.
- A diferencia de lo observado en la disolución de PBS, en las medidas de ruido electroquímico en PBS+BSA se registraron grandes transitorios de corriente en sentido anódico a menor frecuencia que el ruido de fondo.
- El volumen desgastado debido únicamente a factores mecánicos es mayor en presencia de proteínas, lo que indica que los transitorios de corriente registrados mediante la técnica de ruido electroquímico corresponden a la activación electroquímica de la superficie por un efecto mecánico.

12.- El estudio de la liberación de iones en la disolución de PBS reveló que el recubrimiento de CrN es el que menor tasa de liberación de metales tóxicos presenta, a pesar de poseer el mayor contenido en cromo. Además, en las muestras recubiertas con CrN se elimina completamente la liberación de metales altamente tóxicos como el níquel y el hierro de los aceros inoxidable, y especialmente, el cobalto de las aleaciones de CoCrMo.

