



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Uso de aleaciones de Ti como implantes dentales. Estudio de la tribocorrosión en medios biológicos.

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Carmen López Morales
Director: Ana Eva Jiménez Ballesta
Codirector: Joaquín Arias Pardilla

Cartagena, 5 de septiembre de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

A la directora del proyecto, la Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta, por su gran paciencia y dedicación a lo largo de la realización del trabajo, y por prestarme sus conocimientos siempre que lo he requerido.

Al resto de miembros del departamento de Ingeniería de Materiales, en especial al codirector, el Dr. Joaquín Arias Pardilla, y a María Dolores Avilés por su ayuda a lo largo del proyecto.

A mis compañeros y amigos que me han acompañado durante estos años.

Y finalmente, a mi madre y mi hermana, por ser mi principal apoyo, y a mi padre, por ser siempre mi guía.

ÍNDICE

ÍNDICE	1
ÍNDICE DE TABLAS	5
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE GRÁFICAS	10
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	11
1.1 TRIBOLOGÍA.....	11
1.1.1. Definición.....	11
1.1.2 Relevancia de la Tribología.....	11
1.2 FRICCIÓN.....	12
1.2.1 Definición.....	12
1.3 DESGASTE.....	13
1.3.1 Definición.....	13
1.3.2 Tipos de desgaste.....	13
1.4 CORROSIÓN.....	14
1.4.1 Introducción.....	14
1.4.2 Mecanismo básico de corrosión electroquímica.....	15
1.4.3 Clasificación de los procesos de corrosión.....	16
1.4.4 Potencial de corrosión del sistema.....	17
1.5 TRIBOCORROSIÓN.....	17
1.5.1 Definición.....	17
1.5.2 Introducción.....	18
1.5.3 Métodos de ensayos para evaluar la tribocorrosión en contactos deslizantes.....	19
1.5.3.1 Métodos de ensayo estandarizados.....	19
1.5.3.2 Métodos de desgaste por deslizamiento con control electroquímico.....	19
1.5.4 Protocolos para la realización de ensayos de tribocorrosión.....	21
1.5.4.1 Desgaste a potencial controlado (NORMA ASTM G119).....	21
1.5.4.2 Desgaste a potencial de circuito abierto, E_{ocp}	22
1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	26
1.6.1. Introducción.....	26
1.6.2 Propiedades físico-químicas.....	28
1.6.3 Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes.....	29
1.6.3.1 Introducción.....	29
1.6.3.2 Líquidos Iónicos como lubricantes.....	30
1.6.3.3 Comportamiento Tribológico.....	30
1.6.3.4 Comportamiento Corrosivo.....	30

1.6.4 Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs).....	32
1.7 TITANIO	32
1.7.1 Estructura cristalográfica y propiedades	32
1.7.2 Propiedades del Titanio	34
1.7.2.1 Propiedades físico - químicas	34
1.7.2.2 Propiedades mecánicas del Titanio	34
1.7.2.3 Resistencia a la corrosión del Titanio.	36
1.7.3 Aleaciones comerciales de Titanio.	36
1.7.4 Aplicaciones del Titanio	36
1.7.4.2 Industria aeronáutica y aeroespacial.	36
1.7.4.3 Industria eléctrica.....	37
1.7.4.4 Medicina	38
1.7.4.4.1 Titanio en implantes dentales	38
1.7.4.5 Otras aplicaciones industriales.....	39
1.7.4.6 Arquitectura	39
1.8 ALEACIÓN DE Ti6Al4V	39
1.8.1 Introducción	39
1.8.2 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V	40
1.8.3 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V	40
1.8.4 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V	40
CAPÍTULO II. OBJETIVOS	41
CAPÍTULO III. MATERIALES Y EQUIPOS.....	43
3.1 MATERIALES USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN	43
3.1.1 Probeta de Ti6Al4V	43
3.1.2 Punzón	43
3.1.2.2 Bola de zafiro.....	44
3.1.3 Líquidos iónicos.....	44
3.1.4 Ácido cítrico	45
3.1.5 Disolución saliva.....	46
3.1.6 Resina epoxi.....	46
3.1.7 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl.....	46
3.2 EQUIPOS USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN.....	47
3.2.1 Cortadora MECATOME T-201A	47
3.2.2 Pulidora metalográfica.....	47
3.2.3. Limpado y secado	48
3.2.4 Polímetro.....	48

3.2.5 Rugosímetro.....	49
3.2.6 Balanza Scaltec SPB 53.....	49
3.2.7 Agitador.....	49
3.2.8 Medidor de pH.....	50
3.2.9 Medidor de conductividad.....	50
3.2.10 Baño de ultrasonidos.....	51
3.2.11 Máquina de recubrimiento por centrifugación (spin coating).....	51
3.2.12 Tribómetro.....	53
3.2.13 Multímetro.....	53
3.2.14 Microscopio óptico.....	54
3.2.15 Perfilómetro.....	54
3.2.16 Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	55
CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
4.1 INTRODUCCIÓN.....	57
4.2 PREPARACIÓN DE PROBETAS.....	58
4.2.1 Corte de probetas.....	58
4.2.2 Empastillado.....	58
4.2.3 Soldadura de cable y aislamiento.....	58
4.2.4 Pulido superficial.....	59
4.2.5 Medida de rugosidad.....	59
4.3 PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN.....	61
4.3.1 Realización de disolución de trabajo.....	61
4.3.1.1 Realización de la saliva artificial.....	61
4.3.1.1.1 Mezcla de saliva artificial con líquido iónico.....	61
4.3.1.1.2 Mezcla de saliva artificial con ácido cítrico.....	61
4.3.2 Medición de conductividad y pH.....	61
4.4 ADAPTACIÓN DEL TRIBÓMETRO.....	62
4.5 PREPARACIÓN DEL ENSAYO.....	64
4.5.1 Creación de capa fina.....	66
4.6 REALIZACIÓN DEL ENSAYO.....	66
4.7 ANÁLISIS POSTERIOR.....	67
4.7.1 Análisis del desgaste.....	67
4.7.1.1 Mediante microscopio óptico.....	67
4.7.1.2 Mediante perfilometría óptica.....	68
4.7.1.3 Mediante microscopio electrónico.....	70
4.7.2 Análisis de la fricción.....	70

4.7.3 Análisis de la corrosión.....	70
CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	71
5.1 INTRODUCCIÓN.....	71
5.2 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA	71
5.3 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y ÁCIDO CÍTRICO	76
5.4 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y LÍQUIDO IÓNICO	81
5.4.1 DCi.....	81
5.4.2 DSa	86
5.5 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y CAPA FINA DE LÍQUIDO IÓNICO	91
5.5.1 Capa DCi.....	91
5.5.2 Capa DSa	96
5.6 COMPARACIÓN DE ENSAYOS	102
5.6.1 Comparación de fricción.....	102
5.6.2 Comparación de desgaste.....	103
5.6.3 Comparación de potencial	106
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	109
BIBLIOGRAFÍA	111

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. 1 Estudios de corrosión metálica con LI	31
Tabla 1. 2 Resumen de las propiedades del Titanio	34
Tabla 1. 3 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V.....	40
Tabla 1. 4 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V	40
Tabla 1. 5 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V	40
Tabla 3. 1 Nomenclatura y estructura del DCi	45
Tabla 3. 2 Propiedades del DCi.....	45
Tabla 3. 3 Nomenclatura y estructura del DSa.....	45
Tabla 3. 4 Propiedades del DSa.....	45
Tabla 4. 1 Disoluciones usadas en los distintos grupos de ensayos	58
Tabla 4. 2 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial	59
Tabla 4. 3 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico	59
Tabla 4. 4 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% DCi	60
Tabla 4. 5 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% DSa.....	60
Tabla 4. 6 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi	60
Tabla 4. 7 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y capa fina DSa.....	60
Tabla 4. 8 pH y conductividad medidas en las distintas disoluciones.....	62
Tabla 5. 1 Parámetros comunes a todos los ensayos	71
Tabla 5. 2 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial	71
Tabla 5. 3 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial	72
Tabla 5. 4 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico	76
Tabla 5. 5 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico.....	76
Tabla 5. 6 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% DCi	81
Tabla 5. 7 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% DCi.....	82
Tabla 5. 8 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% DSa	86
Tabla 5. 9 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% DSa.....	86
Tabla 5. 10 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi	91
Tabla 5. 11 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi.....	91
Tabla 5. 12 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y capa fina DSa	96
Tabla 5. 13 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y capa fina DSa.....	97
Tabla 5. 14 Porcentajes de mejora del volumen de desgaste.....	103
Tabla 5. 15 Comparación de huellas de desgaste en probeta de Ti6Al4V en contacto con zafiro.....	104

Tabla 5. 16 Comparación de huellas de desgaste en bolas de zafiro en contacto con
Ti6Al4V.....105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Pérdidas anuales por fricción y desgaste.....	12
Figura 1. 2 Dibujo esquemático del dispositivo pin-on-disk [5]	14
Figura 1. 3 Representación esquemática de la Pila Daniell.....	15
Figura 1. 4 Representación esquemática de una pila local de corrosión en medio neutro	16
Figura 1. 5 Vista superior de (a) bidireccional y (b) desgaste para configuración deslizando unidireccional	19
Figura 1. 6 fotografías de (a) un instrumento de tribocorrosión y (b) una célula de tribocorrosión	20
Figura 1. 7 Célula tribo-electroquímica para el ensayo deslizando bidireccional	21
Figura 1. 8 Desgaste con potencial controlado.....	22
Figura 1. 9 Desgaste bajo condiciones de potencial libre: (a) vista frontal que incluye un potenciostato para medir Eocp con respecto a un electrodo de referencia (RE) y (b) vista superior	23
Figura 1. 10 Evolución de Eocp durante el desgaste de los revestimientos 301 y 316L SS, CrSiN y DLC.....	24
Figura 1. 11 Acoplamiento galvánico con electrodo auxiliar durante el desgaste en Eocp ..	25
Figura 1. 12 Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros LI estables con la humedad	28
Figura 1. 13 Estructura Cristalina Alfa.....	33
Figura 1. 14 Estructura Cristalina Beta	33
Figura 1. 15 Titanio tal y como se puede encontrar en la naturaleza	34
Figura 1. 16 Modificación de la resistencia a la tracción en función del porcentaje de algunos elementos químicos.....	35
Figura 1. 17 Aplicación del Titanio en la industria aeronáutica.....	37
Figura 1. 18 Utilización del Titanio en la industria aeroespacial	37
Figura 3. 1 Probeta de Ti6Al4V aislada con resina epoxi	43
Figura 3. 2 Punzón de acero inoxidable	43
Figura 3. 3 Esquema de casquillo aislante.....	44
Figura 3. 4 Punzón con bola sobre probeta	44
Figura 3. 5 Estructura química del ácido cítrico.....	46
Figura 3. 6 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl	46
Figura 3. 7 Cortadora MECATOME T-201A	47
Figura 3. 8 Pulidora metalográfica	48
Figura 3. 9 Pistola de aire comprimido	48
Figura 3. 10 Polímetro.....	48
Figura 3. 11 Rugosímetro	49
Figura 3. 12 Balanza Scaltec SPB 53	49
Figura 3. 13 Agitador Agimatic-ED.....	50
Figura 3. 14 pHmetro ETI 8000	50
Figura 3. 15 Medidor de conductividad cond600.....	51
Figura 3. 16 Baño ultrasonidos P Selecta.....	51
Figura 3. 17 Spin coating	52
Figura 3. 18 Tribómetro Microtest	53
Figura 3. 19 Punzón sobre disco.....	53

Figura 3. 20 Multímetro Keithley.....	53
Figura 3. 21 Microscopio óptico Leica.....	54
Figura 3. 22 Perfilómetro Taylor Hobson Talysurf CLI 500	55
Figura 3. 23 Microscopio electrónico de barrido	55
Figura 4. 1 Esquema del orden de los procesos seguidos.....	57
Figura 4. 2 Superficie inferior de la probeta aislada	59
Figura 4. 3 Tribómetro de microtest con configuración de punzón sobre disco	62
Figura 4. 4 Parte interior del recipiente de ensayos.....	63
Figura 4. 5 Parte superior del recipiente de ensayos	63
Figura 4. 6 Recipiente de ensayos	63
Figura 4. 7 Conexión del multímetro al tribómetro.....	64
Figura 4. 8 Detalle del acoplamiento del vaso al tribómetro, las conexiones, y la disposición de los electrodos y la sonda de temperatura	65
Figura 4. 9 Distintas vistas del montaje del vaso del tribómetro.....	65
Figura 4. 10 Probeta con capa fina de líquido iónico	66
Figura 4. 11 Ejemplo de medida de distancia.....	68
Figura 4. 12 Ejemplo de medida de volumen agujero-pico.....	69
Figura 5. 1 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial	73
Figura 5. 2 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial	73
Figura 5. 3 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial.....	74
Figura 5. 4 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial	74
Figura 5. 5 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial	75
Figura 5. 6 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial.....	75
Figura 5. 7 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico	79
Figura 5. 8 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico	79
Figura 5. 9 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% ácido cítrico	79
Figura 5. 10 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% ácido cítrico....	80
Figura 5. 11 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% ácido cítrico.....	80
Figura 5. 12 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% ácido cítrico	81
Figura 5. 13 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DCi	83
Figura 5. 14 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DCi	84
Figura 5. 15 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% DCi.....	84
Figura 5. 16 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% DCi	84
Figura 5. 17 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% DCi	85
Figura 5. 18 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% DCi	85
Figura 5. 19 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DSa	88
Figura 5. 20 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DSa	89
Figura 5. 21 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% DSa.....	89
Figura 5. 22 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% DSa.....	89

Figura 5. 23 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% DSa.....	90
Figura 5. 24 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% DSa	90
Figura 5. 25 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi.....	94
Figura 5. 26 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi	94
Figura 5. 27 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y capa fina DCi.....	94
Figura 5. 28 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y capa fina DCi.....	95
Figura 5. 29 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y capa fina DCi.....	95
Figura 5. 30 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y capa fina DCi	96
Figura 5. 31 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa.....	99
Figura 5. 32 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa	99
Figura 5. 33 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y capa fina DSa	99
Figura 5. 34 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y capa fina DSa.....	100
Figura 5. 35 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y capa fina DSa.....	100
Figura 5. 36 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y capa fina DSa.....	101

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 5. 1 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial	72
Gráfica 5. 2 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico	77
Gráfica 5. 3 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% ácido cítrico.....	78
Gráfica 5. 4 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% DCi	82
Gráfica 5. 5 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% DCi	83
Gráfica 5. 6 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% DSa	87
Gráfica 5. 7 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% DSa.....	88
Gráfica 5. 8 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi	92
Gráfica 5. 9 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial con 1% DCi y saliva artificial con capa fina DCi.....	93
Gráfica 5. 10 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa	97
Gráfica 5. 11 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial con 1% DSa y saliva artificial con capa fina DSa	98
Gráfica 5. 12 Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro.....	102
Gráfica 5. 13 Comparación del volumen de desgaste medio en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro	103
Gráfica 5. 14 Potencial frente a tiempo de todos los grupos de ensayos.....	106
Gráfica 5. 15 Comparación del valor medio del potencial y el pH en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro	107

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1 TRIBOLOGÍA

1.1.1. Definición

La tribología (del griego tribos, "frotar o rozar") es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento. El concepto fue usado por primera vez en el informe Jost [1] elaborado por el Ministerio de Educación y Ciencia de Gran Bretaña en 1966, por lo que esta fecha se reconoce como la del nacimiento de la tribología como una nueva disciplina científica.

Es destacable el carácter multidisciplinar de esta ciencia, ya que requiere conocimientos de física, química, ciencia de materiales, metalurgia y economía entre otras disciplinas para su desarrollo.

La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos:

- 1 – La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
- 2 – El desgaste como efecto natural de la fricción.
- 3 – La lubricación como un medio para evitar el desgaste.

Las tareas del especialista en esta ciencia son las de reducir la fricción y el desgaste para conservar la energía, lograr movimientos más rápidos y precisos e incrementar la productividad mejorando el mantenimiento. Por tanto, el fin de la tribología será en gran medida lograr la prolongación de la vida útil de los equipos y componentes mecánicos mediante el control y la reducción de dicho desgaste, lo que dota a esta ciencia de un gran potencial para economizar recursos financieros, materias primas y materiales energéticos.

1.1.2 Relevancia de la Tribología

Numerosos estudios han demostrado la importancia de las soluciones aportadas por la tribología. Por ejemplo, en los automóviles existen más de 2000 contactos tribológicos, por lo que se estima que las mejoras tribológicas podrían suponer un ahorro de energía del 18,6%.

Según Jost [2] en el informe anteriormente mencionado apuntaba a que el Reino Unido podría ahorrar aproximadamente 500 millones de libras anuales, y los Estados Unidos llegarían a ahorrar hasta 16 billones de dólares al año utilizando mejores prácticas tribológicas.

Varios expertos consideran que, en 1978, en Estados Unidos, sólo por el efecto de la fricción y el desgaste se gastó en energía una cantidad equivalente a la necesaria para mantener la ciudad de Nueva York durante un año. Estas pérdidas alcanzaron un valor de 20 millones de dólares, considerando el precio de un barril de petróleo en 30 dólares. En la industria de la construcción de maquinaria se estima que, entre el desgaste y la fatiga se produce el 95% de las causas de fallo en servicio de los elementos de máquina. En Estados Unidos las pérdidas debidas a problemas tribológicos tienen su fuente principal en la industria

y en el sector de la producción de energía. Así lo señaló el informe que en 1980 elaboró el Ministerio de Energía de Estados Unidos.

En el sector industrial en concreto, se estudiaron seis ramas del sector (minera, agrícola, petroquímica, del papel, la celulosa y la alimentaria), en las que se producían las mayores pérdidas energéticas por concepto de la tribología. Las pérdidas se debían tanto a problemas de fricción como de desgaste. Dicha proporción se muestra en la Figura 1.1 [3].

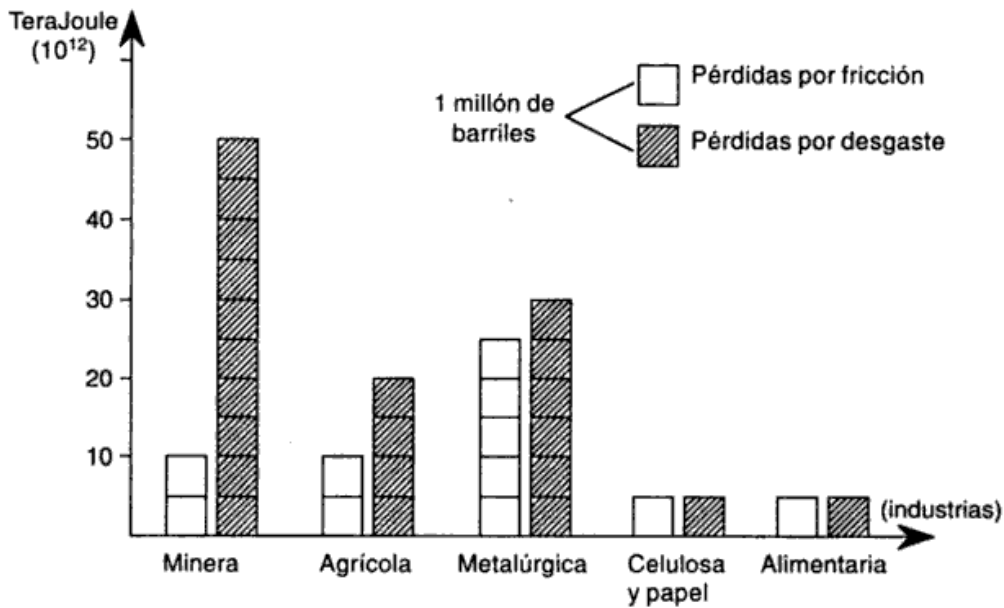


Figura 1. 1 Pérdidas anuales por fricción y desgaste

1.2 FRICCIÓN

1.2.1 Definición

Fricción es la resistencia al movimiento que existe cuando un objeto sólido se mueve tangencialmente con respecto a la superficie de otro sólido con el que está en movimiento. Por este motivo la fricción no es una propiedad del material, sino que es una respuesta del sistema.

La fricción se expresa en términos relativos de fuerza, como el coeficiente entre la fuerza de fricción y la carga nominal a las superficies de contacto y se representa por μ , que es el coeficiente de rozamiento.

1.3 DESGASTE

1.3.1 Definición

El desgaste es el daño de la superficie o eliminación de material de una o ambas superficies sólidas en movimiento relativo, ya sea por deslizamiento, rodamiento o impacto [4]. Durante este movimiento relativo, primero, el material en la superficie de contacto es desplazado por lo que las propiedades del sólido, al menos en o cerca de la superficie, se alteran, pero muy poco o nada del material se pierde. Posteriormente, el material puede ser removido de la superficie resultando en la transferencia a la otra superficie, o bien, puede perderse como una partícula del desgaste. Al igual que la fricción, el desgaste no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

Los análisis de los sistemas han demostrado que el 75% de los fallos mecánicos se deben al desgaste de las superficies en rozamiento. Se deduce fácilmente que para aumentar la vida útil de un equipo se debe disminuir el desgaste al mínimo posible.

Excesivos desgastes causan grandes pérdidas anualmente debido a:

- Paradas de producción no planificadas.
- Reemplazos repetitivos de partes costosas.
- Costos elevados por mantenimiento no-planificados.
- Pérdidas de eficiencia de producción.
- Pérdidas de ventas por bajos rendimientos de los productos.

1.3.2 Tipos de desgaste

Hay cuatro formas de desgaste principales [5]: abrasivo, adhesivo, corrosivo y fatiga superficial, que pasamos a describir.

El desgaste por abrasión, que es el más común en la industria, se define como la acción de corte de un material duro y agudo a través de la superficie de un material más suave. Tiende a formar ralladuras profundas cuando las partículas duras penetran en la superficie, ocasionando deformación plástica y/o arrancando virutas.

El desgaste adhesivo, también llamado desgaste por fricción o deslizante, es una forma de deterioro que se presenta entre dos superficies en contacto deslizante. Este desgaste es el segundo más común en la industria y ocurre cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre la otra bajo presión. El aspecto de la superficie desgastada será de ralladuras irregulares y superficiales.

El desgaste corrosivo ocurre como una combinación de desgaste (abrasiva o adhesiva) y de un ambiente corrosivo. El índice de pérdida material puede ser muy alto debido a que los productos sueltos o flojos de la corrosión se desprenden fácilmente por el desgaste y se revela continuamente el metal fresco, que de forma alternada puede volverse a corroer rápidamente.

El desgaste por fatiga superficial se observa durante el deslizamiento repetido o rodamiento sobre una pista. Las partículas suspendidas entre dos superficies sometidas a una

carga cíclica pueden causar fracturas superficiales que, eventualmente debido a la carga repetida conllevan a la destrucción de la superficie.

Se estima que el desgaste en la industria se debe en un 50% a la abrasión, en un 15% a la adhesión y el porcentaje restante se divide entre los demás tipos. En muchos procesos pueden coexistir dos o más tipos de estos desgastes, además, en algunos de estos desgastes se han observado dos regímenes denominados desgaste suave y desgaste severo [6].

Para conocer los parámetros tribológicos se realizan pruebas en equipos que permiten reproducir determinadas situaciones de desgaste bajo cargas, condiciones de lubricación, humedad y temperatura distintas. Mediante dispositivos como el de punzón sobre disco o *pin-on-disk*, donde una punta o una bola ejerce una carga fija sobre una probeta circular giratoria tal y como se observa en el dibujo esquematizado de la Figura 1.2, es posible monitorizar la fuerza de fricción en tiempo real y evaluar el desgaste producido al cabo de un cierto número de ciclos. Este tipo de ensayo se ajusta para cada tipo de superficie y de tratamiento si se quiere que la información obtenida tenga relación con el comportamiento real de las superficies tratadas [7].

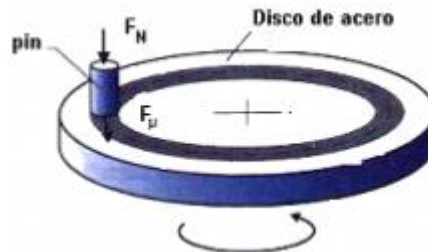


Figura 1. 2 Dibujo esquemático del dispositivo *pin-on-disk* [5]

1.4 CORROSIÓN

1.4.1 Introducción

La importancia de la corrosión dentro de la Ingeniería de Materiales moderna surge a partir de la sustitución parcial de los materiales utilizados típicamente por el hombre en sus albores (oro, plata, cobre) por unos nuevos que son menos nobles. [8]

Fueron varios los hechos que generaron especial interés en este fenómeno que, hasta entrado el siglo XIX, se había observado, pero no se había estudiado por no presentar significativas limitaciones a la hora de construir o conformar piezas. En 1822 se fletó el primer barco construido íntegramente de acero. El contacto de este material con un medio especialmente agresivo como es el agua del mar permitió comprender que la corrosión gradual del acero tenía mucha más importancia de lo previsto. En efecto, el hierro puede perderse en cantidades considerables a una velocidad alarmante en determinadas condiciones.

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica resultante de la reacción de un material con el medio que lo rodea, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La Federación Europea de Corrosión distingue, en términos generales, entre corrosión con oxidación del metal y formación de cationes metálicos y la disolución de un metal en otros materiales o sales fundidas. Aunque no quepa dentro de esta definición, como hemos

comentado antes, en ciertas formas de corrosión, al fenómeno electroquímico se le superpone uno mecánico. Podríamos citar como ejemplos la corrosión por cavitación, por fatiga o por erosión.

La corrosión no sólo es un problema técnico propiamente dicho, sino que además tiene otras consecuencias como pérdida de productividad, accidentes de personas por fallo en servicio de piezas, pérdidas por sobredimensionado o pérdidas por contaminación de productos. Podemos decir que entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de materiales.

1.4.2 Mecanismo básico de corrosión electroquímica

Como ya hemos dicho, la corrosión electroquímica se debe a las reacciones de transferencia de carga en la interfase de un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea. Es fácil entenderlo si lo comparamos con el funcionamiento de una pila en cortocircuito.

Supongamos que construimos en el laboratorio la clásica Pila Daniell: dos barras de Zn y Cu respectivamente sumergidas en una disolución de SO_4^{2-} y unidos por un puente salino, tal y como se indica en la figura 1.3.

Es fundamental que este electrolito contenga iones Cu^{2+} y Zn^{2+} , cuyo soporte serán los aniones sulfato. La situación de ambos metales sumergidos en líquidos con gran carga iónica, hace que se produzcan reacciones de transferencia de electrones. En concreto se producirá aquella que esté más favorecida termodinámicamente. En este caso, el potencial de reducción del Zn es negativo respecto al del Cu, con lo que será la reacción de oxidación del Zn la que se producirá, y se dice que actúa como ánodo, disolviéndose en el electrolito. Por lo tanto, el Cu se reduce (actúa como cátodo) y se deposita en el electrodo. Esta es la explicación de que el Zn emita electrones para poder oxidarse y el Cu los absorba para reducirse. El puente salino cierra el circuito eléctrico que se forma.

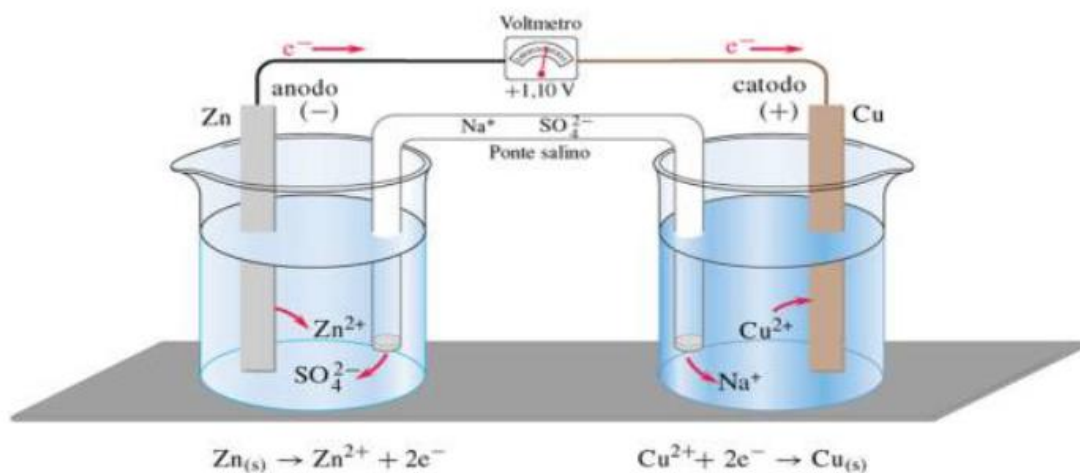


Figura 1. 3 Representación esquemática de la Pila Daniell

El siguiente paso para acercarnos al fenómeno de la corrosión es eliminar el puente salino y sumergir ambos electrodos en el mismo recipiente, separándolos por una membrana semipermeable que sólo deja pasar los electrones. En este caso, el experimento sigue dando buenos resultados.

Ahora supongamos que se sumerge en un electrolito una pieza que ha sido fabricada con tiras de Cu y Zn alternadamente. La consecuencia de esto es que se producen las reacciones que hasta ahora han ocurrido: en las tiras de cobre se depositará el Cu y en las tiras del Zn se producirá la deselectronización.

El caso de corrosión es bastante cercano a esta última situación. Si tenemos una barra de Zn con inclusiones de Cu, o una zona en la que se haya segregado parte del mismo, el mecanismo que se produce es el mismo.

En otras palabras, el Zn se corroe por efecto de su contacto con otro material cuyo potencial de reducción es mayor. El fenómeno al que nos referimos es denominado pila local de corrosión, y se muestra esquematizado en la figura 1.4.

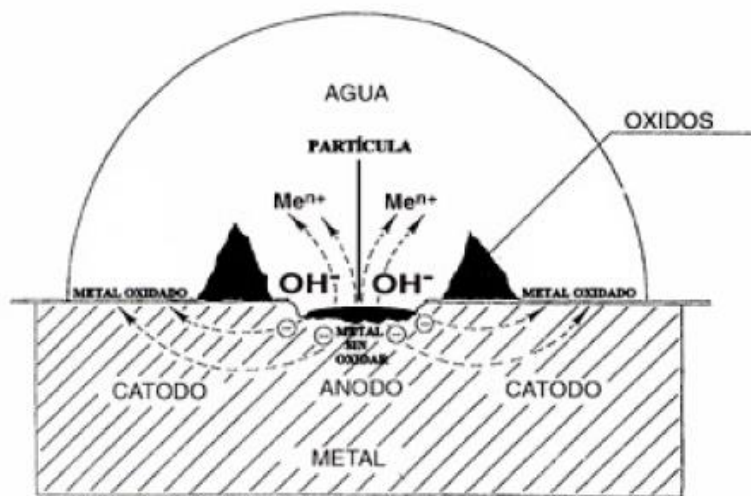


Figura 1. 4 Representación esquemática de una pila local de corrosión en medio neutro

En realidad, para que se produzca la oxidación del metal, no es necesario estrictamente que el cátodo esté contenido en él en forma de impureza, sino que hay otra serie de reacciones que pueden actuar catódicamente, en general, las que presenten un potencial electroquímico de reducción más positivo que el correspondiente para la reacción de disolución del metal. En medios ácidos, esta reacción catódica puede ser la reducción de iones H_3O^+ en H_2O , y en medios neutros o alcalinos, la reducción del agua en iones hidróxido.

1.4.3 Clasificación de los procesos de corrosión

Existen diversos criterios para clasificar los procesos de corrosión, pero la que nos permite tener una visión más global, es la clasificación según la morfología del ataque, la cual se resume a continuación:

- Corrosión uniforme, homogénea o generalizada:

El ataque a la superficie se produce de forma homogénea, y por lo tanto la penetración del defecto en la pieza es aproximadamente constante en todos los puntos.

- Corrosión selectiva:

Se presenta en ciertas fases de un compuesto metálico, y viene justificada por el hecho de que cada material tiene un comportamiento frente a la corrosión diferente.

- Corrosión por picaduras:

El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar los 1 o 2 mm² por picadura, y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan a gran velocidad.

- Corrosión por hendiduras.

Se presenta en zonas en las que, por su forma o naturaleza, están mal aireadas, como pueden ser solapes, uniones, intersticios, zonas roscadas y similares. Se debe a la formación de pilas de aire diferencial.

- Corrosión intergranular:

Se trata de un fenómeno de corrosión que se produce en los bordes de grano de un metal, perdiéndose así coherencia entre los granos. Como consecuencia, se reducen las características mecánicas del material.

- Corrosión bajo tensiones:

Se da sobre todo en aleaciones, cuando ésta se ve sometida a tensiones en un medio circundante muy agresivo. Esto deriva en la formación de grietas que bien pueden atravesar el grano (transgranular) o bien propagarse siguiendo las trayectorias de los bordes de grano (intergranular).

1.4.4 Potencial de corrosión del sistema

Al potencial de un metal que se corroe libremente, sin imponer ningún tipo de señal externa, es lo que llamamos potencial de corrosión del sistema (E_{corr}). Este valor está relacionado con los procesos de formación y ruptura de películas pasivas de un metal. Una evolución del potencial libre hacia valores más positivos en el tiempo indica la formación de una capa pasiva protectora.

1.5 TRIBOCORROSIÓN

1.5.1 Definición

Tribocorrosión es un término utilizado para referirse a la degradación de un material como resultante de una combinación de procesos tribológicos y de corrosión. Para comprender mejor la interacción entre desgaste y corrosión, y desarrollar materiales altamente resistentes a este fenómeno, es necesario desarrollar nuevos instrumentos experimentales y protocolos de prueba. Existen dos tendencias a la hora de realizar los ensayos de tribocorrosión:

- Realizar ensayos con un potencial impuesto.

- Llevar a cabo los ensayos en condiciones de potencial libre.

Los distintos autores [9] discuten las ventajas e inconvenientes de realizar los ensayos con un potencial impuesto en contraposición a la realización de estos ensayos bajo condiciones de potencial libre. Como diferencia principal podríamos destacar que la técnica del potencial impuesto crea condiciones artificiales de oxidación y proporciona más datos cuantitativos sobre la sinergia entre desgaste y corrosión, mientras que la técnica de potencial libre reproduce en mayor medida las condiciones de campo con menos datos cuantitativos.

1.5.2 Introducción

El desgaste y la corrosión de materiales y componentes utilizados en diferentes sectores de la industria conducen a una disminución significativa del rendimiento, la eficiencia, consumo de energía, seguridad y vida útil de los sistemas de ingeniería. En respuesta a estos problemas, actualmente estamos presenciando el desarrollo de diferentes métodos de ingeniería que mejoran la durabilidad y el rendimiento de los productos industriales, previenen el desgaste, la erosión y la corrosión, y proporcionan protección medioambiental. Paralelamente, se han desarrollado varias técnicas de caracterización estandarizada para evaluar el comportamiento tribológico y de corrosión de los materiales. Entre otras podemos citar los estándares para la realización de ensayos *pin-on-disk* (ASTM G99) [10], bola sobre plano (ASTM G133) [11], abrasión (ASTM G65) [12], erosión (ASTM G76) [13], spray salino (ASTM B117) [14] y pruebas electroquímica (Normas ASTM G3, G5, G59 y G102) [15-18]. No obstante, el mayor progreso en este campo depende de la comprensión de los efectos superficiales y de interfase, especialmente en el caso de tribocorrosión cuando la degradación de los materiales resulta de la combinación de procesos tribológicos y de corrosión. En tales situaciones, debido a los efectos de la sinergia, la tasa de desgaste o degradación, ya sea expresada en pérdida del rendimiento del componente o como pérdida de material, es muy a menudo superior a la suma de las tasas de corrosión y desgaste actuando por separado [19-25].

Los procesos de tribocorrosión se pueden observar en muchos sectores industriales como la minería y el procesamiento de minerales, industria *offshore*, procesamiento de alimentos y biomateriales, aeroespacial, industrias nucleares, químicas y petroquímicas.

No fue hasta 2004 que se desarrolló la primera norma estandarizada *ASTM G119 para Determinación de la Sinergia entre el Desgaste y la Corrosión* [26], en la que se presenta un método para desacoplar las funciones de desgaste y corrosión e investigar la sinergia entre ellos. Este método ha sido desde entonces objeto de críticas de varios autores [27, 28] que apuestan por otro enfoque experimental menos invasivo para evaluar el comportamiento de la tribocorrosión de los materiales pasivables. Ambos enfoques, sin embargo, se basan en la combinación de procesos electroquímicos y se puede realizar utilizando el mismo aparato experimental. Mientras la norma ASTM G119 implica desgaste bajo polarizaciones anódica y catódica para investigar la interacción entre desgaste y corrosión, el segundo enfoque implica prueba de desgaste en el potencial de circuito abierto (E_{ocp}).

1.5.3 Métodos de ensayos para evaluar la tribocorrosión en contactos deslizantes

1.5.3.1 Métodos de ensayo estandarizados

La mayoría de ensayos de desgaste deslizantes implican un par de materiales en contacto y en movimiento relativo. En general, las variables de entrada son la carga normal (P), la distancia de deslizamiento (L) y la velocidad de deslizamiento (v), y las variables de salida son el coeficiente de fricción (μ) y el coeficiente de desgaste, K (mm^3 / Nm). Distinguimos dos tipos de configuración para el desgaste por deslizamiento: un contacto de movimiento bidireccional lineal y un movimiento circular, unidireccional como se muestra en la Figura 1.5. Dependiendo de la configuración, se aplica un contacto deslizante uni- o bidireccional. Teniendo en cuenta que el movimiento lineal se puede hacer unidireccional aplicando la carga de fricción en una vuelta; de forma similar, el movimiento circular se puede hacer bidireccional conmutando el sentido de rotación (sentido horario y anti horario) de cada ciclo.

El ensayo de *pin-on-disk* es una prueba estandarizada (ASTM G99) para la configuración unidireccional circular. El equipo de ensayo o tribómetro consiste en un disco giratorio del material en contacto con un punzón o esfera en estado estacionario. La configuración de bola sobre plano es una prueba estandarizada (ASTM G133) para la configuración lineal unidireccional. El equipo suele consistir en una muestra plana montada horizontalmente y que de forma alternativa se desliza contra una muestra superior estacionaria en forma de bola.

Tanto la carga de ensayo, como la distancia y velocidad de deslizamiento (en ambas configuraciones, circular o lineal) se determina en función de la severidad de la solicitud o de la finalidad de la prueba.

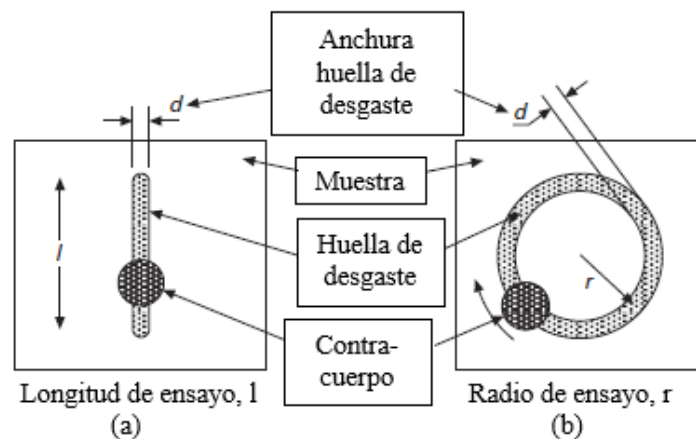


Figura 1. 5 Vista superior de (a) bidireccional y (b) desgaste para configuración deslizante unidireccional

1.5.3.2 Métodos de desgaste por deslizamiento con control electroquímico

Para estudiar el comportamiento de la tribocorrosión de los materiales en contacto deslizante, se debe usar un sistema de tribocorrosión donde el material esté expuesto a procesos tribológicos y de corrosión. Una foto de un instrumento típico incluyendo una célula tribo-electroquímica se muestra en la Figura 1.6. Los puntos clave a la hora de diseñar un instrumento de tribocorrosión para la configuración de deslizamiento son los siguientes:

- El contacto deslizante debe estar completamente sumergido en el electrolito de prueba. Por razones de seguridad, es conveniente que la muestra de ensayo se mantenga estática, con la bola/punzón de deslizamiento en la parte superior de la misma, ya que sería difícil prevenir que se derrame cuando la celda se está moviendo.

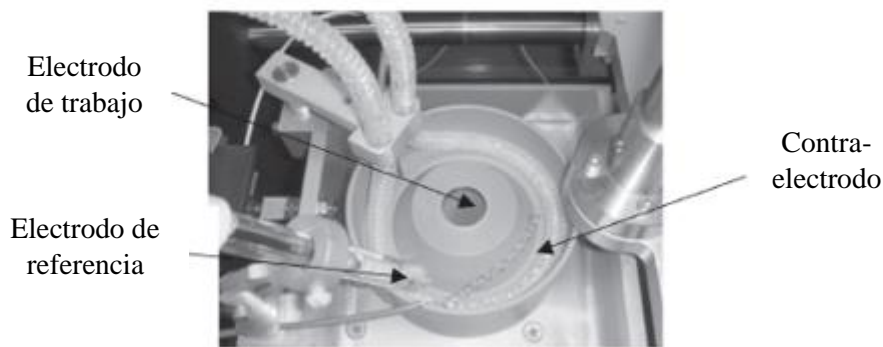
- La muestra debe conectarse eléctricamente a un potenciostato y sirve como electrodo de trabajo. Para ello, se debe diseñar una celda especial que incluya un electrodo de referencia y contra-electrodos, permitiendo al usuario controlar los parámetros electroquímicos de la muestra mientras realiza ensayos de desgaste por deslizamiento. La Figura 1.6 muestra una célula tribo-electroquímica para configuración unidireccional circular, mientras que la Figura 1.7 muestra una célula para configuración deslizante bidireccional diseñada por la empresa Tricomat.

- Se utilizan materiales cerámicos no conductores (por ejemplo, alúmina o circonita) en general para el contra-cuerpo (bola o punzón). Esto previene el acoplamiento galvánico entre la muestra y el contrapeso.

- El soporte de la bola también debe estar hecho de material no conductor para evitar la conexión eléctrica entre el electrolito y el aparato. Si el soporte de la bola es metálico para la aplicación de cargas altas, éste debe estar aislado en algún punto del resto del equipo.



(a)



(b)

Figura 1. 6 fotografías de (a) un instrumento de tribocorrosión y (b) una célula de tribocorrosión

1.5.4 Protocolos para la realización de ensayos de tribocorrosión

Las técnicas electroquímicas tales como la potenciodinámica, la potenciostática y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se han utilizado extensamente para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales. De forma más reciente, estas técnicas electroquímicas se han incorporado a los experimentos de tribocorrosión para evaluar las interacciones entre corrosión y desgaste. Como se ha comentado anteriormente, se han usado dos enfoques en términos de combinación de técnicas electroquímicas con pruebas tribológicas; el primero que implica desgaste deslizante bajo potencial controlado con corriente externa y el segundo con desgaste deslizante bajo E_{ocp} . A continuación, describimos estos dos enfoques, realizando un especial énfasis en la aplicabilidad y limitación de cada método.

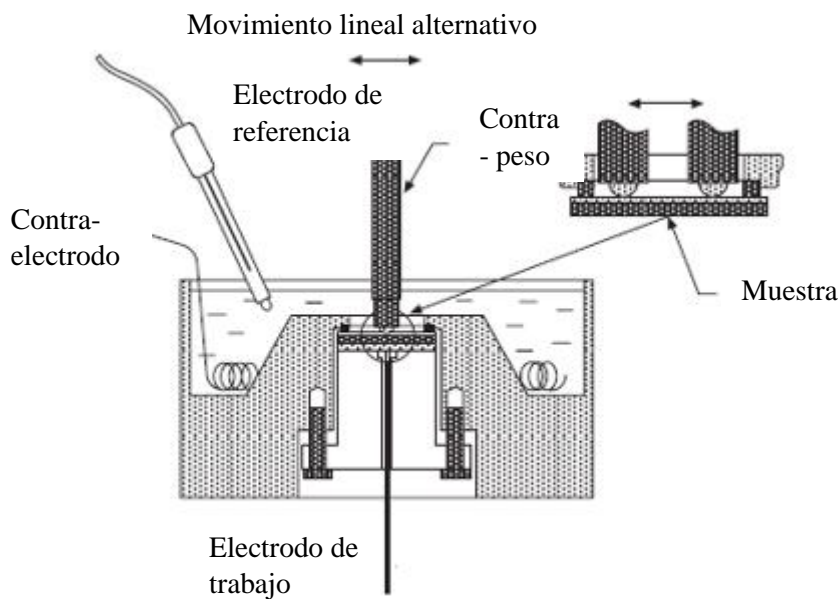


Figura 1. 7 Célula tribo-electroquímica para el ensayo deslizante bidireccional

1.5.4.1 Desgaste a potencial controlado (NORMA ASTM G119)

En esta prueba, un potencial seleccionado, E , se aplica a la muestra en una celda electroquímica de tres electrodos (Ver Figura 1.7) durante la realización de los ensayos de desgaste. La corriente se mide antes, durante y después de la prueba de desgaste para seguir *in situ* la evolución de las reacciones electroquímicas (Figura 1.8).

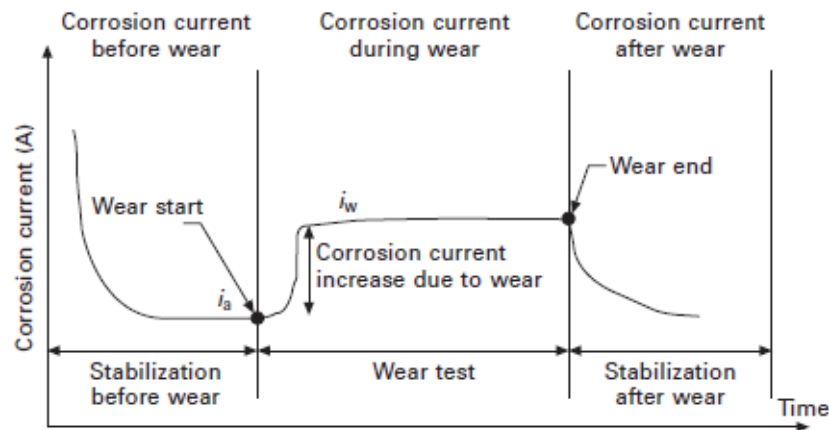


Figura 1. 8 Desgaste con potencial controlado

Ventajas y limitaciones del método de desgaste a potencial controlado (norma ASTM G119)

La ventaja de esta técnica es el hecho de que es un método cuantitativo. El efecto del desgaste sobre la corrosión se puede encontrar midiendo simplemente la corriente anódica antes y durante el desgaste. Sin embargo, para determinar el efecto de la corrosión en el desgaste, utiliza una referencia externa como es el desgaste en potencial catódico que puede inducir el riesgo de fragilización por hidrógeno. Además, un estudio reciente de Espallargas y Mischler [32] demostró que la oxidación de las aleaciones de Ni-Cr en ácido nítrico pueden tener lugar incluso bajo polarización catódica, demostrando la importancia de evaluar la aplicabilidad de dicho procedimiento para el sistema electroquímico investigado.

1.5.4.2 Desgaste a potencial de circuito abierto, E_{ocp}

Antecedentes teóricos

E_{ocp} es el potencial en el que se producen reacciones anódicas y catódicas en una muestra electroquímica / sistema electrolítico. Por lo tanto, es el potencial espontáneo establecido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Este parámetro no proporciona información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas; sin embargo, indica si un material es activo o noble en un determinado electrolito: un bajo valor E_{ocp} indica que el material es susceptible a disolución activa, mientras que un alto valor E_{ocp} es indicativo de que el material se encuentra en estado pasivo. Esto no significa, como se cree comúnmente, que los sistemas bajo condiciones de E_{ocp} tienen menor actividad electroquímica.

La filosofía de ensayo en estas condiciones consiste en aplicar un desgaste deslizante sobre un material sumergido en un electrolito seleccionado sin imponer potenciales anódicos o catódicos, en un intento de reproducir exactamente la condición de servicio. Existen diversos métodos para obtener datos acerca del comportamiento tribocorrosivo, en función de la información registrada en condiciones E_{ocp} que permiten evaluar la interacción entre desgaste y corrosión:

- Monitorización de la evolución del E_{ocp} .

- Medida con acoplamiento galvánico.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Monitorización de E_{ocp}

Este es el método más sencillo, pero no puede proporcionar información cuantitativa sobre la interacción entre desgaste y corrosión. Consiste en registrar la evolución del E_{ocp} antes, durante y después del deslizamiento. Se requiere un período de estabilización (generalmente una hora) antes de comenzar el desgaste. Durante el desgaste, la superficie no es homogénea, ya que hay acoplamiento galvánico entre el área desgastada, A_w (dentro de la pista de desgaste) y la zona no gastada, $A_o - A_w$ (fuera de la huella de desgaste) como se muestra en la Figura 1.9 y, por lo tanto, se establece una condición de potencial de electrodo mixto. Después del desgaste, la evolución de E_{ocp} indica la capacidad del material de recuperarse después de una carga tribológica.

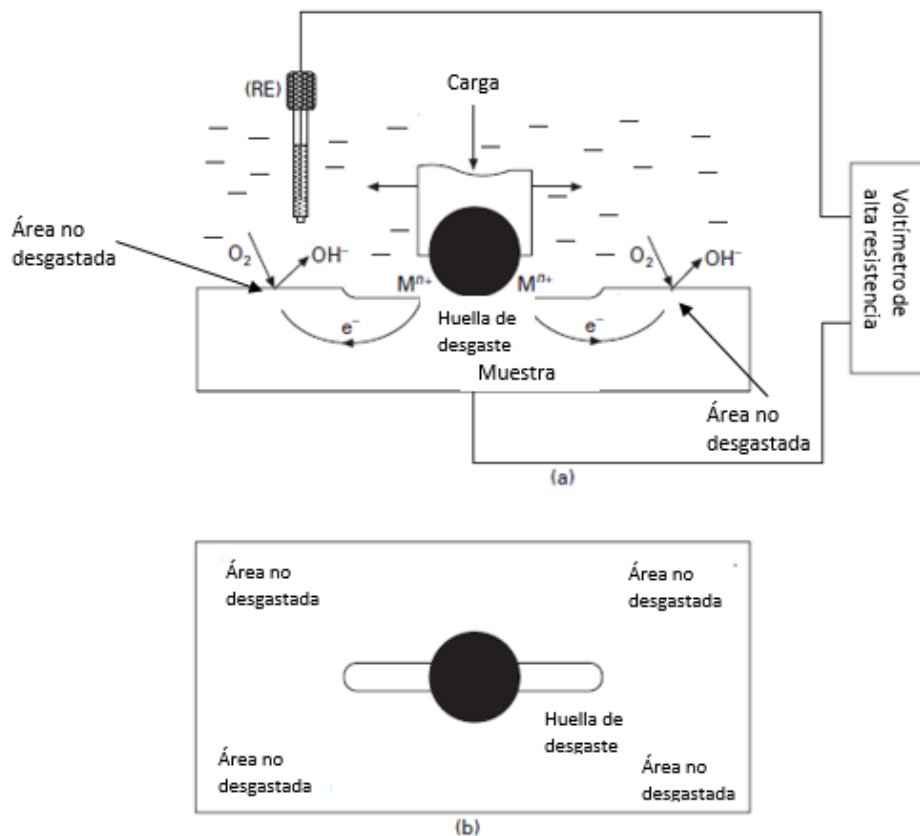


Figura 1. 9 Desgaste bajo condiciones de potencial libre: (a) vista frontal que incluye un potenciostato para medir E_{ocp} con respecto a un electrodo de referencia (RE) y (b) vista superior

Para metales pasivos, tales como aceros inoxidable y aleaciones de Titanio, se observa comúnmente una caída repentina en E_{ocp} en el inicio del frotamiento [21, 29-36], atribuida a la destrucción de la fina capa pasiva, en la huella de desgaste, y la exposición de la nueva superficie metálica al electrolito.

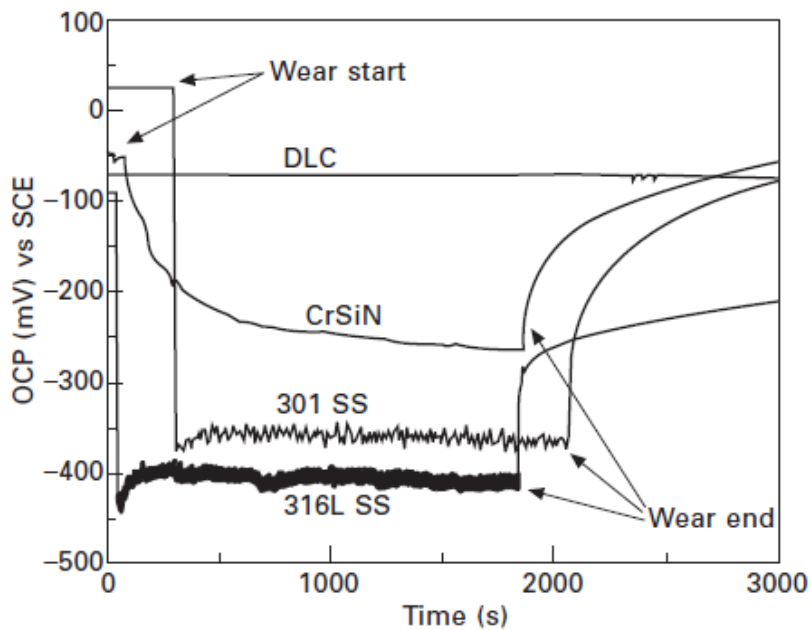
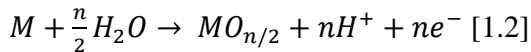
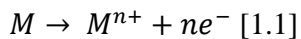


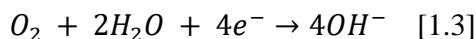
Figura 1. 10 Evolución de E_{ocp} durante el desgaste de los revestimientos 301 y 316L SS, CrSiN y DLC

El metal en la huella de desgaste experimenta reacciones de oxidación que forman iones solubles y / o productos sólidos como indican las siguientes reacciones [37]:

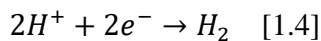


Donde M se refiere a los materiales metálicos. Los electrones generados deben ser consumidos por una reacción catódica para que las reacciones de oxidación prosigan. Las principales reacciones catódicas de apoyo en soluciones acuosas son:

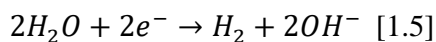
- En disoluciones aireadas:



- En disoluciones no aireadas ácidas, pH <7:



- En disoluciones no aireadas neutras o básicas, pH ≥ 7:



El valor de E_{ocp} durante el deslizamiento depende de: (1) los potenciales intrínsecos de corrosión de la superficie desgastada y no desgastada y (2) la cinética de las reacciones involucradas y (3) la relación de áreas anódicas (desgastadas) y catódicas, r. En el caso en el que toda la zona expuesta está sometida a desgaste, r tiende a la unidad y E_{ocp} tiende al potencial del metal en contacto con su ion E_{M/M+}. Para r = 0, es decir, en ausencia de desgaste, el potencial es el medido antes del desgaste (después de la estabilización). Por lo tanto, los valores de E_{ocp} de materiales pasivos durante el desgaste varían entre un alto valor de E_{ocp} antes del desgaste y un valor bajo del E_{M/M+}.

Acoplamiento galvánico

En un intento por cuantificar el efecto del desgaste sobre la corrosión en E_{ocp} , se ha propuesto realizar un acoplamiento galvánico entre dos electrodos del mismo material [38]. El primer electrodo sirve como muestra a ensayar y el segundo electrodo sirve como un contra-electrodo como se muestra en la Figura 1.11. Los dos electrodos están conectados a través de un amperímetro de resistencia cero (ZRA) para medir la corriente galvánica.

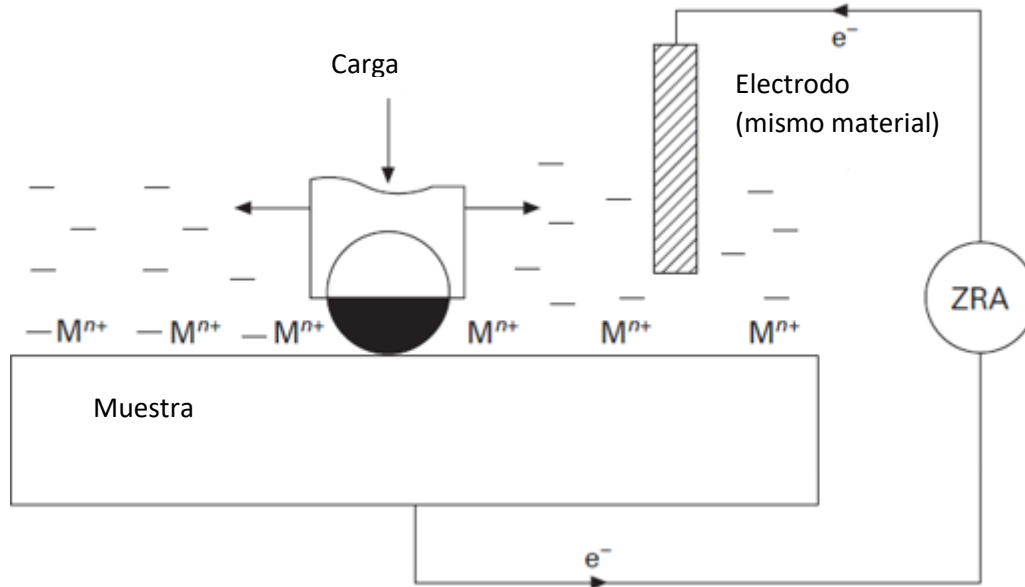


Figura 1. 11 Acoplamiento galvánico con electrodo auxiliar durante el desgaste en E_{ocp}

Antes del desgaste, la corriente medida es cero cuando los dos electrodos tienen el mismo E_{ocp} . Cuando comienza el deslizamiento, el potencial de la muestra se desplaza, creando una pila galvánica entre la muestra y el contra-electrodo y así una corriente galvánica se mide por el amperímetro. Este escenario reproduce las condiciones de servicio donde el área gastada está generando electrones debido a la oxidación del metal, y el área no sometida al desgaste consume los electrones generados por la reacción catódica, separando estas dos reacciones y midiendo la corriente resultante. Este último representa el efecto del desgaste sobre la corrosión.

No obstante, no todos los electrones generados por las reacciones de oxidación del metal están circulando a través del ZRA; algunos de ellos se consumen en la muestra por ellos mismos. Esta es la razón por la cual esta técnica es semi-cuantitativa. Una configuración mejorada para esta configuración sería aislar la muestra del electrolito excepto el área desgastada en un intento de reducir las actividades catódicas en la superficie de la muestra y dirigir la mayor parte de la corriente a través de la ZRA. Otra solución posible sería aumentar el tamaño del electrodo auxiliar para atraer más corriente a través de la ZRA, y por tanto mejorar el aspecto cuantitativo de este método.

La gran ventaja de este método es su sencillez y facilidad para interpretar los resultados; sin embargo, sigue siendo una técnica semi-cuantitativa y no permite determinar el efecto sinérgico del desgaste aumentado por corrosión.

EIS en tribocorrosión

La técnica de EIS consiste en medir la respuesta de un sistema electroquímico en términos de corriente a una perturbación de potencial (usualmente en E_{ocp}) con amplitud E_a y frecuencia f . La impedancia electroquímica Z , que es la relación de potencial y corriente, se representa en un rango de frecuencias seleccionado para obtener el espectro de impedancia. Este último se modela utilizando las características del circuito eléctrico equivalente del sistema investigado.

Un requisito previo para generar un espectro de impedancia es la estabilidad del sistema electroquímico en términos del potencial de circuito abierto. En general, las fluctuaciones en E_{ocp} deberían ser inferiores a 1 mV / min, lo cual no es fácil de lograr bajo tribocorrosión. Se han realizado estudios [27] donde se realizan ensayo de tribocorrosión bajo medición EIS en acero inoxidable 316L, durante el deslizamiento, utilizando un tribómetro unidireccional de *pin-on-disk*, proponiéndose un nuevo protocolo para la evaluación de la tribocorrosión de materiales pasivos. Hay que mencionar que este protocolo se aplica únicamente a los materiales pasivos sometidos a carga de fricción unidireccional.

Las ventajas de esta técnica son las siguientes:

- Se realizan pruebas de desgaste por deslizamiento en E_{ocp} sin interferir con parámetros electroquímicos.
- La contribución de la película pasiva en el tribosistema está bien cuantificada.
- Es posible cuantificar los diferentes componentes de la degradación del material en E_{ocp} utilizando mediciones EIS.

Sin embargo, existen algunas limitaciones para este método:

- Este protocolo se aplica sólo a materiales pasivos y para la configuración de deslizamiento circular unidireccional.
- Es necesario realizar muchas simplificaciones para realizar el cálculo: (1) se considera el mismo valor B para la superficie repasivada y activa del metal, donde B es una constante que aparece en la fórmula de Stern y Geary que relaciona la intensidad de corrosión (i_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p) según: $i_{corr}=B/R_p$, y (2) la zona repasivada en la huella de desgaste se considera que tenga las mismas propiedades electroquímicas que el área pasivada original.

1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS

1.6.1. Introducción

Durante el siglo XX, “líquido iónico” era un término que se utilizaba para referirse a las “sales fundidas”. Actualmente, el término se aplica para definir unas sales que existen en estado líquido a temperatura ambiente o bajas temperaturas, por debajo de 373K [38,39].

Los líquidos iónicos (LI) han sido objeto de numerosas investigaciones por las amplias aplicaciones que presentan [38,40]. Al principio, sus aplicaciones eran limitadas porque, al ser sensibles a la humedad, se debían manejar en una caja cerrada [38], pero tras la primera síntesis de LI estables con la humedad en 1992 por Wilkes y Zawarotko [41] y Cooper y O'Sullivan [42], y debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas, los LI se han utilizado en numerosos campos de la ciencia [40].

Hay muchos factores que han potenciado el interés por los LI, como su alta conductividad eléctrica, su amplio rango de *liquidus*, su estabilidad térmica, la presión de vapor tan baja que tienen y la facilidad de acomodar sus propiedades físico-químicas a las condiciones deseadas modificando su estructura [38] en lo que se llaman LI “hechos a medida”.

De hecho, una de las características más interesantes de los LI es la posibilidad de combinar sus aniones y cationes y de incorporar grupos funcionales para obtener las propiedades necesarias para cada aplicación [43]. Los líquidos iónicos funcionalizados habitualmente se denominan líquidos iónicos para aplicaciones concretas, en inglés, *Task Specific Ionic Liquids* (TSILs). Por ello, se están estudiando los LI “hechos a medida” para aplicaciones concretas, como es su uso como lubricantes en aplicaciones industriales en condiciones físico-químicas extremas [38].

El hecho de que tengan una baja volatilidad e inflamabilidad, llegando a ser prácticamente nula en algunos casos, hace que sean más seguros que los disolventes orgánicos utilizados normalmente. Además, esto hace que sean más respetuosos con el medio ambiente [38].

Por otro lado, se han estudiado mucho sus propiedades como electrolito para su aplicación en electroquímica [44].

La hibridación de los LI y otros materiales proporciona materiales cuasi-sólidos que se pueden usar para la fabricación de diferentes dispositivos [45]. También se está estudiando su aplicación como medio de reacción en síntesis química y en síntesis de nanomateriales. Además, la baja presión de vapor de estas sustancias permite la fabricación de dispositivos electroquímicos que trabajan en condiciones por debajo de las condiciones ambientales y de vacío.

En lo relativo al objeto de este trabajo, los líquidos iónicos han demostrado un comportamiento excepcional como lubricantes y aditivos de lubricantes, en lubricación de aleaciones ligeras, inhibidores de la corrosión o para formar recubrimientos protectores [46-48].

La Figura 1.12 muestra el número de publicaciones registradas en la base de datos *ISI Web of Science* relacionadas con el estudio de los líquidos iónicos en los últimos años. Se observa que el número de publicaciones ha experimentado un crecimiento exponencial. Con todo esto se confirma la alta versatilidad de estas sustancias en las aplicaciones industriales.

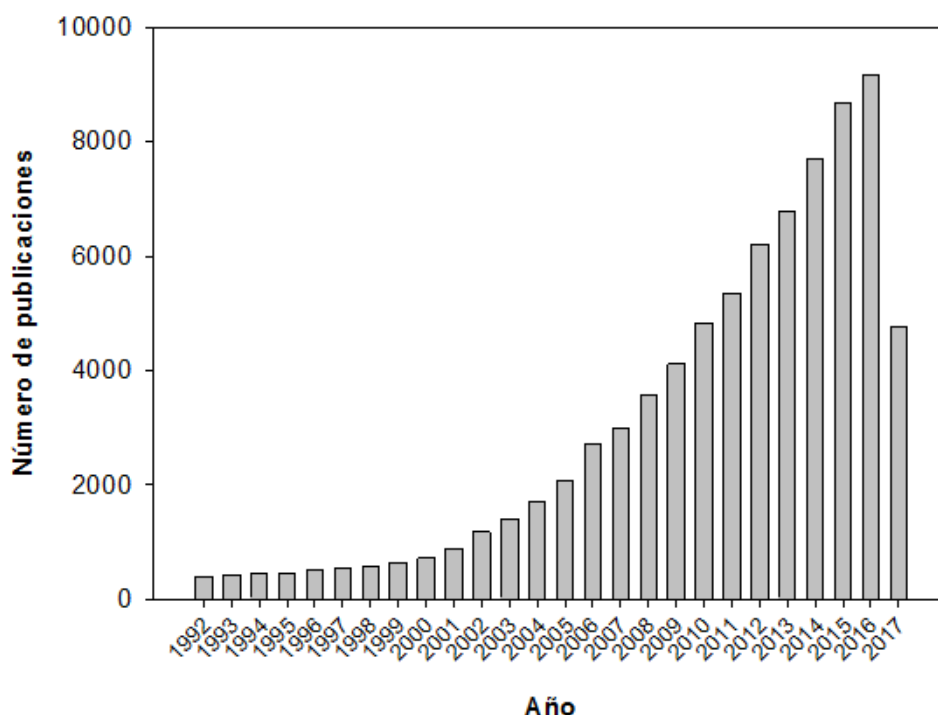


Figura 1. 12 Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros LI estables con la humedad

1.6.2 Propiedades físico-químicas

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que los forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales. A continuación, se explican brevemente las ya mencionadas propiedades físico-químicas en función del tipo de ión presente en el líquido iónico.

-Punto de fusión. Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , $(CF_3SO_2)_2N^-$, CF_3COO^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $Cl^- > PF_6^- > BF_4^-$.

En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos, llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un líquido iónico dado a partir de su constante dieléctrica y viceversa.

Se ha comprobado que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n = 2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que con cadenas de $n = 12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato.

- *Temperatura de descomposición.* El límite superior del rango de *liquidus* es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los líquidos iónicos, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450 °C. Así, las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $Cl^- > PF_6^- \approx BF_4^- < (CF_3SO_2)_2N^-$.

- *Viscosidad.* Las viscosidades de los líquidos iónicos a temperatura ambiente van desde unos 10cP hasta valores de más de 500 cP, dependiendo su valor en gran medida de la temperatura, la presión y las impurezas. Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos.

- *Densidad.* Las densidades registradas para los líquidos iónicos varían entre 1,12 y 2,4 g·cm⁻³. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios.

- *Miscibilidad.* La miscibilidad de los líquidos iónicos con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmisible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los líquidos iónicos, encontrándose incluso en los hidrófobos, que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente. En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los líquidos iónicos tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los líquidos iónicos, en función de la naturaleza de los mismos.

- *Polaridad.* Se ha determinado que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los líquidos iónicos se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del líquido iónico decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del líquido iónico.

1.6.3 Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes

1.6.3.1 Introducción

Las singulares características de los líquidos iónicos, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión, su alta estabilidad térmica, su inflamabilidad, su miscibilidad con los compuestos orgánicos y su volatilidad casi nula, los hacen un material ideal para su aplicación como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y las computadoras.

Sin embargo, y aunque en la mayoría de casos los valores de presión de vapor y la estabilidad térmica de estos materiales los hacen muy deseables para su aplicación en lubricación, otras propiedades no los hacen tan adecuados, como por ejemplo su densidad por lo que será necesario que su aplicación se realice de un modo diferente al usual.

Un área en la que los líquidos iónicos pueden tener un gran impacto en lubricación es en su uso como aditivos de extrema presión. El hecho de que sean líquidos y de que no se evaporen significa que puede haber algunas aplicaciones en las que los líquidos iónicos sean los únicos que pueden ser usados como este tipo de aditivos.

1.6.3.2 Líquidos Iónicos como lubricantes

Se han realizado diversos trabajos en los que se ha demostrado que los líquidos iónicos pueden ser usados como un nuevo y versátil tipo de lubricante base [49].

Pueden ser superiores a los lubricantes convencionales en algunas de las más duras condiciones que tienen en cuenta temperaturas y presiones extremadamente bajas o altas, por este motivo se ha convertido en una de las mejores opciones como lubricante de maquinaria usada para las futuras inversiones en los fondos marinos de los casquetes polares.

Incluso es posible desarrollar nuevos líquidos iónicos lubricantes al incorporar a su formulación a algunos de los elementos más comúnmente usados como elementos antidesgaste y de extrema presión, tales como elementos sulfurados y fosforados.

1.6.3.3 Comportamiento Tribológico

El particular comportamiento tribológico se puede atribuir a la estructura di-polar única de los líquidos iónicos, que podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los líquidos iónicos se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie, contribuyendo a aumentar la eficacia antifricción y antidesgaste bajo cargas relativamente altas [50].

Sin embargo, el comportamiento ante la fricción y el desgaste de los líquidos iónicos depende de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

1.6.3.4 Comportamiento Corrosivo

Las importantes aplicaciones industriales de los LI, ponen de manifiesto la necesidad de conocer su comportamiento corrosivo frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Pese a este hecho, no existen muchos trabajos realizados acerca de este tema. Sin embargo, resulta evidente que el comportamiento tribológico y el corrosivo de los LI van de la mano, dado que ambos dependen de las interacciones superficiales y triboquímicas de las moléculas que los forman con las superficies en deslizamiento.

En la Tabla 1.1 se presenta un resumen de los resultados de los estudios de corrosión por LI publicados en la literatura científica.

Material	Líquido Iónico	Tipo de ensayo
AISI 1018 AISI 316	L-F104 L-Cl104 L-P106 L-P108	Potenciodinámicos
Aluminio	L-F102	Potenciodinámicos
Acero al carbono AISI 304 Latón Cobre AlMg3 Hastelloy C22	L-Es102 L-To102 L-Cl104 L-Os104 L-Dm101 Sales de Amonio	Inmersión Pérdida de peso
AISI 1018 Cobre Níquel Latón Inconel 600	L-F104	Potenciodinámicos
Aleación de Mg AZ91	L-F104	Inmersión (225 °C; 20 días)
AISI 52100 Aluminio 6061	L-F110 Sales de Amonio terciario	Potenciodinámicos

Tabla 1. 1 Estudios de corrosión metálica con LI

Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0.36-1.30 mm/año y 3.1-13 mm/año respectivamente. En la mayoría de los casos se ha detectado un comportamiento de corrosión activo/pasivo, excepto para los líquidos iónicos con iones cloruro que no permiten la formación de películas pasivas estables.

Estos estudios muestran una buena resistencia a la corrosión en LI puros para todos los materiales estudiados a temperatura ambiente e incluso hasta 70 °C. Se han observado procesos de pasivación para diversos LI, pudiendo producir el catión de imidazolio la inhibición de la corrosión en ensayos de inmersión para LI puros. Sin embargo, la presencia de agua puede dar lugar a la hidrólisis del anión, provocando la formación de ácidos y la aparición de una corrosión no uniforme.

Recientemente se ha descubierto [51] que no se producen fenómenos de corrosión de la aleación Al 2011 por el IL tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en estado puro. Ahora bien, si dicho IL está disuelto en agua, debido a su naturaleza polar, éste se hidroliza y se produce el ataque corrosivo por parte de los iones. Estos fenómenos se ven incrementados también por la formación de fluoruros.

1.6.4 Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs)

Los LI pueden ser divididos en dos grupos [52,53]: líquidos iónicos apróticos (AILS) y líquidos iónicos próticos (PILs). Las últimas revisiones sobre *room temperature ionic liquids* (RTILs) [54, 55,56] también incluyen a los PILs, que están demostrando muy buenas características. Los cationes más comunes usados en los PILs son los iones amonio primarios, secundarios y terciarios. Los PILs pueden suponer una alternativa a los LI derivados de imidazolio que contienen flúor y se descomponen dando HF, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad [57,58], a la vez que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales. Iglesias y su grupo han obtenido líquidos iónicos próticos formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted [52, 53, 59,60]. Han sintetizado una nueva familia de PILs derivados de aminas primarias y ácidos orgánicos modificando la cadena alquílica del ácido orgánico y/o usando hidroxiaminas secundarias y terciarias. Estos nuevos PILs se obtienen con una ruta de síntesis relativamente sencilla, son fáciles de purificar y su coste de preparación es relativamente bajo [52]. Además, están compuestos por el catión amonio y aniones carboxilato y sólo contienen C, O, N y H, por lo que son más respetuosos con el medio ambiente.

La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones ya que la presencia de partes dadoras y receptoras de protones en las moléculas del PIL permite crear una red de enlaces de hidrógeno [61]. En concreto, pueden ser utilizados como lubricantes, lo que es objeto del presente trabajo.

Dentro de esta aplicación es muy interesante que muchos de ellos son solubles en agua. Los resultados [59] han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de los erfluoropoliéteres (PFPEs). Por otro lado, se están evaluando propiedades como la densidad, la velocidad ultrasónica, la conductividad iónica, el índice de refracción, la viscosidad, la solubilidad y la tensión superficial de algunos PILs. También se ha estudiado la actividad catalítica y el reciclado de algunos de estos líquidos. Se ha demostrado que al aumentar la temperatura se disminuyen las interacciones entre iones y se obtienen valores más bajos de densidad, velocidad ultrasónica, viscosidad, tensión superficial e índice de refracción, pero aumenta la conductividad. Algunos de estos PILs presentan solubilidad en agua, metanol y etanol. Además, la cadena orgánica entre los iones que forman los LI tiene un fuerte efecto sobre las propiedades físico-químicas. Teniendo en cuenta las investigaciones que se están realizando y las características comentadas anteriormente (bajo coste y facilidad de síntesis), existe un gran interés en el uso de estas sales para aplicaciones industriales.

1.7 TITANIO

1.7.1 Estructura cristalográfica y propiedades

El Titanio es un elemento químico, de símbolo Ti y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plateado.

Presenta dimorfismo: a bajas temperaturas cristaliza en forma hexagonal compacta (fase alfa) como se representa en la figura 1.13 y por encima de una temperatura aproximada

de 885 °C, cristaliza en una estructura centrada en el cuerpo, llamada estructura cristalina beta, representada en la figura 1.14. Esta transformación alotrópica alrededor de los 900°C permite la realización de tratamientos térmicos con una transformación total.

El diferente comportamiento frente a la deformación de los dos tipos de redes permite disponer de un metal resistente y poco deformable a temperatura ambiente (fase alfa) y fácilmente deformable si, mediante un calentamiento, se obtiene una red cúbica (fase beta), [62].

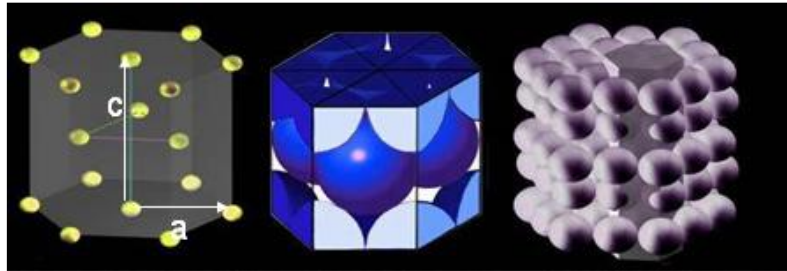


Figura 1. 13 Estructura Cristalina Alfa

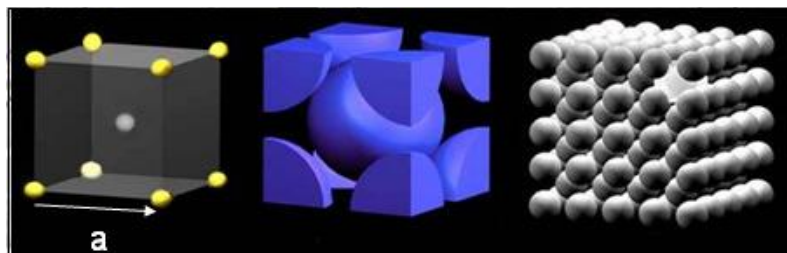


Figura 1. 14 Estructura Cristalina Beta

Hay que señalar que su baja conductividad térmica origina problemas ante los calentamientos locales, dificultando los tratamientos térmicos, por lo que aunque es una propiedad muy interesante la posibilidad de obtener diferentes resistencias, conseguirlo conlleva un gran esfuerzo.

Como metal mejora las características mecánicas del acero, con quien compite en aplicaciones técnicas donde el precio no es determinante. Tiene una muy alta resistencia a la corrosión, más que el aluminio, y gran resistencia mecánica, pero es mucho más caro que el acero, lo cual limita su uso industrial. También tiene una gran reactividad con el oxígeno, hecho que es el responsable de su alta compatibilidad biológica. Sólo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácidos en caliente como el sulfúrico.

En nuestros días el consumo del Titanio está básicamente relacionado con la utilización de pigmentos y cargas (de un 90 a un 95 % del mineral extraído) en la industria de la pintura, en algunas materias plásticas, en la industria del papel o en la industria cerámica [63].

Además, como ya se ha comentado, se emplea por sus valiosas propiedades como material en la navegación aérea y espacial, y en la construcción de submarinos, ya que es resistente al ataque de muchos ácidos; asimismo, este metal tiene propiedades biocompatibles, porque los tejidos del organismo toleran su presencia y por tanto permite fabricar prótesis e implantes de este metal.



Figura 1. 15 Titanio tal y como se puede encontrar en la naturaleza

1.7.2 Propiedades del Titanio

1.7.2.1 Propiedades físico - químicas

En la Tabla 1.2 que se muestra a continuación se puede ver las propiedades físicas del Titanio puro. Hay que destacar que como se ve en la tabla no es buen conductor térmico ni eléctrico. Es refractario y paramagnético, ya que no se imanta.

Masa Atómica	47.867 uma
Punto de Fusión	1993 K
Punto de Ebullición	3560 K
Densidad	4540 kg/m ³
Potencial Normal de Reducción	-0.86 V TiO ²⁺ Ti solución ácida
Conductividad Térmica	21.90 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	23.8 (mΩ*cm) ⁻¹
Calor Específico	526.68 J/kg °K
Calor de Fusión	20.9 KJ/mol

Tabla 1. 2 Resumen de las propiedades del Titanio

1.7.2.2 Propiedades mecánicas del Titanio

Es un material duro y de gran tenacidad, pero con una buena resistencia mecánica. Ésta puede aumentarse, disminuyendo su plasticidad, por disolución de otros elementos en la red, ya que, como se ha mencionado, presenta una gran facilidad para la formación de soluciones sólidas, tanto intersticiales como sustitucionales. En la Figura 1.16 se pone de manifiesto la variación de las propiedades del Titanio en función del contenido de elementos intersticiales.

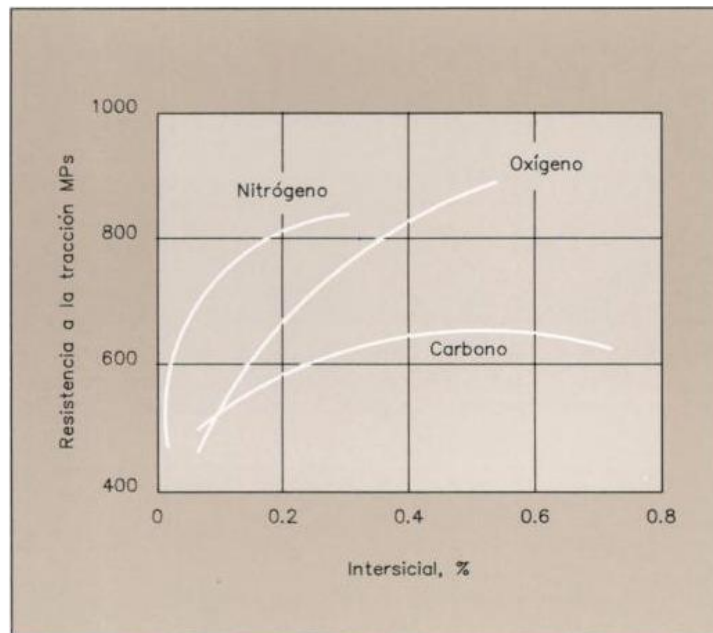


Figura 1. 16 Modificación de la resistencia a la tracción en función del porcentaje de algunos elementos químicos

En la Figura 1.16 podemos observar como las aleaciones con elementos como el oxígeno, aumentan su resistencia a la tracción de una manera notable. Solo con un 0,2 % de nitrógeno se eleva su resistencia a la tracción desde 400 a 800 MPa.

Para su manipulación y transformación mecánica es interesante señalar que la viruta resultante en procesos de mecanizado es similar a la del acero inoxidable. Es maleable y dúctil en su forma beta, permitiendo la producción de láminas muy delgadas y alambre. Muy resistente a la tracción, manteniendo una alta memoria en su forma, además permite la fabricación de piezas por moldeo y fundición.

Las aleaciones serán posibles con elementos cuyos átomos sean de tamaño similar, por lo que se producirá una sustitución de átomos, o con elementos cuyos átomos son suficientemente pequeños como para situarse en los intersticios de su retículo, modificando sus propiedades. Dentro de este último tipo de elementos encontramos al Carbono, Oxígeno y Nitrógeno [64].

En cuanto a los elementos con átomos de tamaño similar que se introducen en el Titanio y dan lugar a aleaciones de tipo sustitucional, se pueden dividir en cuatro clases:

1. Los que son completamente solubles en Titanio alfa y beta, de los cuales el caso más importante es el Circonio.
2. Los que son solubles en todas las proporciones en la forma beta, pero tienen una limitada solubilidad en la alfa: así se comportan el Molibdeno y el Niobio.
3. Los que poseen una limitada solubilidad en la beta y la alfa, si bien es mayor en la beta: como por ejemplo el cromo, el hierro, el manganeso y el vanadio.
4. Los que tienen una limitada solubilidad en las fases beta y alfa, pero es mayor en la alfa: caso notable es el del Aluminio.

1.7.2.3 Resistencia a la corrosión del Titanio

Cuando el Titanio se ve expuesto a la atmósfera o a cualquier otro medio que contiene oxígeno, inmediatamente queda cubierto de una capa de óxido, y es esta capa la que confiere al material una gran resistencia a la corrosión para un amplio rango de medios agresivos. Por tanto, la resistencia a la corrosión que presenta el Titanio se debe al fenómeno de pasivación que sufre al entrar en contacto con el oxígeno. La resistencia a la corrosión dependerá del grado de pasivación y la aptitud del metal para mantenerla.

Este estado de pasivación puede verse mermado en algunas circunstancias, por ejemplo, se ha observado que el estado pasivo del Titanio cambia al estado activo en ácido sulfúrico al 0,5 % de concentración, a 40°C, y en ácido clorhídrico, al 3,5 % a 400°C, volviéndose vulnerable a la corrosión.

Por el contrario, también hay medios que favorecen a esta propiedad como, por ejemplo, el sulfato de cobre y el sulfato de níquel disminuyen la velocidad de corrosión en ácido sulfúrico, a 40° C prácticamente se anula.

La comentada capacidad del Titanio para alearse con determinados elementos provoca la mejora de sus propiedades. Esta mejora sobre todo es interesante en dos de las propiedades que lo hacen único, su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión.

Son muy interesantes las propiedades que se pueden conseguir en aleaciones de varios elementos. Por ejemplo, elementos como el Oxígeno, el Nitrógeno, el Carbono, etc., son estabilizantes de la fase alfa, y cuando estas aleaciones que podemos denominar alfa, contienen Aluminio y Circonio, presentan una gran resistencia a la corrosión, incluso a elevadas temperaturas. Algunas de estas aleaciones retienen la ductilidad incluso en condiciones criogénicas, propiedad más que interesante para el desarrollo en este campo.

1.7.3 Aleaciones comerciales de Titanio

La elevada reactividad del Titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con Titanio denominado comercialmente puro con diferentes niveles de impurezas en su composición. En Estados Unidos el Titanio comercialmente puro es producido según los requerimientos de las normas ASTM: B265, B338, o B367 en grados 1, 2,3 y 4. Los cuales difieren en el contenido de oxígeno y de hierro.

En cuanto a la aleación usada en nuestro estudio podemos observar su composición química y propiedades físicas y mecánicas en el siguiente apartado donde hablaremos de esta aleación concretamente.

1.7.4 Aplicaciones del Titanio

1.7.4.2 Industria aeronáutica y aeroespacial

Debido a sus propiedades, el Titanio se usa en aleaciones metálicas y como sustituto del aluminio. Aleado con aluminio y vanadio, el Titanio se usa en la industria aeronáutica y aeroespacial en recubrimientos contra incendios, paneles exteriores, componentes de los trenes de aterrizaje, tubos hidráulicos, apoyos y alojamientos de los motores, cuchillas de las turbinas compresoras y discos de freno. Los alabes del compresor, los discos y los revestimientos de los motores a reacción también están hechos de Titanio.



Figura 1. 17 Aplicación del Titanio en la industria aeronáutica

El Titanio se usa ampliamente en misiles y cápsulas espaciales; las cápsulas Mercurio, Gemini y Apolo fueron construidas casi totalmente con Titanio.



Figura 1. 18 Utilización del Titanio en la industria aeroespacial

Un avión a reacción de transporte utiliza entre 318 y 1134 kg de Titanio, y un avión supersónico, que vuela a velocidades entre los 2410 y los 3220 km/h, utiliza entre 1,4 y 4,5 toneladas, [65].

1.7.4.3 Industria eléctrica

En la industria galvánica, los soportes y los bastidores para ánodos hechos de Titanio, ofrecen importantes ventajas técnicas y económicas sobre los fabricados con otros materiales. Cuando la corriente ha pasado, se forma inmediatamente una película anódica aislante en la superficie del Titanio, dando al metal una protección anódica; tan pronto como la pieza de trabajo entra en contacto con el soporte de Titanio, la película se hace conductiva.

De esta forma la corriente pasa por la pieza al mismo tiempo que el soporte está continuamente protegido contra la corrosión. Se puede esperar una duración prácticamente infinita de los soportes de ánodos hechos de Titanio.

Los cestos de Titanio de chatarra de puntas de ánodos de níquel o de perdigones de níquel, es otro ejemplo del uso del Titanio como conductor de la electricidad a una superficie metálica sumergida en un electrolito [64].

Debido al efecto polarizador de la película de óxido, el Titanio en sí no es buen material para ánodos con destino a procesos electrolíticos empleados en la fabricación de los productos químicos. Sin embargo, la deposición de una capa de platino extremadamente fina (de sólo

unas pocas centésimas de micra de espesor) en la superficie del Titanio permite el paso de la corriente de ánodo de Titanio al electrolito, al tiempo que el metal subyacente queda protegido contra la corrosión por pasivación anódica continua.

Los ánodos de Titanio platinado pueden operar a densidades de corrientes muy altas, de forma que la excelente eficacia anódica se combina con un material para electrodos de gran resistencia y peso liviano endurecible. Estos ánodos ya han tenido un gran éxito en sistemas de protección catódica empleando técnicas de corriente aplicada, y muchos están actualmente en servicio para la protección de cascos de buques, muelles, tuberías de agua salada y cajas de agua para condensadores. Se pueden hacer ánodos largos y delgados de alta conductividad eléctrica con alambre de Titanio provisto de alma de cobre.

1.7.4.4 Medicina

La relativa inercia del Titanio le hace eficaz como sustituto de los huesos y cartílagos en cirugía, consiguiendo que no haya rechazo por parte del organismo.

El Titanio presenta una gran afinidad con el oxígeno que hace que, ya con el simple contacto con el aire y a una temperatura ambiente, se forme una fina capa de óxido sobre la superficie del metal.

La pasivación conseguida con esa capa de óxido es la que hace que el material sea biológicamente tan tolerable. De ahí que no sólo encontremos el Titanio en tornillos para huesos y en las válvulas para el corazón sino también en los implantes de prótesis dentales y en la asistencia médica para dichas prótesis.

1.7.4.4.1 Titanio en implantes dentales

El titanio ha sido uno de los metales más populares para el diseño de implantes dentales debido a su resistencia mecánica y a que forma naturalmente una capa de óxido, que le concede al material biocompatibilidad y resistencia a la corrosión. Sin embargo, en el ambiente oral, la superficie del titanio está sujeta a varios factores potencialmente dañinos, como desgaste provocado por la fricción durante la inserción, el esfuerzo al masticar, y el desequilibrio del pH debido a la saliva y a la biopelícula bacteriana. A medida que se inserta el implante, se raspa contra la superficie del hueso, que puede rayar y dañar la superficie del metal, poniendo en peligro de este modo la pasividad e integridad de la capa de óxido. Durante su tiempo de vida en servicio, los implantes dentales sufren también esfuerzos cíclicos por masticar, se ha visto que están en un rango de 370MPa (presión de contacto Hertziana) y a una frecuencia de trabajo de 1.2 Hz. Además, se ha asociado el pH bajo debido a la adherencia de biopelícula bacteriana con la interrupción de la formación de la capa de óxido y el empeoramiento del proceso de corrosión.

Los esfuerzos para desarrollar recubrimientos para el titanio puro comercial (cpTi) que se usa en el diseño de implantes dentales se ha centrado en aumentar la bioactividad del titanio para mejorar la integración ósea o para proporcionar actividad antimicrobiana para evitar la formación de la biopelícula. Aunque la corrosión y el desgaste se han considerado como factores etiológicos tras los fallos de implantes dentales, los recubrimientos diseñados para mejorar el comportamiento lubricante y anticorrosivo de estos mecanismos/aparatos todavía tiene que desarrollarse. Además, las técnicas actuales de tratamientos superficiales para los implantes se centran en mejorar el comportamiento corrosivo ya sea aumentando el espesor

y la uniformidad de la capa de óxido o por deposición de los recubrimientos sólidos. Sin embargo, estos tratamientos pueden considerarse insuficientes ya que los mecanismos de desgaste pueden dañar continuamente la superficie metálica in vivo, conllevando a fallos mecánicos de los recubrimientos como desprendimientos y formaciones de grietas entre la superficie del titanio y el recubrimiento sólido que mejora los procesos de corrosión. [66]

1.7.4.5 Otras aplicaciones industriales

Muchas otras aplicaciones del Titanio en la industria tienen su razón en la gran resistencia a la corrosión que este presenta. Por ejemplo, en instalaciones de intercambiadores de calor, para aplicaciones de enfriamiento o calentamiento, el uso de Titanio puro ha eliminado el problema más importante al que se enfrentan los intercambiadores, la corrosión.

El Titanio es prácticamente impenetrable por la corrosión de agua salada, por lo que es un material indispensable en las instalaciones de plantas desalinizadoras. También se utiliza para construir tuberías y tanques para los alimentos.

1.7.4.6 Arquitectura

En la actualidad ha cobrado mucha relevancia el Titanio como material utilizable en la construcción, sobre todo en revestimientos. Los pioneros en utilizar este material destacan la gran capacidad que tiene para mantener el brillo a lo largo del tiempo. Además, su utilización dota a la obra de cierto carácter, que es el resultado del juego entre el óxido formado en su exterior y la luz, que crean efectos de interferencia, cambiando el color dependiendo de desde donde lo miremos, [64].

1.8 ALEACIÓN DE TI6AL4V

1.8.1 Introducción

Se conoce como Ti6Al4V a la aleación de Titanio más utilizada, tanto en aplicaciones biomédicas como industriales.

La aleación contiene aluminio y vanadio, según la composición: 6% de Aluminio y 4% de Vanadio. El aluminio incrementa la temperatura de la transformación entre las fases alfa y beta. El vanadio disminuye esa temperatura. La aleación tiene buena soldabilidad y alta tenacidad.

Es una aleación de fácil mecanizado, por lo que se puede acomodar a las superficies irregulares de los huesos, como en el caso de placas para los huesos fracturados, cuando se utiliza para fabricar prótesis óseas o dentales.

Se trata de una aleación alfa-beta. Esta aleación se produce en diferentes grados, siendo los más usados los de grado: 5, 23 y 29. La variedad de grados está relacionada con la cantidad de oxígeno que tiene cada una de ellas y esto hace variar las propiedades mecánicas de la aleación.

1.8.2 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V

Carbono (C)	<0.08%
Hierro (Fe)	<0.25%
Nitrógeno (N ₂)	<0.05%
Oxígeno (O ₂)	<0.02%
Aluminio (Al)	5.5- 6.76%
Vanadio (V)	3.5- 4.5%
H ₂ lámina	<0.015%
H ₂ barra	<0.0125%
Titanio (Ti)	Hasta completar el 100%

Tabla 1. 3 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V

1.8.3 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V

Densidad (g/cm ³)	4.42
Punto de fusión (°C/°F)	1649/3000
Calor específico (J/kg*cm)	560
Resistencia eléctrica (ohm*cm)	170
Conductividad térmica (W/m*K)	7.2
Coefficiente de dilatación térmica(0-100°C/°C)	8.6*10 ⁻⁶

Tabla 1. 4 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V

1.8.4 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V

Resistencia a la tracción (MPa)	896
Módulo elástico (GPa)	106
Dureza Rockwell	36
Ductilidad (alargamiento antes de rotura)	10%

Tabla 1. 5 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V

CAPÍTULO II. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del desgaste y la corrosión en aleaciones de titanio que sean susceptibles de ser usadas como implantes dentales en medios biológicos mediante la simulación de fluidos como la saliva.

Este objetivo general se puede dividir en varios objetivos más específicos:

1. Establecer el protocolo para la realización de un ensayo que simule las condiciones de masticación: elaboración de un fluido que simule la saliva, realización de ensayos de tribocorrosión con condiciones de velocidad, carga, recorrido, etc. adecuadas.
2. Estudiar de forma cualitativa la pérdida de material debida al desgaste mecánico, a los procesos corrosivos y a la sinergia de ambos fenómenos en saliva artificial.
3. Estudiar los procesos de pasivación y repasivación que tienen lugar en la superficie de la aleación de Ti inmersa en un medio biológico (saliva artificial), y su modificación y evolución debido a los procesos tribológicos derivados de la masticación.
4. Explorar el uso de líquidos iónicos biocompatibles que puedan actuar como inhibidores de la corrosión y/o lubricantes en medios acuosos y su influencia en los procesos de tribocorrosión de las aleaciones de Ti6Al4V.

CAPÍTULO III. MATERIALES Y EQUIPOS

3.1 MATERIALES USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

En este trabajo se han realizado ensayos para el estudio del comportamiento de la aleación de Titanio Ti6Al4V para su uso en medios biológicos, en especial para implantes dentales. Esto se ha conseguido mediante el uso de un medio que simula las condiciones corrosivas y erosivas de la saliva en términos de acidez y salinidad.

3.1.1 Probeta de Ti6Al4V

Las probetas con las que se ha trabajado son como las mostradas en la siguiente imagen:

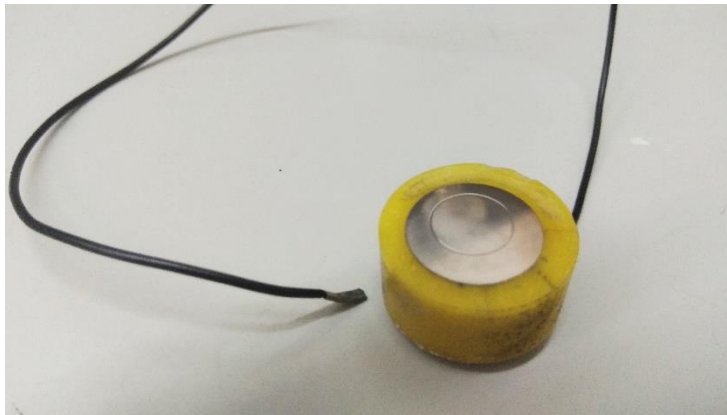


Figura 3. 1 Probeta de Ti6Al4V aislada con resina epoxi

Todas han sido aisladas lateralmente con una resina epoxi no conductora, y soldadas a un cable como se explicará en el siguiente capítulo.

3.1.2 Punzón

El punzón (Figura 3.2) usado ha sido de acero inoxidable AISI 316L, aislado del brazo del tribómetro mediante un casquillo aislante de material plástico. En la Figura 3.3 se puede ver un esquema del mencionado casquillo aislante.



Figura 3. 2 Punzón de acero inoxidable

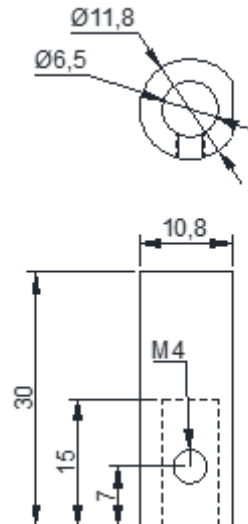


Figura 3. 3 Esquema de casquillo aislante

3.1.2.2 Bola de zafiro

Para la realización de los ensayos, en los punzones de acero se han colocado bolas de zafiro (Al_2O_3) de dos milímetros de diámetro, suministradas por la empresa GoodFellow. La tolerancia de las bolas es de $\pm 2,5\mu\text{m}$, la esfericidad de $0,625\mu\text{m}$, y grado de pulido 25.



Figura 3. 4 Punzón con bola sobre probeta

3.1.3 Líquidos iónicos

En las Tablas 3.1 y 3.3 se muestran la nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados en el presente trabajo, mientras que en las Tablas 3.2 y 3.4 se muestran sus propiedades. Todos contienen el catión amonio y, además, sólo contienen C, H, N y O, por lo que son respetuosos con el medio ambiente y se evita el problema de la tribocorrosión que se produce cuando estos líquidos iónicos contienen F y S.

Se han preparado disoluciones al 1% en peso de estos líquidos iónicos próticos en agua. La viscosidad de todas las disoluciones se estima como la del agua: 1×10^{-3} Pa·s.

- Citrato de Tri-[bis(2-hidroxietyl)amonio] (DCi)

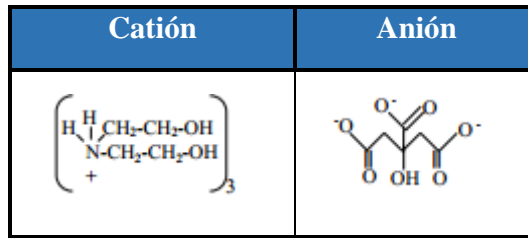


Tabla 3. 1 Nomenclatura y estructura del DCi

Viscosidad (Pa·s)	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	Temperatura de descomposición (°C)
2,740	8,0	0,27	234

Tabla 3. 2 Propiedades del DCi

- Salicilato de Bis(2-hidroxietyl)amonio (DSa)

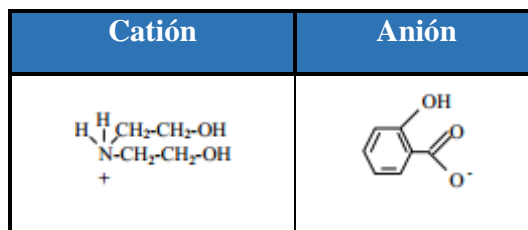


Tabla 3. 3 Nomenclatura y estructura del DSa

Viscosidad (Pa·s)	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	Temperatura de descomposición (°C)
1,740	7,5	0,19	244

Tabla 3. 4 Propiedades del DSa

3.1.4 Ácido cítrico

En un grupo de ensayos se ha añadido este ácido a la disolución que simula la saliva.

El ácido cítrico es uno de los ácidos más comunes y agresivos. Es uno de los principales aditivos alimentarios, usado como conservante, antioxidante, acidulante y saborizante de múltiples alimentos como golosinas y bebidas gaseosas. Además, se usa en la industria farmacéutica para lograr efervescencia y sabor. Su pH es de 2,2, por lo que es interesante estudiar su efecto en el desgaste y corrosión.

El ácido cítrico usado ha sido proporcionado por Sigma, con una pureza del 99,5%. Su fórmula química es C₆H₈O₇ y su estructura química es la mostrada en la Figura 3.5.

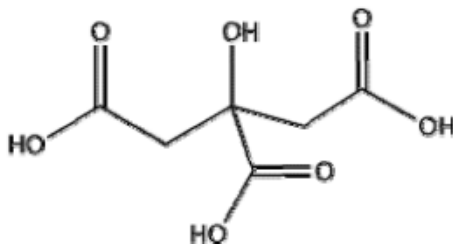


Figura 3. 5 Estructura química del ácido cítrico

3.1.5 Disolución saliva

Para simular la saliva hay múltiples disoluciones que, según la bibliografía consultada, se pueden usar. Pueden encontrarse con distintos valores de pH, salinidad y composiciones e incluso incluir la presencia de proteínas de origen animal.

Como uno de los objetivos de este trabajo es determinar la interacción de los líquidos iónicos próticos con la superficie del Titanio y su potencialidad para mejorar su resistencia a los procesos de tribocorrosión, en este trabajo se ha usado, siguiendo el protocolo "Cold Spring Harbor", una disolución en PBS (phosphate buffer solution) de pH 7, con un 8% de cloruro de sodio y 0,2% de cloruro potásico.

Se ha elegido esta opción ya que es la más sencilla desde el punto de vista de la composición, con el objetivo de evaluar sobre todo el pH y evitar la precipitación de compuestos que puedan inferir a la hora de evaluar el comportamiento de los líquidos iónicos.

3.1.6 Resina epoxi

Para el aislamiento lateral de las probetas se ha usado resina de curado en frío para pruebas e impresiones de color amarillo y el agente de curado. Ambos proporcionados por Technovit.

3.1.7 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl

Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo de HCl diluido. En este caso ha sido proporcionado por la empresa BAS Inc. Se mantiene sumergido en una disolución de KCl 3M mientras no se está utilizando.



Figura 3. 6 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl

3.2 EQUIPOS USADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

Todos los equipos que se han utilizado en alguna ocasión durante el presente trabajo quedan descritos a continuación.

3.2.1 Cortadora MECATOME T-201A

MECATOME T-201A es una máquina de corte de precisión con avance automático. Puede manejar muchos tipos de muestras, debido a sus parámetros de control y sujeción versátiles. Su panel de control electrónico permite memorizar la velocidad de rotación, la de avance y la longitud de corte.

La rotación de velocidad variable de 300 a 5000 rpm permite cortes óptimos. El movimiento vertical de los discos de corte (60 mm motorizados) permite realizar ajustes para compensar la gama de tamaños de las ruedas y para acomodar muestras grandes. El retorno es automático y se inicia al finalizar el corte. Está equipada con un motor de 750W, y un depósito de refrigerante de 5 L.



Figura 3. 7 Cortadora MECATOME T-201A

3.2.2 Pulidora metalográfica

Para el desbaste de las probetas se utilizó una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta.

Permite el desbaste y el pulido de las muestras. Posee un control manual de la velocidad de giro del disco que oscila entre 50 y 600 rpm. Cuenta además con un sistema de refrigeración alimentado con agua de la red.

Se acoplaron a la pulidora metalográfica papeles de desbaste de la casa Buehler para usar con agua con números de granulaciones 600, 1200, 2500 granos por cm^2 , usadas en este orden para cada probeta de aleación de titanio.



Figura 3. 8 Pulidora metalográfica

3.2.3. Limpiado y secado

Para limpiar las probetas una vez terminado el proceso de pulido, se utiliza aire a presión proporcionado por la pistola de aire comprimido que se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3. 9 Pistola de aire comprimido

3.2.4 Polímetro

Un polímetro o multímetro es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y tensiones, y pasivas como resistencias. Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna y en varios márgenes de medida cada una. Se ha utilizado para analizar la continuidad en el material utilizado.



Figura 3. 10 Polímetro

3.2.5 Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7. Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN4768.

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o cut off (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor del cut off se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.



Figura 3. 11 Rugosímetro

3.2.6 Balanza Scaltec SPB 53

Para medir el peso de las disoluciones con un porcentaje en masa determinado de cada uno de sus componentes se ha utilizado esta báscula digital. Su precisión es de 10 mg, y su peso máximo admisible es de 610g.



Figura 3. 12 Balanza Scaltec SPB 53

3.2.7 Agitador

Para mezclar la disolución de trabajo con líquido iónico se ha usado un agitador Agimatic-ED con regulación electrónica digital de la velocidad y temperatura del calefactor.



Figura 3. 13 Agitador Agimatic-ED

3.2.8 Medidor de pH

Para controlar que el pH de la disolución se encontrara en el rango deseado se ha usado el pHmetro electrónico con electrodo intercambiable ETI 8000.

Sus características son:

- Es fácil de usar su opción de recalibración.
- Precisión de ± 0.05 pH.
- Temperatura de operación de 0 a 50°C.



Figura 3. 14 pHmetro ETI 8000

3.2.9 Medidor de conductividad

Para la medida de la conductividad de la disolución con la que trabajamos se ha usado el medidor modelo cond600 de Eutech Instruments. Sus características son:

- Rango: hasta 200 mS/cm.
- Resolución y precisión: 0.01/0.1 μ S/cm $\pm 1\%$ escala completa.
- Rango de temperaturas: de -10 a 110°C.



Figura 3. 15 Medidor de conductividad cond600

3.2.10 Baño de ultrasonidos

Para limpiar el punzón y la bola se ha usado un baño de ultrasonidos de P Selecta.



Figura 3. 16 Baño ultrasonidos P Selecta

3.2.11 Máquina de recubrimiento por centrifugación (spin coating)

Empleada para crear una capa fina de líquido iónico, uniformemente repartida sobre la superficie de la probeta, el equipo utilizado ha sido The Polos 200 Spin Coater con las siguientes características:

POLOS 200 puede ser manual o semiautomática con tapa plana transparente, con orificio central. Carcasa de plástico integral transparente en polipropileno natural. Para fragmentos y sustratos hasta 200 mm de diámetro (u 8 ") o 6" x 6".

Compatible con opciones avanzadas como:

- enjuague posterior
- apertura automática de la tapa
- hasta 16 E / S digitales y 4 E / S analógicas

Incluye un mandril de vacío.

Especificaciones:

- Velocidad de centrifugado: 1- 12000± 1rpm.
- Precisión de velocidad de giro: 0,1 rpm.

- Dirección de rotación: en sentido horario, en sentido contrario a las agujas del reloj.
- Máxima aceleración: 30000 rpm/s.
- Salidas programables: 3 relés secos, capacidad de conmutación nominal 0,5A/125VAC- 0,3A/ 60DC.

Datos del sistema:

- Material de la carcasa: propileno natural (NPP) o el PTFE resistente de alta resistencia química (TFM).

- Material de la cámara de proceso: propileno natural (NPP) o el PTFE resistente de alta resistencia química (TFM).

- Interfaz: desmontable, pantalla táctil de tamaño completo, guante, IP52, resistente a los productos químicos.

- Conexión externa: 1 puerto USB en el controlador.

- Máximo diámetro del sustrato: 260mm redonda o 6" x 6" cuadrado.

- Máximo diámetro de la cámara de proceso: 302mm.

- Dimensión (versión de escritorio): 380 (w) x 307 (h) x 599 (d) mm.

Requisitos:

- Voltaje: 100 - 120 VAC / 200 - 240 VAC 50/60 Hz (selección automática)

- Consumo de energía: Pico 1800 W.

- Máxima corriente: 10A / 8A.

- Vacío: - 80 kPa (-24 inchHg), \geq 80 lpm Diámetro del tubo \varnothing 8mm.

- Gas de purga del motor: 20 - 50 kPa, 2-5 l / min, Diámetro exterior del tubo \varnothing 6mm.

- Conexión de drenaje: 1 "M-NPT.



Figura 3. 17 Spin coating

3.2.12 Tribómetro

Los ensayos se han realizado en el tribómetro modelo MT/30/SCM, fabricado por Microtest, de tipo punzón sobre disco, de acuerdo con la norma ASTM G99.

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante el programa informático MT4001 acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel y ASCII, para su posterior análisis.

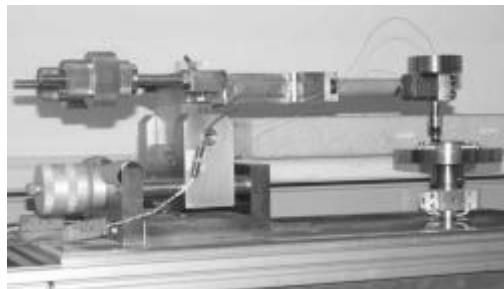


Figura 3. 18 Tribómetro Microtest

En los ensayos se usó la configuración de contacto punzón sobre disco, de manera similar a como se muestra en la Figura 3.19.

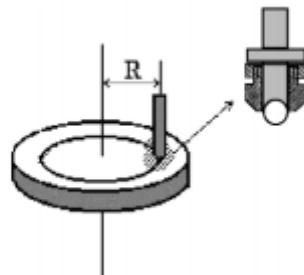


Figura 3. 19 Punzón sobre disco

3.2.13 Multímetro

El equipo utilizado para medir el potencial de circuito abierto en el ensayo tribológico ha sido un multímetro Keithley Serie 2700. La recogida de datos se realiza con el software de control del tribómetro, permitiendo la sincronización de los ensayos.



Figura 3. 20 Multímetro Keithley

3.2.14 Microscopio óptico

Para el análisis de la huella de la bola del punzón se ha usado el microscopio óptico Leica DMR. Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Leica Óptimo.



Figura 3. 21 Microscopio óptico Leica

3.2.15 Perfilómetro

Se han obtenido las imágenes topográficas de la superficie en 3D mediante el perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500. Con este equipo se ha podido comparar el estado inicial y final de la superficie en los ensayos de tribocorrosión y calcular la pérdida de volumen en la probeta y la tasa de desgaste. Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Rango de medida: 100x50x50 mm.
- Alcance del foco: 1000 μm .
- Peso máximo de la muestra: 10 kg.
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Diámetro del punto: 14 μm .
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes: ± 30 .
- Parámetros que permite obtener:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad.
- Software Talymap para análisis de resultados.



Figura 3. 22 Perfilómetro Taylor Hobson Talysurf CLI 500

3.2.16 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N, con las siguientes características:

- Resolución de imagen de electrones secundarios: 3,5 nm.
- Aumentos: x8 – x300.000 (> 60 etapas).
- Voltaje de aceleración: 0,5 – 30 KV, ajustable por pasos.
- Corriente de sonda: 1 pA – 1mA ajustables.
- Fuente de electrones: Filamento de W, polarización automática, con alineamiento electrónico del cañón.
- Lentes: Supresión de histéresis, corriente de sonda con ajuste manual o automático, corrección de astigmatismo manual y electrónico.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino, rastreo automático de foco.
- Cámara y platina con motorización de los ejes X e Y.
- Detectores de electrones: secundarios y retrodispersados en modo composición y topográfico.



Figura 3. 23 Microscopio electrónico de barrido

El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Asimismo, está capacitado para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos evitar el pretratamiento de las muestras. Dispone de un sistema criogénico para la preparación y acondicionamiento de muestras, especialmente las biológicas, lo que constituye una alternativa a los métodos de preparación tradicionales.

La instalación cuenta con diversa instrumentación para llevar a cabo las sucesivas etapas para la preparación, observación y evaluación final de las muestras. Además de los detectores de electrones secundarios y retrodispersados, el microscopio está equipado con un analizador por energías dispersas de rayos X de Bruker AXS Microanalysis con las siguientes características:

- Resolución de 128 eV en el pico $K\alpha$ del Mn a la mitad de su altura
- Área activa de 10 mm²
- Aplicación informática Quantax 200, capaz de manejar espectros de energías dispersivas de Rayos X, perfiles de distribución de elementos a lo largo de una línea y mapas de distribución de elementos en un área seleccionada.

CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.1 INTRODUCCIÓN

Para la realización de cada ensayo se han llevado a cabo una serie de procesos. A continuación, se explican detalladamente.

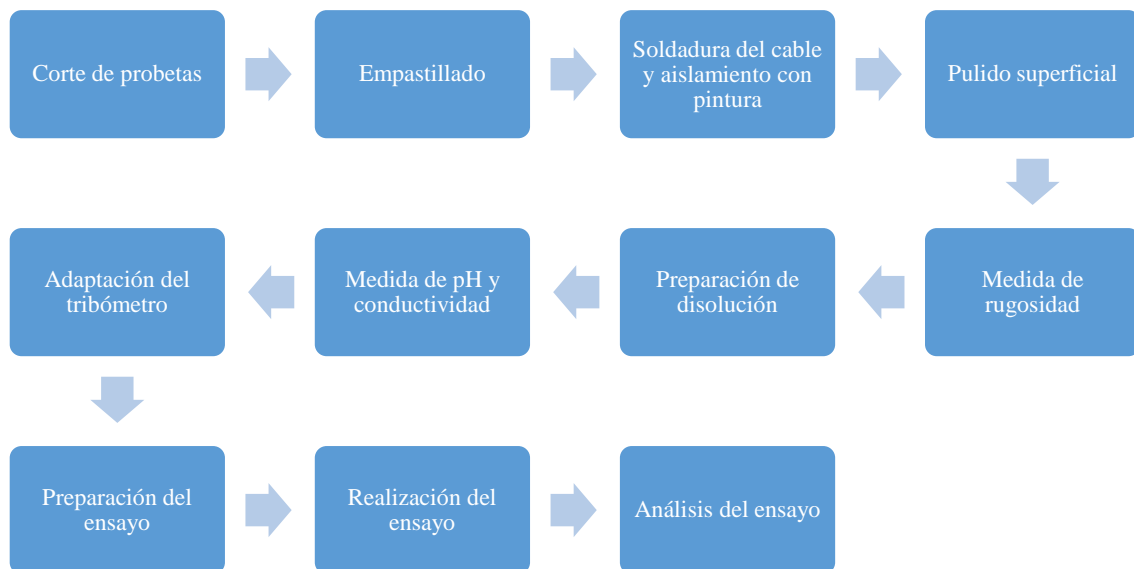


Figura 4. 1 Esquema del orden de los procesos seguidos

La secuencia de ensayo puede variar ligeramente en determinadas circunstancias. En el caso de los ensayos en los que se trabaja solo con la disolución de saliva artificial, directamente se le mide el pH y la conductividad.

En los ensayos en los que la disolución de trabajo es la mezcla de saliva artificial con líquido iónico, se le añade la proporción correspondiente a la saliva y se coloca en el agitador magnético. Posteriormente se mide el pH y la conductividad.

De la misma forma, si la disolución de trabajo es la mezcla de ácido cítrico y saliva artificial, se realiza dicha mezcla y se le miden los valores característicos.

Por otro lado, la preparación del ensayo también variará cuando se realicen los ensayos de capa fina de líquido iónico. Para ello, se usa la máquina de “spin coating”, donde se coloca la probeta para que, colocando en la superficie superior el líquido iónico necesario, se forme una capa fina.

En resumen, los grupos de ensayos realizados se recogen en la siguiente tabla:

Grupo de ensayos	Velocidad (rpm)	Disolución
1°	60	Saliva artificial
2°	60	Saliva artificial + 1% Ácido cítrico
3°	60	Saliva artificial + 1% DCi
4°	60	Saliva artificial + 1% DSa
5°	60	Saliva artificial + capa fina DCi
6°	60	Saliva artificial + capa fina DSa

Tabla 4. 1 Disoluciones usadas en los distintos grupos de ensayos

4.2 PREPARACIÓN DE PROBETAS

Al tratarse de ensayos de tipo “pin-on-disk”, estos deben realizarse en un disco giratorio del material que queremos estudiar frente a una esfera estacionaria. Por esto, en este trabajo se trabaja con probetas de sección circular de la aleación a estudiar, Ti6Al4V.

Las probetas, como ya se ha explicado en el primer capítulo, deben de estar conectadas eléctricamente al equipo que va a medir el potencial, que en nuestro caso es un multímetro. Además, la probeta debe servir como electrodo de trabajo. Para ello se aislarán dejando libre su superficie superior, y se les soldará un cable para facilitar su conexión. De esta forma, usando una célula especial donde se incluya también un electrodo de referencia, permitirá determinar el potencial de la muestra.

4.2.1 Corte de probetas

Las probetas de sección circular de la aleación de titanio se cortan de un redondo de aleación de Ti6Al4V de diámetro 16 mm y con una altura de 10 mm.

4.2.2 Empastillado

Para realizar los ensayos de tribocorrosión es necesario aislar eléctricamente las superficies de la probeta que no van a ser ensayadas, para ello se realiza su embutición en resina epoxi de curado a temperatura ambiente.

4.2.3 Soldadura de cable y aislamiento

En la parte inferior se le realiza un pequeño taladro para que se le pueda soldar con estaño el cable que permitirá la conexión eléctrica de las probetas al multímetro para obtener los valores de potencial a circuito abierto.

Después se pinta esta zona con pintura sintética blanca para su aislamiento. Deberá de comprobarse también con un amperímetro que la probeta conduce, por esto se tendrá especial

cuidado al pintar, ya que, si la pintura se introduce en el contacto entre el cable y la probeta, ésta no conducirá.



Figura 4. 2 Superficie inferior de la probeta aislada

4.2.4 Pulido superficial

Se lija la superficie superior con distintos discos de lijado de carburo de silicio de tamaños 600, 1200 y 2500 hasta que quede una rugosidad menor o igual a $0,2 \mu\text{m}$. El tiempo empleado en cada disco es de 3 minutos.

4.2.5 Medida de rugosidad

Una vez preparadas las probetas de Ti6Al4V, se miden los valores de rugosidad media (Ra) y total (Rt). De acuerdo con la norma DIN 4768 se han realizado medidas en dos direcciones distintas.

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,13	1,145
2	0,155	1,075
3	0,145	1,165
Valor medio	0,143	1,128

Tabla 4. 2 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,095	0,97
2	0,13	0,99
3	0,165	1,95
Valor medio	0,13	1,30

Tabla 4. 3 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,16	1,17
2	0,15	2,375
3	0,14	1,17
Valor medio	0,15	1,57

Tabla 4. 4 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% DCi

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,16	1,12
2	0,17	1,44
3	0,145	1,165
Valor medio	0,158	1,24

Tabla 4. 5 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y 1% DSA

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,135	1,98
2	0,15	1,795
3	0,155	1,45
Valor medio	0,147	1,742

Tabla 4. 6 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi

Ensayo	Ra (μm)	Rt (μm)
1	0,17	1,14
2	0,165	1,175
3	0,145	1,24
Valor medio	0,16	1,185

Tabla 4. 7 Rugosidades medidas en ensayos con saliva artificial y capa fina DSA

4.3 PREPARACIÓN DE DISOLUCIÓN

4.3.1 Realización de disolución de trabajo

Se realiza la mezcla teniendo en cuenta las proporciones y cantidades. Dependiendo de en qué caso estemos, se le añadirá a la saliva el líquido iónico correspondiente o ácido cítrico.

4.3.1.1 Realización de la saliva artificial

Se realiza la simulación de la saliva mediante una disolución en PBS (phosphate buffer solution) de pH 7, con un 8% de cloruro de sodio y 0,2% de cloruro potásico.

El pH de esta disolución es de $6,37 \pm 0,07$, y su conductividad, $99,82 \pm 0,68$ mS.

4.3.1.1.1 Mezcla de saliva artificial con líquido iónico

En los ensayos que se necesite se añade un 1% de líquido iónico (DCi o DSa, se especifica en cada caso) a la saliva artificial. La mezcla se realiza mediante un agitador magnético durante 2 minutos, a 600 rpm.

De la mezcla de saliva artificial con DSa se obtiene un pH de 6,3, y conductividad $99,14 \pm 0,06$ mS. Si la saliva se mezcla con DCi el pH es de 6,4, y la conductividad $98,3 \pm 0,87$ mS.

4.3.1.1.2 Mezcla de saliva artificial con ácido cítrico

En otro grupo de ensayos se le añade un 1% de ácido cítrico a la disolución de saliva artificial. El pH es de 2,9, y la conductividad $98,52 \pm 0,29$.

4.3.2 Medición de conductividad y pH

Se mide la conductividad de la disolución y el pH con los equipos adecuados y anteriormente explicados. En ambos casos se deja un tiempo para la estabilización de la medida.

Los valores de pH y conductividad medidos para cada tipo de disolución se dan en la siguiente tabla, observándose que sólo en el caso del ácido cítrico se observa un cambio importante en el pH, como era previsible. En el caso de la conductividad se obtienen distintos valores en cada caso, pero muy similares, la adición de los líquidos iónicos o del ácido cítrico prácticamente no modifican el valor de la conductividad.

Disolución	pH	Conductividad (mS)
Saliva artificial	$6,37 \pm 0,07$	$99,82 \pm 0,68$
Saliva artificial + 1% DCi	$6,4 \pm 0,05$	$98,3 \pm 0,87$
Saliva artificial + 1% DSa	$6,3 \pm 0,05$	$99,14 \pm 0,06$
Saliva artificial + 1% ácido cítrico	$2,9 \pm 0,05$	$98,52 \pm 0,29$

Tabla 4. 8 pH y conductividad medidas en las distintas disoluciones

4.4 ADAPTACIÓN DEL TRIBÓMETRO

Ya que partimos de un tribómetro con la configuración de punzón sobre disco convencional (Figura 4.3), se deben llevar a cabo unas modificaciones para que podamos realizar los ensayos.

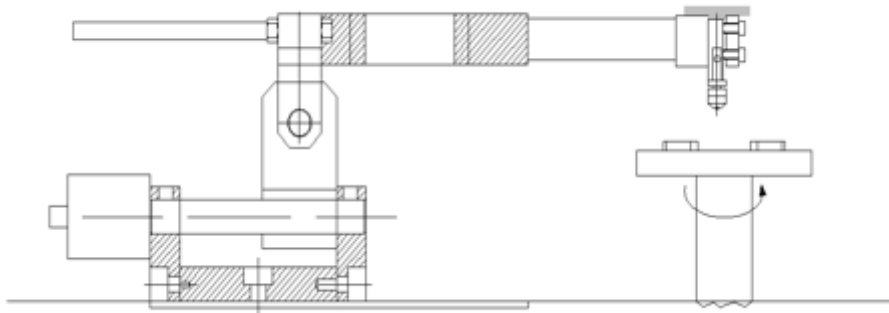


Figura 4. 3 Tribómetro de microtest con configuración de punzón sobre disco

Lo primero que se debe hacer es diseñar una célula electrolítica donde podamos realizar los ensayos necesarios. Por ello usaremos un recipiente de ensayos de material aislante donde colocaremos las probetas y que se acoplarán al tribómetro mediante tornillos y arandelas de teflón.

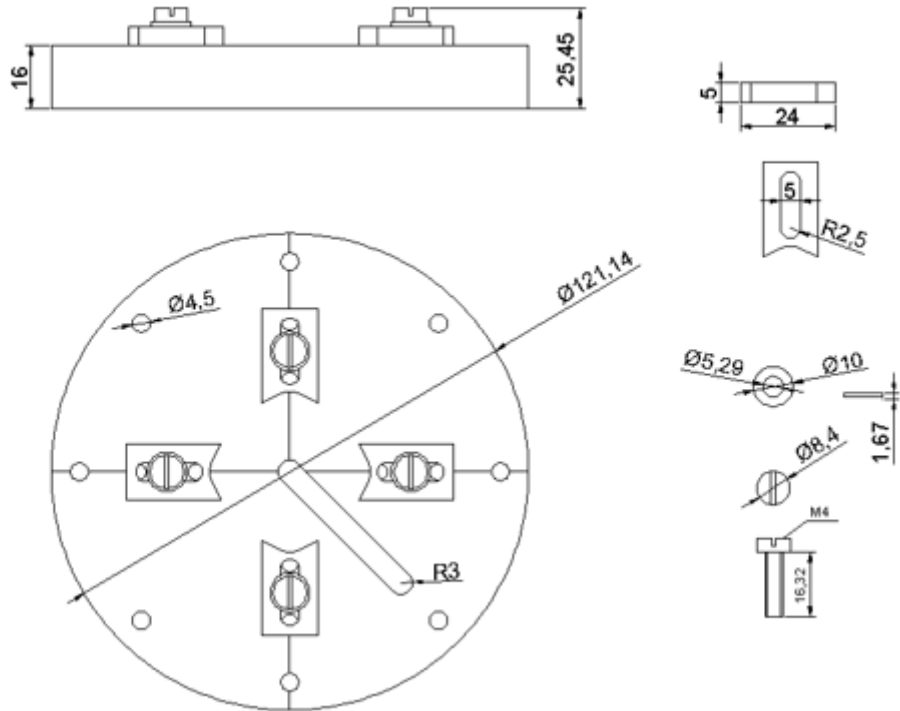


Figura 4. 4 Parte interior del recipiente de ensayos

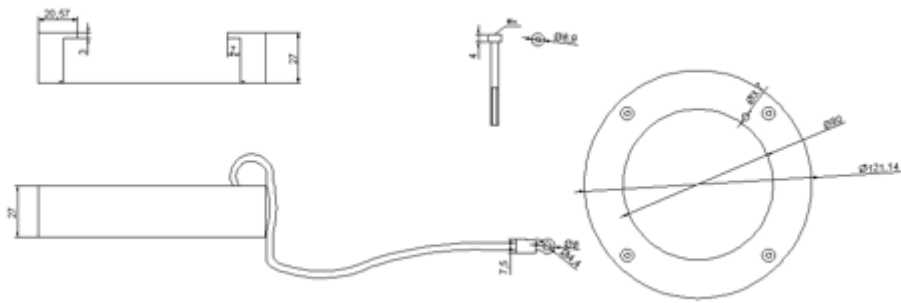


Figura 4. 5 Parte superior del recipiente de ensayos

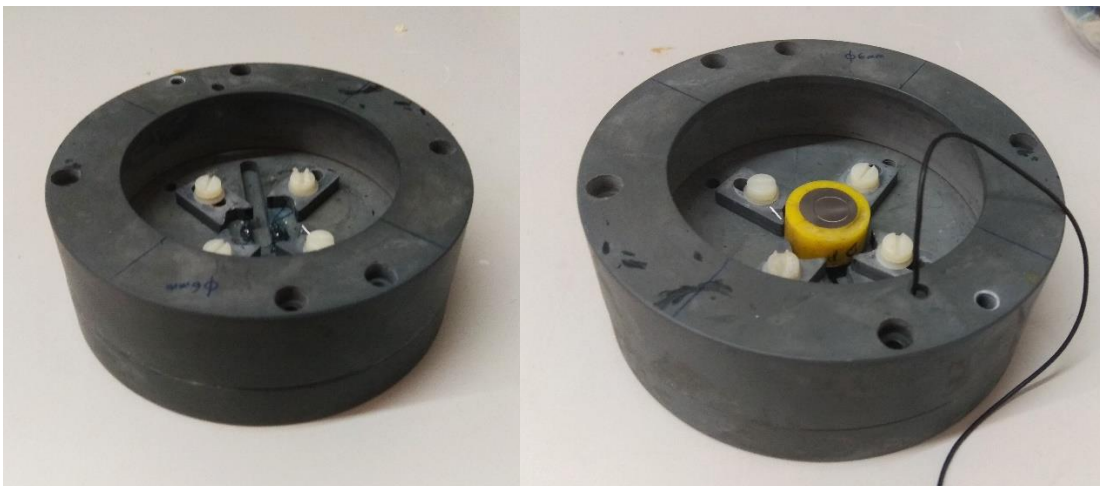


Figura 4. 6 Recipiente de ensayos

4.5 PREPARACIÓN DEL ENSAYO

Se coloca la probeta en el recipiente de ensayos teniendo en cuenta que nos tiene que quedar centrado para que la huella realizada por el punzón quede dentro de la superficie de esta. Se sujeta bien con los topes para evitar su deslizamiento. El cable de la probeta se conectará al conector correspondiente que encontramos en la parte inferior del plato giratorio, como se ve en la Figura 4.8, dependiendo de donde hayamos conectado el cable que une el multímetro con el tribómetro. Como se observa en la Figura 4.7, en este caso se conecta la probeta al verde.



Figura 4. 7 Conexión del multímetro al tribómetro

Seguidamente colocamos el electrodo de referencia y la sonda que medirá la temperatura del ensayo. El electrodo de referencia también irá conectado al multímetro. A su vez, después de haber lavado con el baño de ultrasonidos el punzón y la bola durante cinco minutos, los ponemos en su posición, colocando también la carga, comprobando que quede equilibrado.

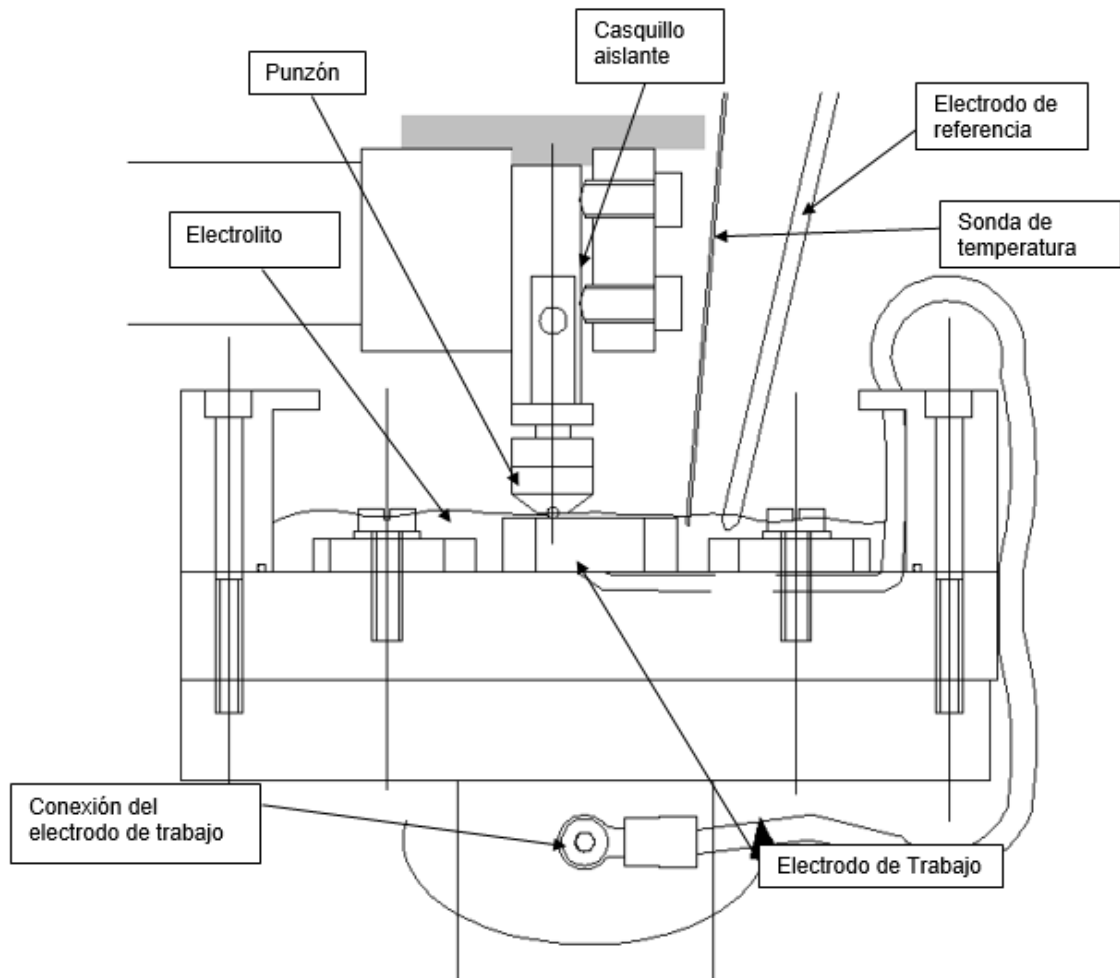


Figura 4. 8 Detalle del acoplamiento del vaso al tribómetro, las conexiones, y la disposición de los electrodos y la sonda de temperatura

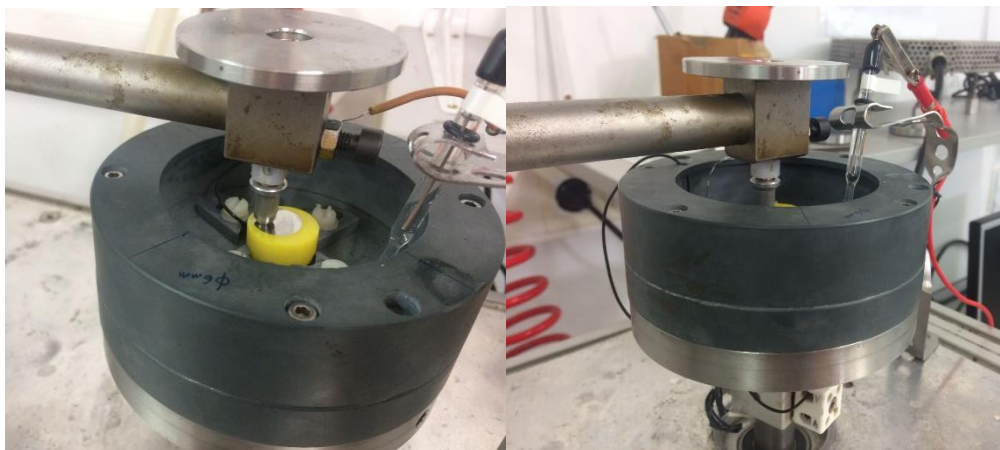


Figura 4. 9 Distintas vistas del montaje del vaso del tribómetro

4.5.1 Creación de capa fina

En algunos casos se le aplica una capa fina con 0,1ml de líquido iónico (DCi y DSa) en la superficie antes de colocarla en el recipiente de ensayos. Para ello, se usa la máquina para recubrimientos, mediante la que, durante un minuto, tras haberle realizado el vacío, la probeta gira a 3000 rpm para que el líquido se distribuya lo más uniformemente posible por toda la superficie.



Figura 4. 10 Probeta con capa fina de líquido iónico

4.6 REALIZACIÓN DEL ENSAYO

Para cada ensayo se ajustan los parámetros en el programa. Estos datos son:

- Radio de la huella: 5mm
- Velocidad de giro: 60 rpm
- Carga aplicada: 1N
- Longitud recorrida: 200m

Estos datos son comunes a todos los ensayos y se han establecido por un estudio previo. Al estar simulando, en la medida de lo posible, las condiciones de masticación, la velocidad elegida tiene que ser baja, por eso se elige de 60 rpm. De igual forma se plantea la elección de la carga, por ello se usa una carga de 1N. Esta carga produce una presión de contacto media y máxima calculadas mediante la expresión de Hertz para el caso de una esfera sobre superficie plana.

$$P_{\max} = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi a^2} = 1,22 \text{ GPa}$$

$$P_{media} = \frac{F}{\pi a^2} = 0,82 \text{ GPa}$$

$$\text{Siendo } a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}}}$$

donde

F=1N

Módulo de Poisson del Titanio: $\nu_1 = 0,34$

Módulo de elasticidad del Titanio $E_1 = 115.000 \text{ MPa}$

Módulo de Poisson de la bola de Zafiro: $\nu_2 = 0,23$

Módulo de elasticidad de la bola de Zafiro $E_2 = 370.000 \text{ MPa}$

d_1 : diámetro de la bola = 2mm

$d_2 = \infty$

Antes de que empiece a girar la probeta, se establecen diez minutos para que el potencial se estabilice. De la misma forma pasarán diez minutos después de que haya dejado de girar para que el ensayo finalice. De forma experimental se ha comprobado que este tiempo es suficiente para que el potencial del sistema en circuito abierto se estabilice.

Al tratarse de ensayos de tribocorrosión, es decir, en los que se estudian los efectos tribológicos y corrosivos al mismo tiempo, el objetivo es estudiar tanto la fricción producida entre dos cuerpos en movimiento y el desgaste producido entre éstos como efecto tanto de la fricción, como de la corrosión.

Por esto, el programa recoge los datos de fricción que produce la bola del punzón sobre la probeta y la diferencia de potencial medida entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Este último electrodo es la probeta. También se medirá la temperatura de la disolución. El programa toma estos valores cada segundo.

4.7 ANÁLISIS POSTERIOR

Al acabar el ensayo se realizan análisis para medir el desgaste en la bola y la probeta, así como para evaluar los datos de fricción y potencial.

4.7.1 Análisis del desgaste

4.7.1.1 Mediante microscopio óptico

De esta forma analizamos la huella de la bola, se realizan fotos con distintos aumentos. Estas fotos nos permiten obtener las dimensiones de dicha huella.

4.7.1.2 Mediante perfilometría óptica

Así medimos el desgaste de la huella de la probeta. Se procederá por la medida en cuatro zonas distintas de la huella que indicaremos al programa.

Una vez que el perfilómetro ha escaneado la huella, la superficie se rectifica mediante plano cuadrático por sustracción. Después se señala el contorno de la huella y se le aplica el operador de eliminación de forma mediante un polinomio de grado 5. Posteriormente se realiza la extracción de perfiles de superficie mediante un conjunto de puntos que marcamos en zig-zag en la huella y en exterior. También se aplica el operador de conversión en series.

Para poder calcular el volumen de desgaste en la huella se mide primero la distancia oblicua de la huella en cada zona.

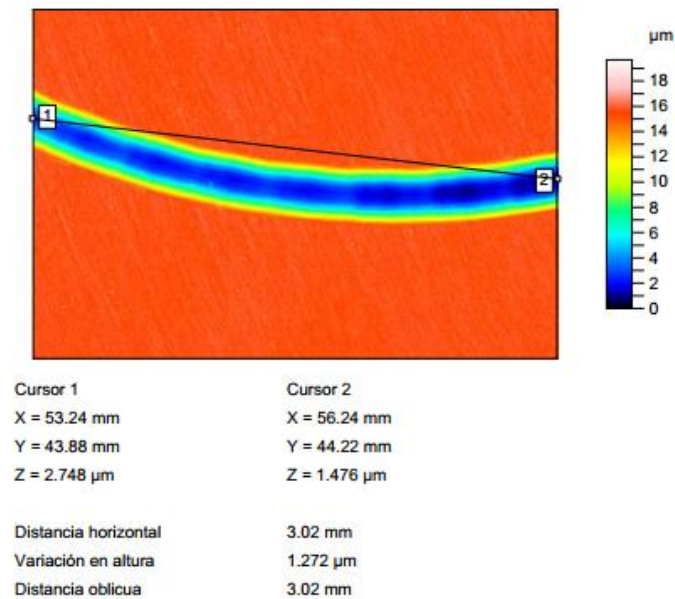
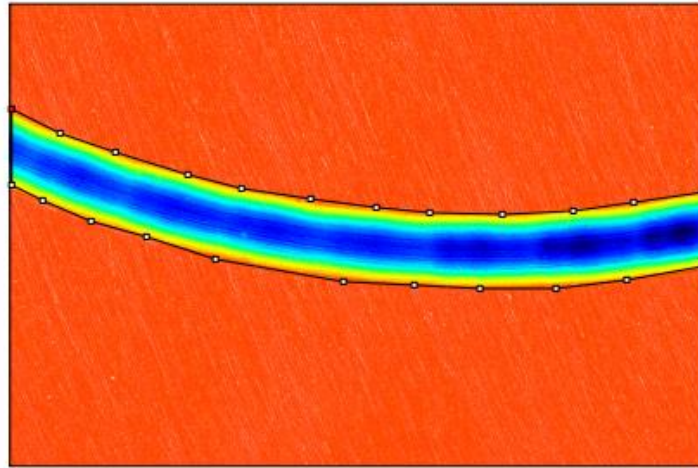


Figura 4. 11 Ejemplo de medida de distancia

Seguidamente se delimita el área de la huella en la imagen generada y el software calcula el volumen de hueco existente en la huella y el de pico, que corresponde a las rebabas, que se producen en el borde de esta.



	Hueco	Pico
Superficie (mm ²)	0.9668	0.01443
Volumen (μm ³)	8302803	5455
Max. profundidad/altura (μm)	15.45	1.794
Media profundidad/altura (μm)	8.588	0.378

Figura 4. 12 Ejemplo de medida de volumen agujero-pico

Con estos valores, y considerando el radio de la huella, se procede a calcular el volumen desgastado.

Para calcular dicho volumen de desgaste, se calcula la longitud de arco en cada zona mediante:

$$L_{arco} = 2 * \arcsen\left(\frac{Longitud_{cuerda}}{2 * R_{huella}}\right) * R_{huella} \quad [4.1]$$

Donde la longitud de la cuerda es la distancia oblicua medida en cada zona, R_{huella} es el radio de la huella, que en todos los ensayos es 5mm, y L_{arco} es la longitud de arco que queremos calcular.

Después se calcula el volumen de desgaste en cada trozo:

$$VD_{trozo} = VD_{hueco} - VD_{pico} \quad [4.2]$$

Donde VD_{hueco} es el volumen de hueco, y VD_{pico} es el volumen de pico.

Ahora se calcula el volumen de desgaste que correspondería a toda la probeta, según cada zona:

$$VD_{probeta} = 2 * \pi * R_{huella} * \frac{VD_{trozo}}{L_{arco}} \quad [4.3]$$

Finalmente, el volumen de desgaste medio será el promedio de los cuatro valores medidos, en mm³.

4.7.1.3 Mediante microscopio electrónico

De esta forma se analizan los componentes que hay en la superficie de la probeta, pudiendo analizar distintas partes y partículas de esta. También obtenemos una mejor imagen de la huella con mayor resolución y determinar los mecanismos de desgaste.

4.7.2 Análisis de la fricción

Como ya se ha dicho, el programa recoge los datos de fricción, por lo que se procede a obtener el valor medio y su desviación típica. A su vez se realizan también las correspondientes gráficas para poder observar cómo varía la fricción con el tiempo.

4.7.3 Análisis de la corrosión

Los datos para el estudio de la corrosión, es decir, el potencial medido por el multímetro, son también obtenidos del mismo programa que los datos de tribología. Al igual que en el análisis de fricción, se calcula la media y desviación típica de todos los valores medidos. Para ver la evaluación con el tiempo de dicho potencial se representa gráficamente.

CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 INTRODUCCIÓN

En este apartado se presentan los resultados de desgaste, fricción y potencial de los ensayos tribocorrosivos.

Como ya se ha explicado en el capítulo anterior, los parámetros de velocidad, distancia recorrida, radio de la huella y carga son comunes a todos los ensayos. Para cada tipo de ensayo se han realizado al menos tres ensayos.

Todos los valores de potencial medidos están referenciados al electrodo de referencia Ag/AgCL.

Radio de la huella	5 mm
Distancia recorrida	200 m
Carga	1 N
Velocidad	60 rpm

Tabla 5. 1 Parámetros comunes a todos los ensayos

En la Tabla 4.1 del capítulo anterior se muestra el resumen de los ensayos realizados.

5.2 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA

Los datos medidos de pH y conductividad son los recogidos en la Tabla 5.2.

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	6,5	101
2	6,4	98,92
3	6,4	99,77
Valor medio	6,43 ($\pm 0,06$)	100 (± 1)

Tabla 5. 2 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial

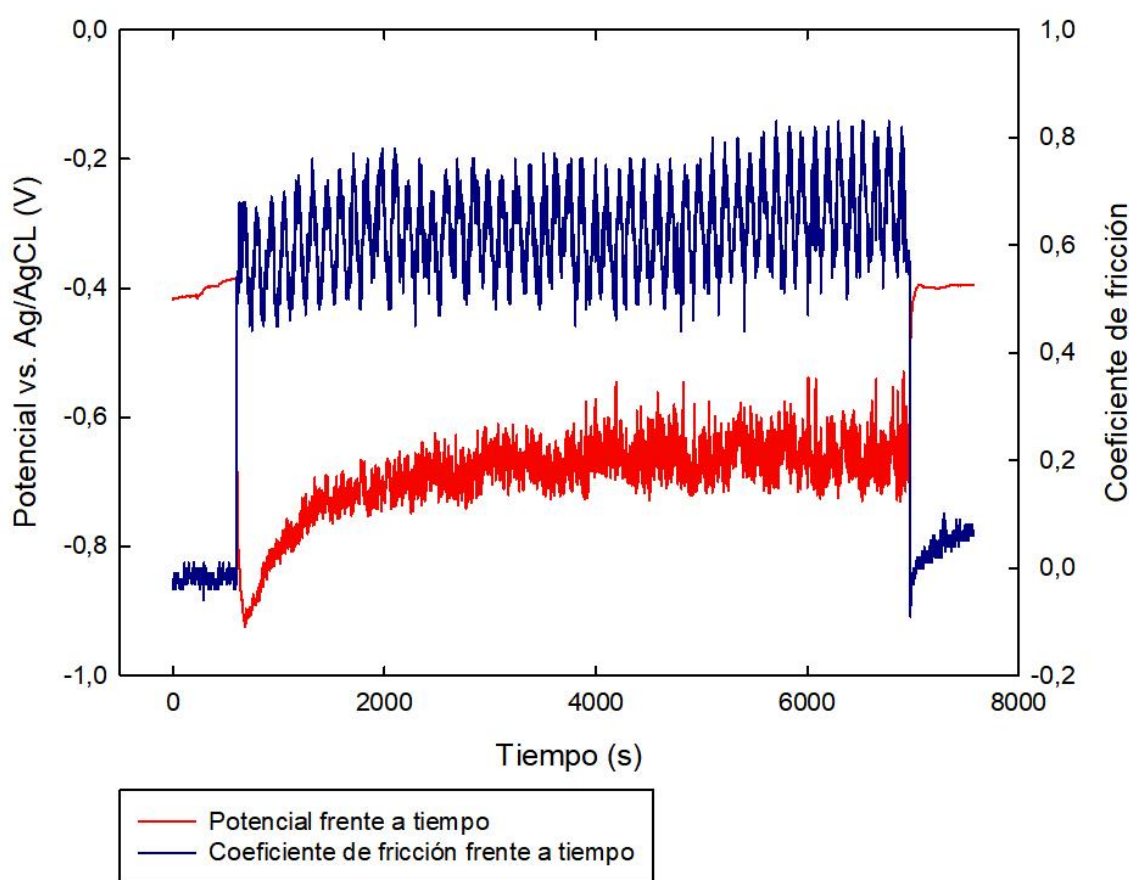
Como puede observarse, el valor de pH se mantiene prácticamente constante, mientras que la conductividad varía dentro de un pequeño rango aun cuando la disolución de saliva artificial es la misma.

Los valores obtenidos de coeficiente de fricción, desgaste y potencial se muestran en la siguiente tabla:

Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,63	0,01	$9,22 \cdot 10^{-2}$	$7,69 \cdot 10^{-3}$	-0,73	0,04

Tabla 5. 3 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial

A continuación, se representa una curva típica de evolución del coeficiente de fricción y el potencial para que se pueda ver como varían con el tiempo. Tanto antes del ensayo como después del ensayo se han dejado diez minutos de estabilización del sistema.



Gráfica 5. 1 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial

Como vemos en la Gráfica 5.1, el valor medio del coeficiente de fricción se estabiliza y permanece relativamente constante durante el recorrido, sin embargo, se observa un comportamiento cíclico en los datos de fricción, con una subida y bajada alternativa de los valores con una amplitud entre los valores máximos y mínimos de cada ciclo de, aproximadamente, 0,25. Este comportamiento cíclico de los valores de fricción puede atribuirse a la entrada y salida de partículas de desgaste del contacto, produciendo picos de fricción cuando las partículas son expulsadas del contacto debido a la fuerza centrífuga. Este comportamiento cíclico en la evolución de la fricción durante los ensayos se repite a menudo para el resto de condiciones ensayadas.

En cuanto a los valores de potencial, podemos ver como el valor de E_{ocp} sufre una caída súbita de valores al inicio del ensayo, pasando de valores de $-0,4$ V en la situación sin desgaste, a casi $-0,9$ V al iniciarse el ensayo y eliminarse la capa pasiva del Titanio debido al deslizamiento con la bola de zafiro. Según va avanzando el ensayo, este potencial va subiendo progresivamente su valor hasta situarse en un valor cercano a los $-0,7$ V. Una vez que ha terminado el ensayo, el valor de potencial E_{ocp} vuelve a situarse en valores similares a los observados antes del ensayo, indicando la alta capacidad de repasivación de esta aleación de Ti6Al4V en el medio estudiado.

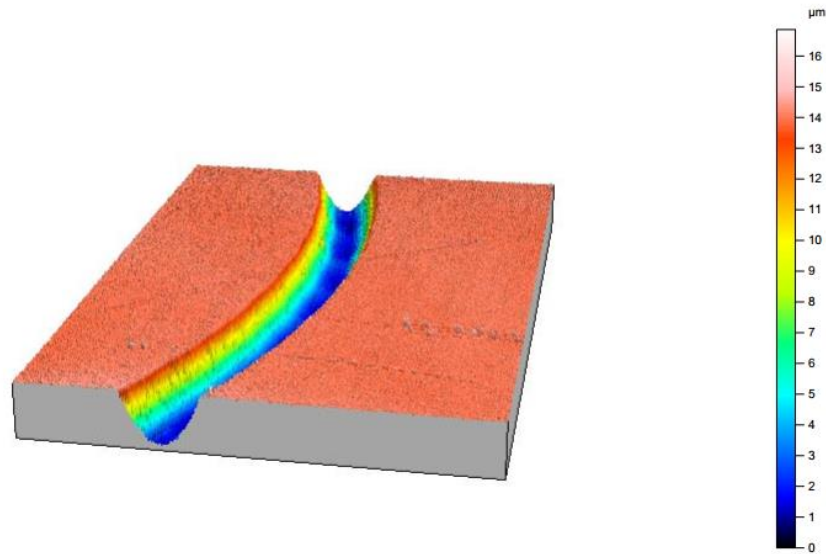


Figura 5. 1 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial

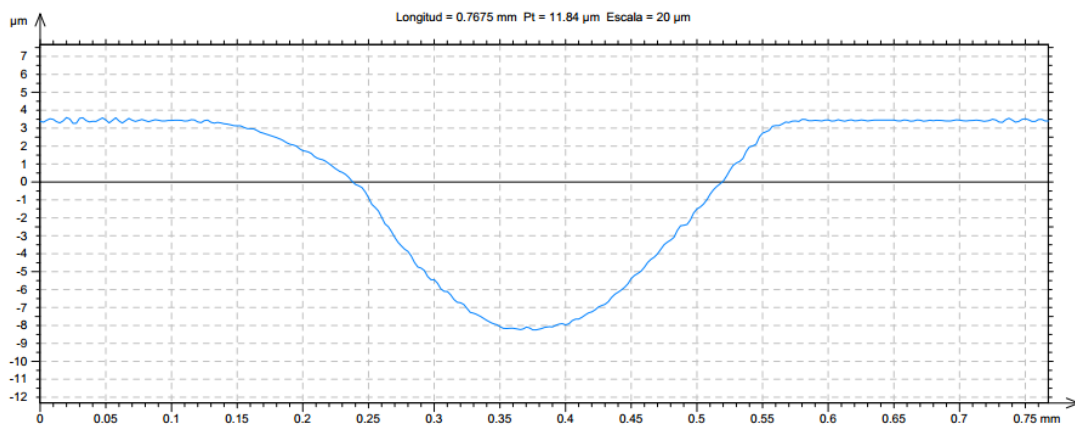


Figura 5. 2 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial

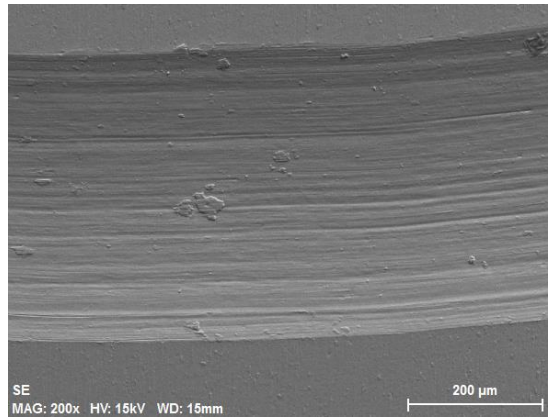


Figura 5. 3 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial

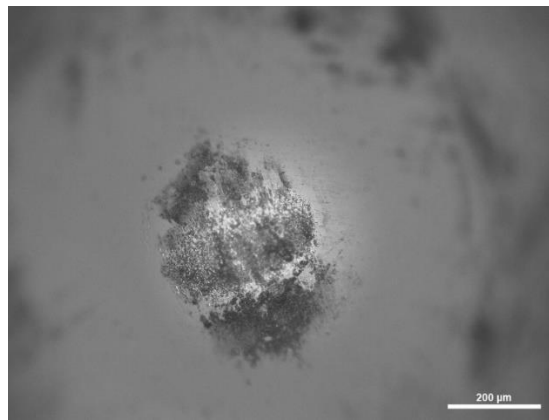


Figura 5. 4 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial

En la Figura 5.3 se muestra la huella de desgaste producida en la superficie del Ti6Al4V. En esta huella se observa desgaste abrasivo por las marcas paralelas dentro de la huella. También hay desgaste adhesivo ya que en la bola de zafiro quedan adheridas partículas de la aleación de titanio (Figura 5.4).

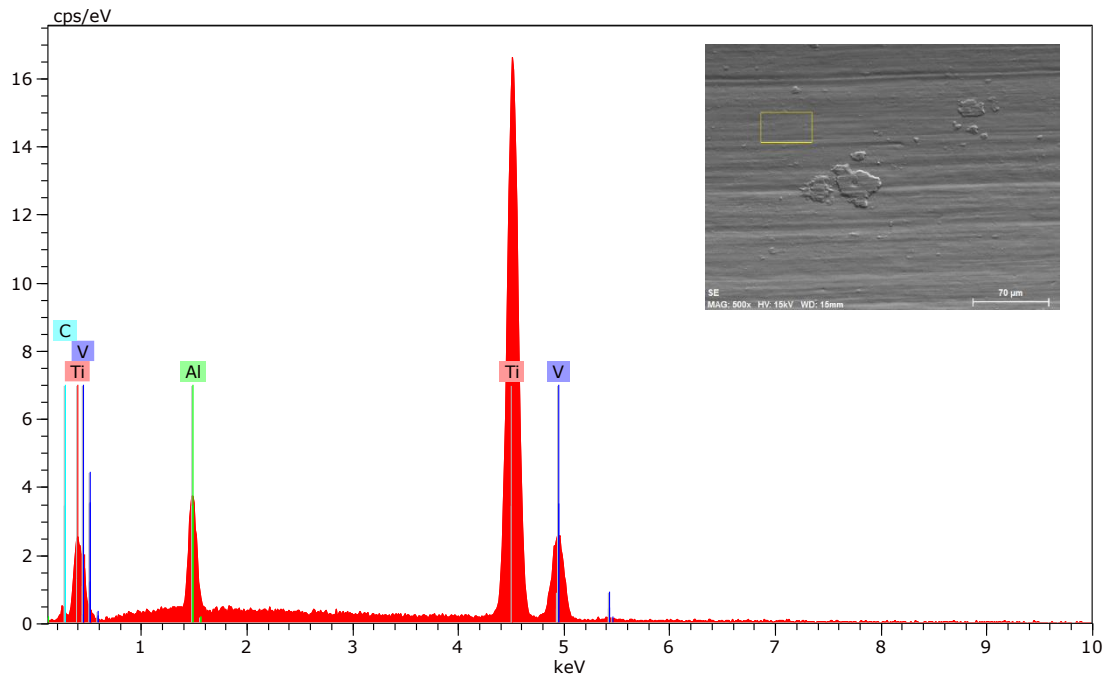


Figura 5. 5 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial

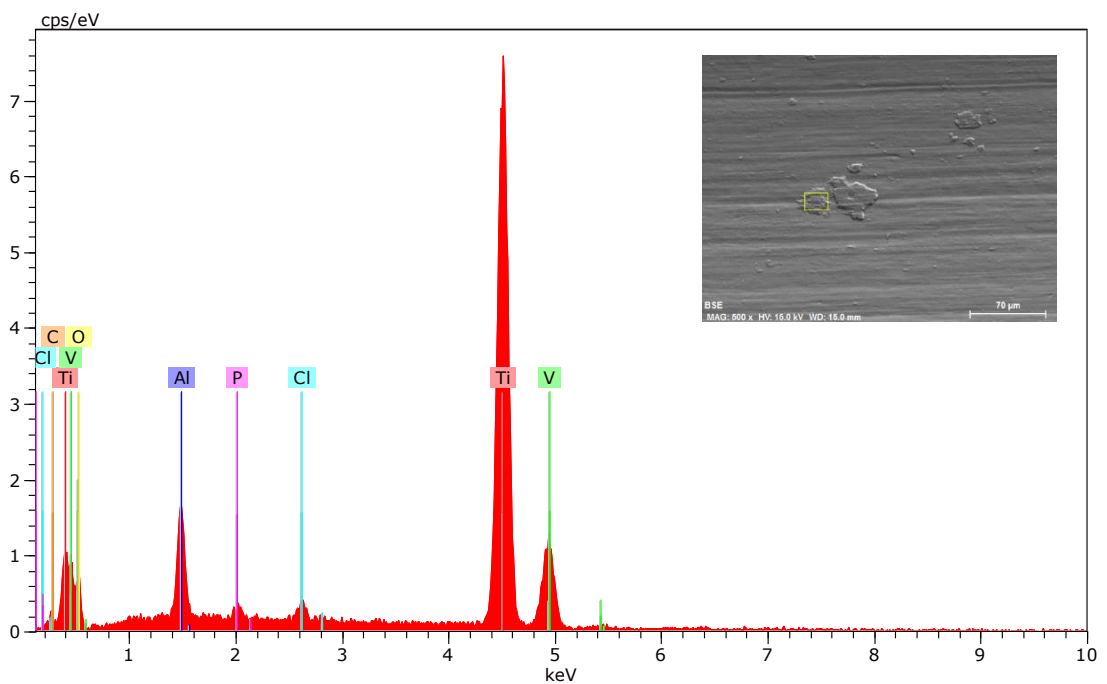


Figura 5. 6 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial

Analizando una partícula de las que se encuentran en la huella se ve que ésta contiene, a parte de titanio, aluminio y vanadio, otros componentes como carbono, cloro, fósforo y oxígeno. La aparición de elementos como el oxígeno, indica la formación de óxidos.

5.3 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y ÁCIDO CÍTRICO

En este apartado se le añade a la saliva un 1% de ácido cítrico.

Los valores de pH y conductividad de la disolución después de añadirle la cantidad de ácido cítrico correspondiente son los siguientes:

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	2,9	98,4
2	2,9	98,3
3	2,9	98,85
Valor medio	2,9 (±0)	98,5 (±0,3)

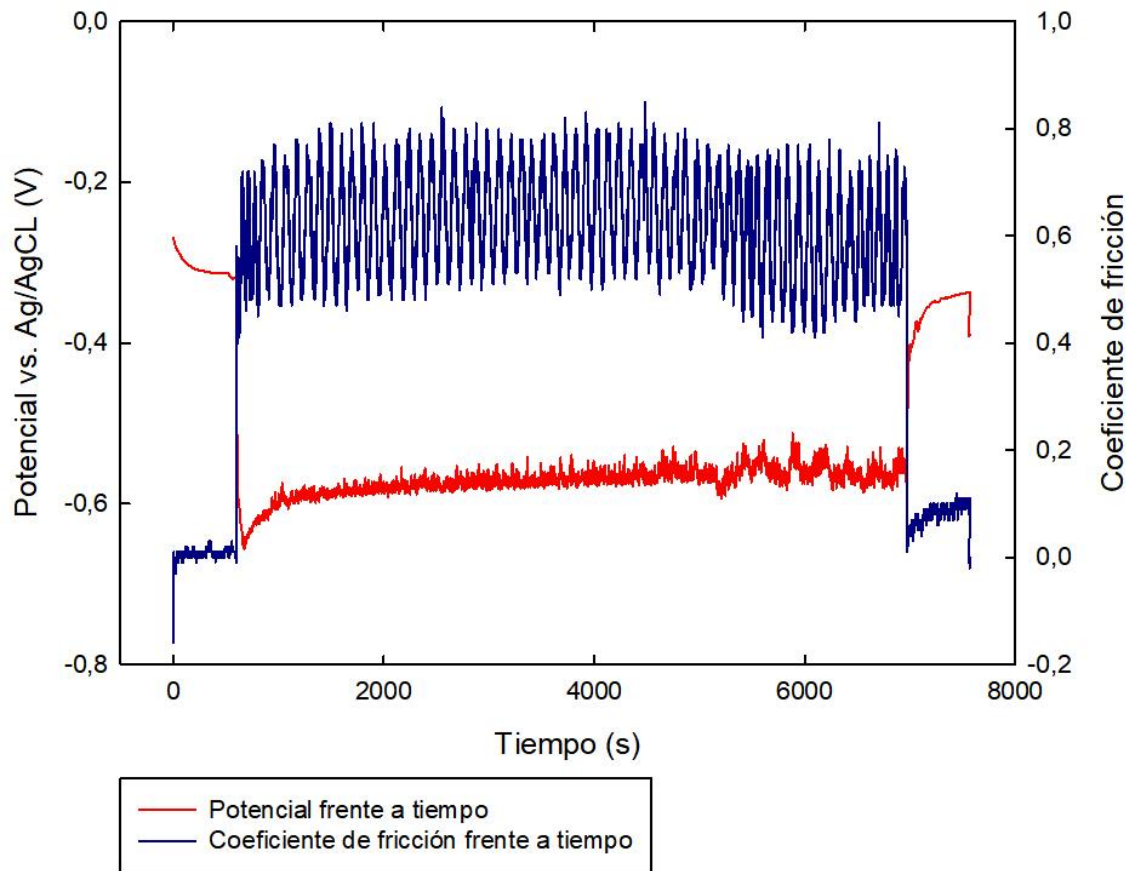
Tabla 5. 4 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico

Como puede verse en la Tabla 5.4, los valores de pH bajan con respecto a los de únicamente saliva artificial, como era de esperar al añadir un ácido.

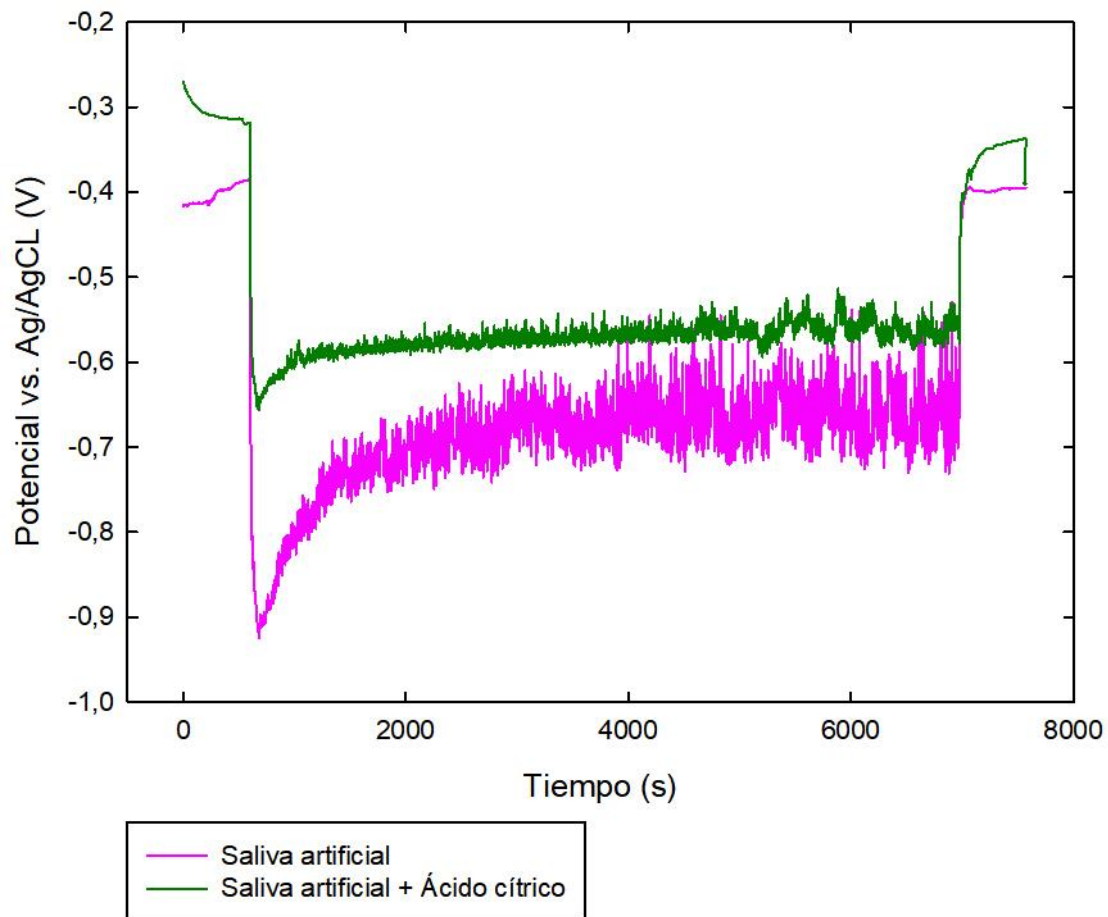
Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,58	0,05	$9,62 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	-0,576	0,003

Tabla 5. 5 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% ácido cítrico

En la Tabla 5.5 se recogen los valores de fricción, desgaste y el potencial medidos durante los ensayos. El valor medio de la fricción baja con respecto al caso anterior en el que solo se usaba la saliva, de 0,63 a 0,58. Sin embargo, en la Gráfica 5.2 sigue observándose ese comportamiento cíclico de los valores de fricción debido a la generación y expulsión de las partículas del contacto. El volumen de desgaste aumenta ligeramente si comparamos con el apartado anterior. El potencial en este caso sube de -0,73 a -0,576, lo que significa que el material se comporta de forma más catódica, es decir, se vuelve más pasivo.



Gráfica 5. 2 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico



Gráfica 5. 3 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% ácido cítrico

En la Gráfica 5.3 se compara el potencial obtenido solo con saliva, con el caso en el que se le añade ácido cítrico. Se observa que los valores de potencial son más negativos cuando solo hay saliva artificial, al igual que la variación de los valores de potencial durante las medidas es superior. Lo que vemos en común es que en ambos casos el potencial empieza con un valor mayor, y va bajando durante los primeros minutos después de que el tribómetro empiece a girar.

El hecho de que el coeficiente de fricción sea menor y el potencial más positivo que en el caso de saliva artificial puede deberse a la naturaleza de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el área de contacto entre bola y probeta. Así, se forman capas tribológicas en la zona de contacto que se hacen más estables en presencia de ácido cítrico. Es decir, la acidificación de la solución favorece la repasivación del material.

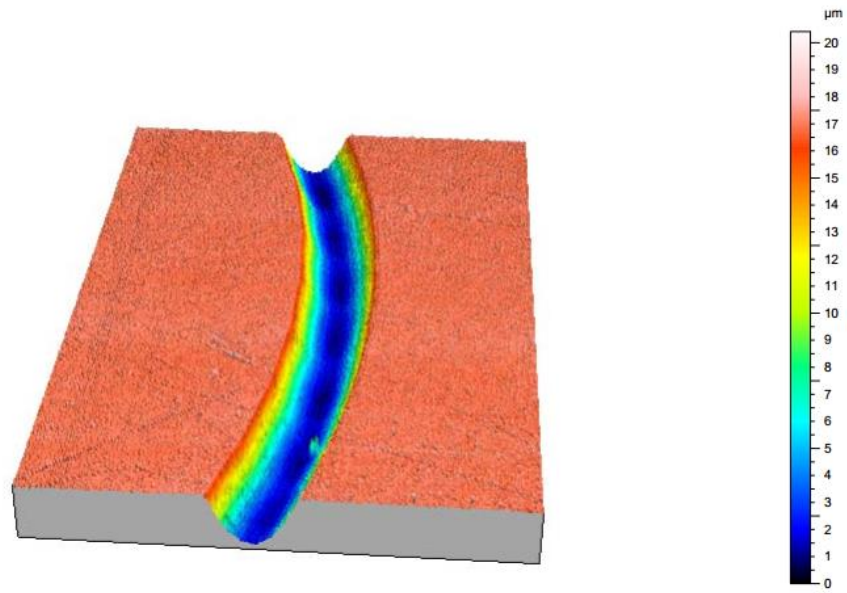


Figura 5. 7 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico

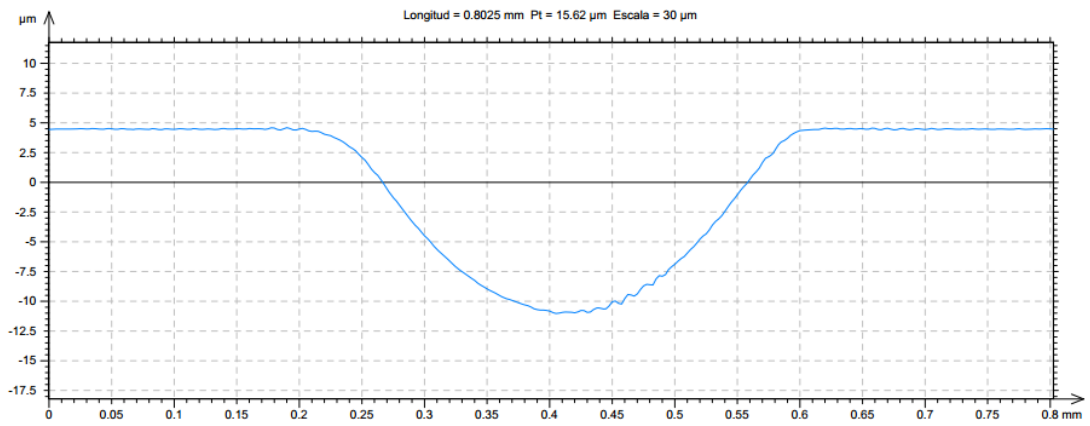


Figura 5. 8 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% ácido cítrico

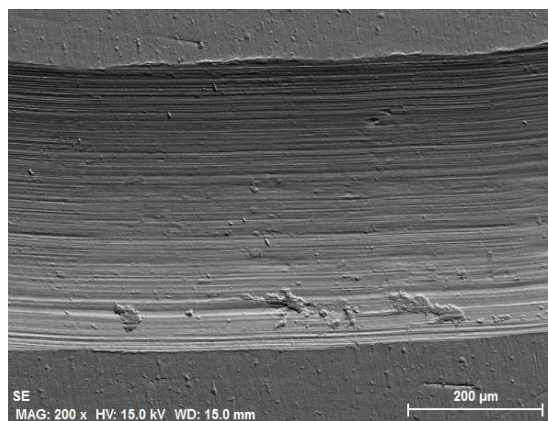


Figura 5. 9 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% ácido cítrico

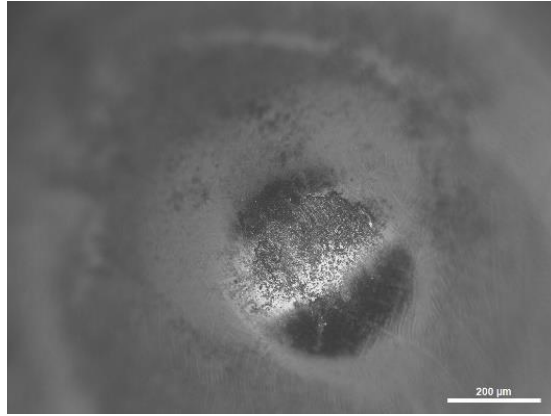


Figura 5. 10 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% ácido cítrico

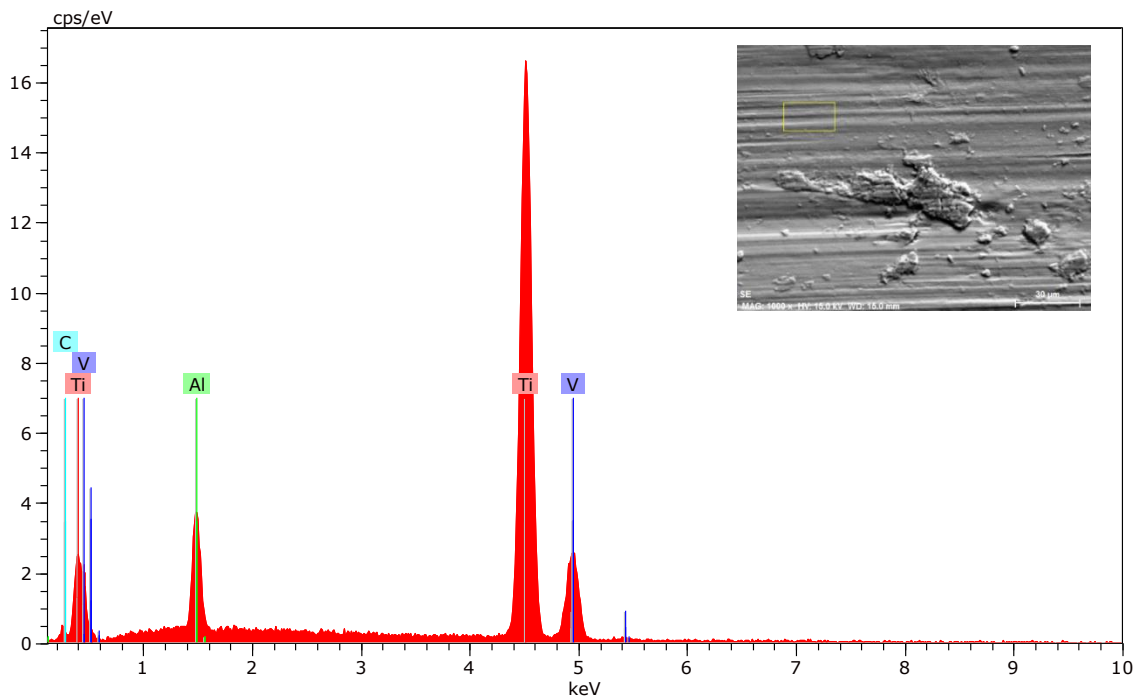


Figura 5. 11 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% ácido cítrico

El mecanismo de desgaste es similar al caso anterior, como puede verse en la morfología de la huella del perfil 3D y de la morfología electrónica. Al analizar la composición de una parte de la huella de la probeta se ve que, a parte de los componentes de la aleación, es decir, titanio, aluminio y vanadio, encontramos también carbono.

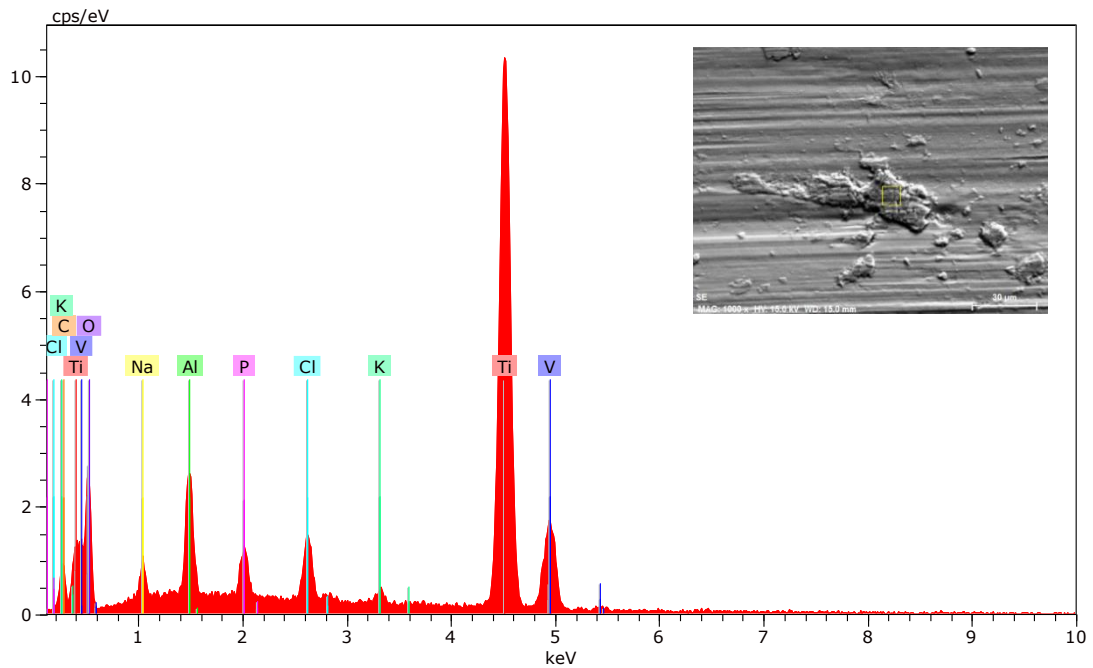


Figura 5. 12 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% ácido cítrico

Si analizamos una pequeña partícula de las que observamos en la huella, se encuentran también potasio, sodio, fósforo, oxígeno y cloro. Esto se debe a la composición de la disolución usada como medio, que interviene en la formación de estas partículas de desgaste.

5.4 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y LÍQUIDO IÓNICO

5.4.1 DCi

En este caso se le añade un 1% de líquido iónico DCi en la disolución de saliva artificial.

En la Tabla 5.6 se muestran las medidas de pH y conductividad de las disoluciones.

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	6,4	98,47
2	6,4	98,13
3	6,4	99,77
Valor medio	6,4 (±0)	98,8 (±0,9)

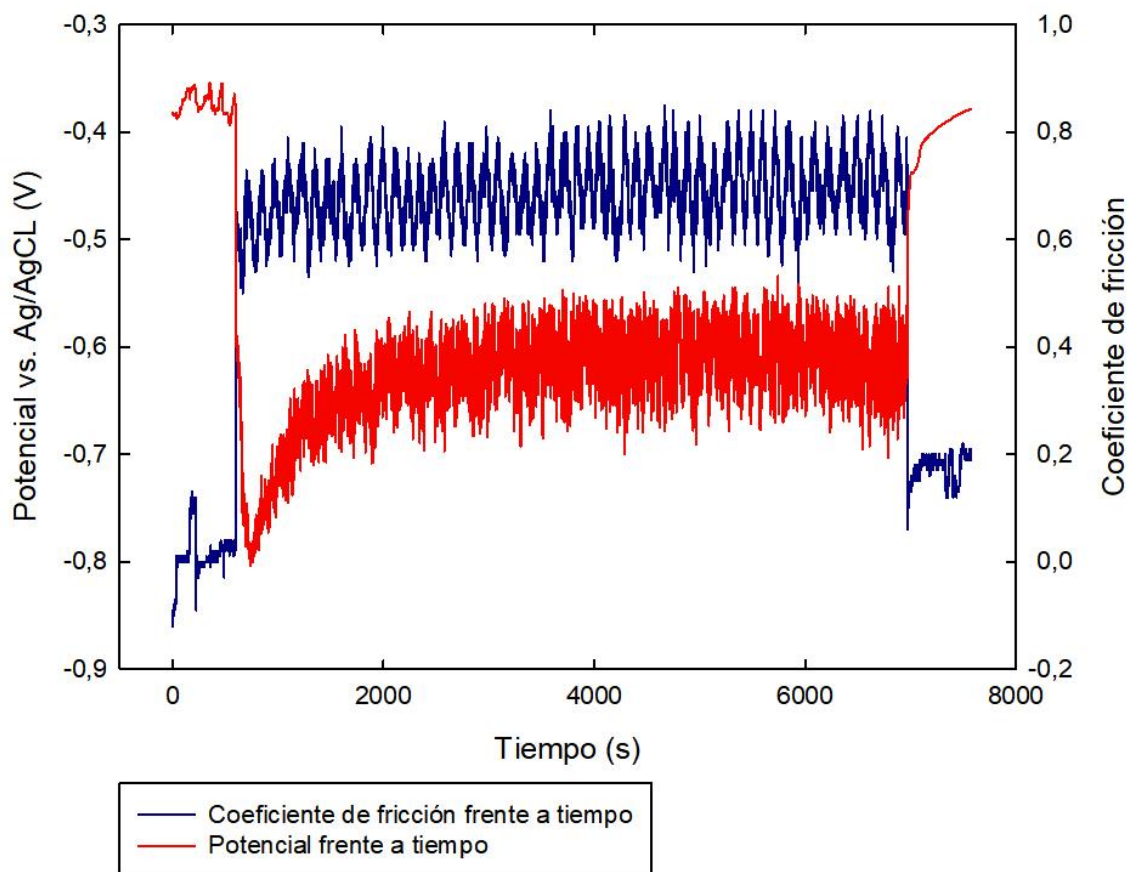
Tabla 5. 6 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% DCi

El pH de la mezcla de saliva artificial y el líquido iónico DCi no cambia con respecto a la saliva artificial sola. Lo mismo pasa con la conductividad.

Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,65	0,04	1,03*10 ⁻¹	1,17*10 ⁻²	-0,69	0,08

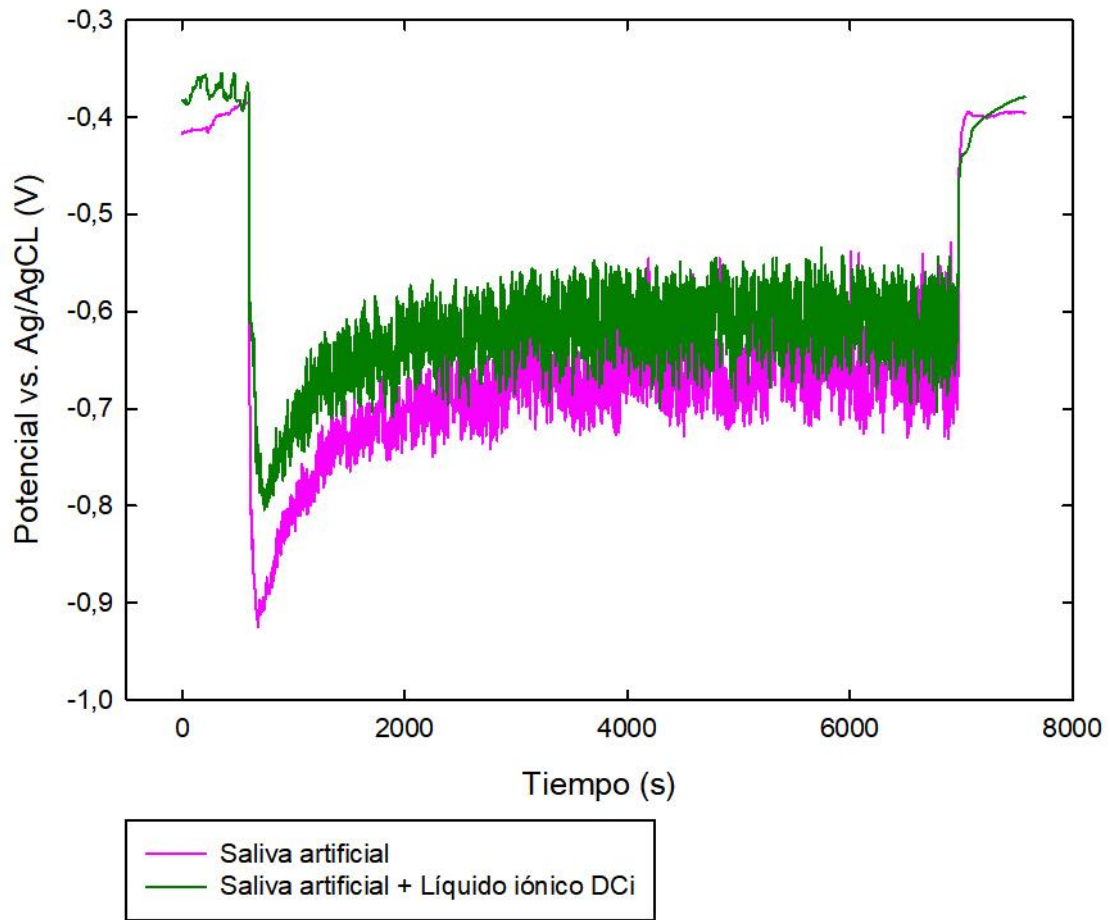
Tabla 5. 7 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% DCi

En la Tabla 5.7 vemos que tanto el coeficiente de fricción como el volumen de desgaste aumentan con respecto a los dos grupos de ensayos ya comentados. En cambio, el potencial sube con respecto a los ensayos únicamente con saliva artificial, es decir, es más positivo, lo que se traduce en que el material se comporta de forma más catódica.



Gráfica 5. 4 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% DCi

Comparando la Gráfica 5.4 con las de los casos anteriores, vemos como la evolución del coeficiente de fricción es similar. La evolución del potencial, como se ve en la Gráfica 5.5 también coincide, aunque al añadirle líquido iónico DCi se produce un ligero aumento de éste.



Gráfica 5. 5 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% DCi

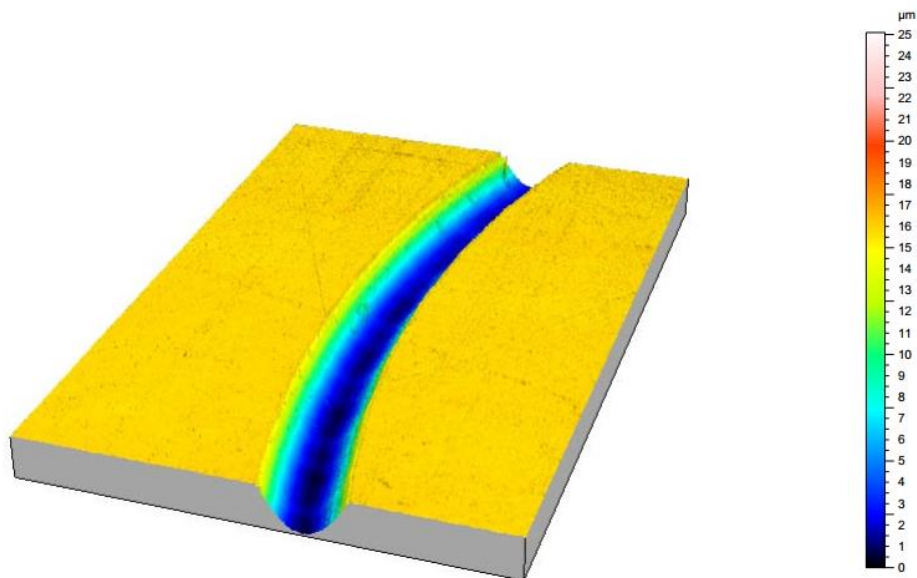


Figura 5. 13 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DCi

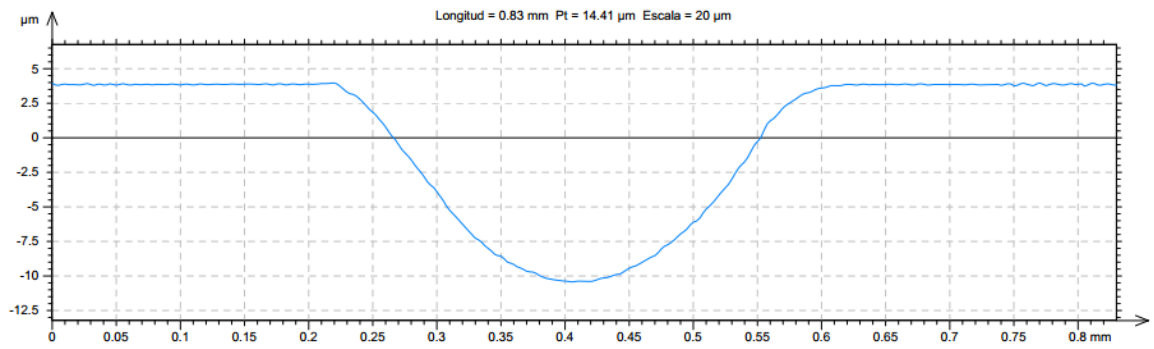


Figura 5. 14 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DCi

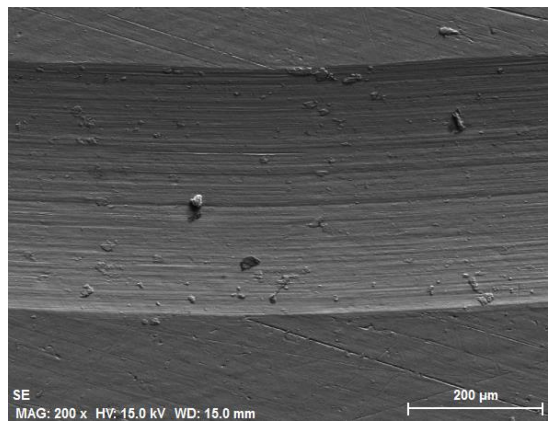


Figura 5. 15 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% DCi

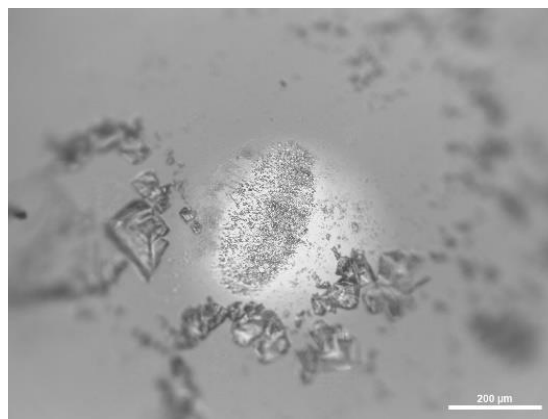


Figura 5. 16 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% DCi

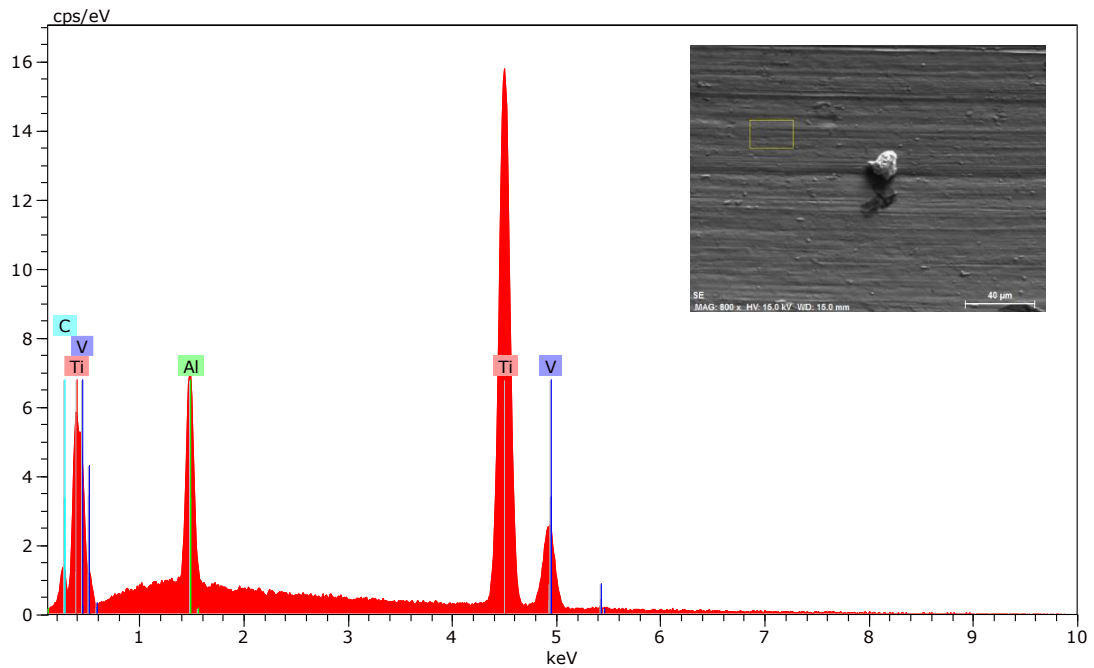


Figura 5. 17 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% DCi

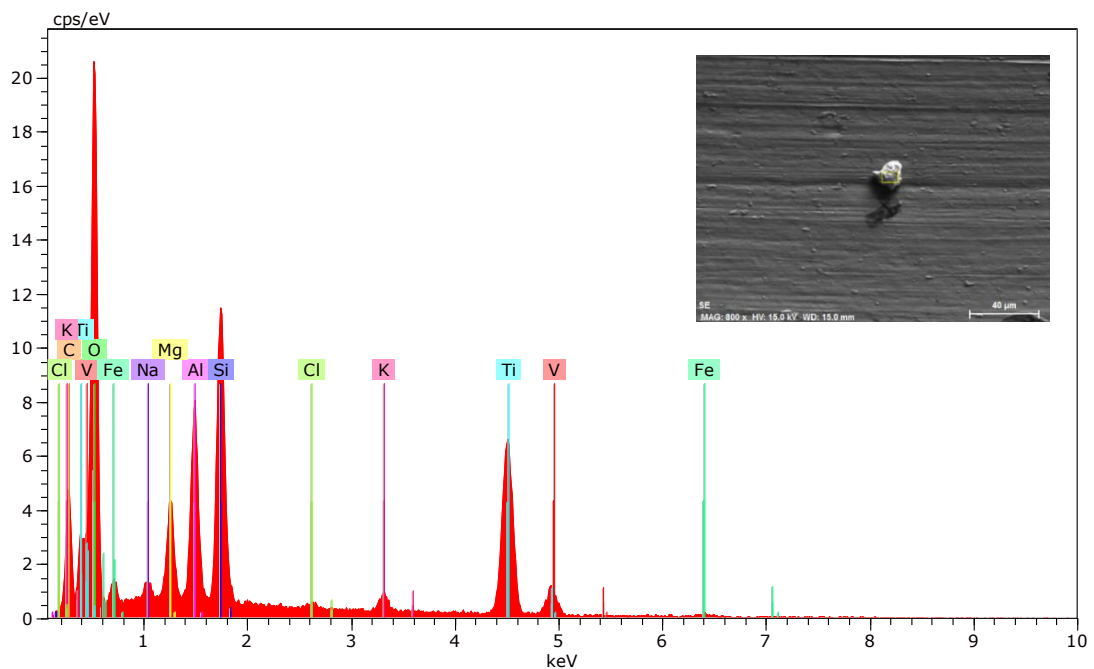


Figura 5. 18 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% DCi

De nuevo, podemos decir que los mecanismos de desgaste son el abrasivo y el adhesivo, según se puede ver en las Figuras 5.15 y 5.16. Si analizamos, en una parte de la huella, la composición de ésta y de alguna partícula que encontramos, vemos que pasa como en el caso anterior. En la huella la composición es de titanio, aluminio, vanadio y carbono. Sin embargo, si analizamos una partícula, se encuentran muchos más elementos, a parte de los ya

nombrados, como el sodio, potasio, oxígeno, cloro, magnesio, hierro y silicio, pudiendo tratarse en este caso de contaminación.

5.4.2 DSa

En este caso se le añade un 1% de líquido iónico DSa en la disolución de saliva artificial.

El pH y conductividad medidos en los distintos ensayos se muestran en la Tabla 5.8:

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	6,3	99,11
2	6,3	99,2
3	6,3	99,1
Valor medio	6,3 (±0)	99,13 (±0,06)

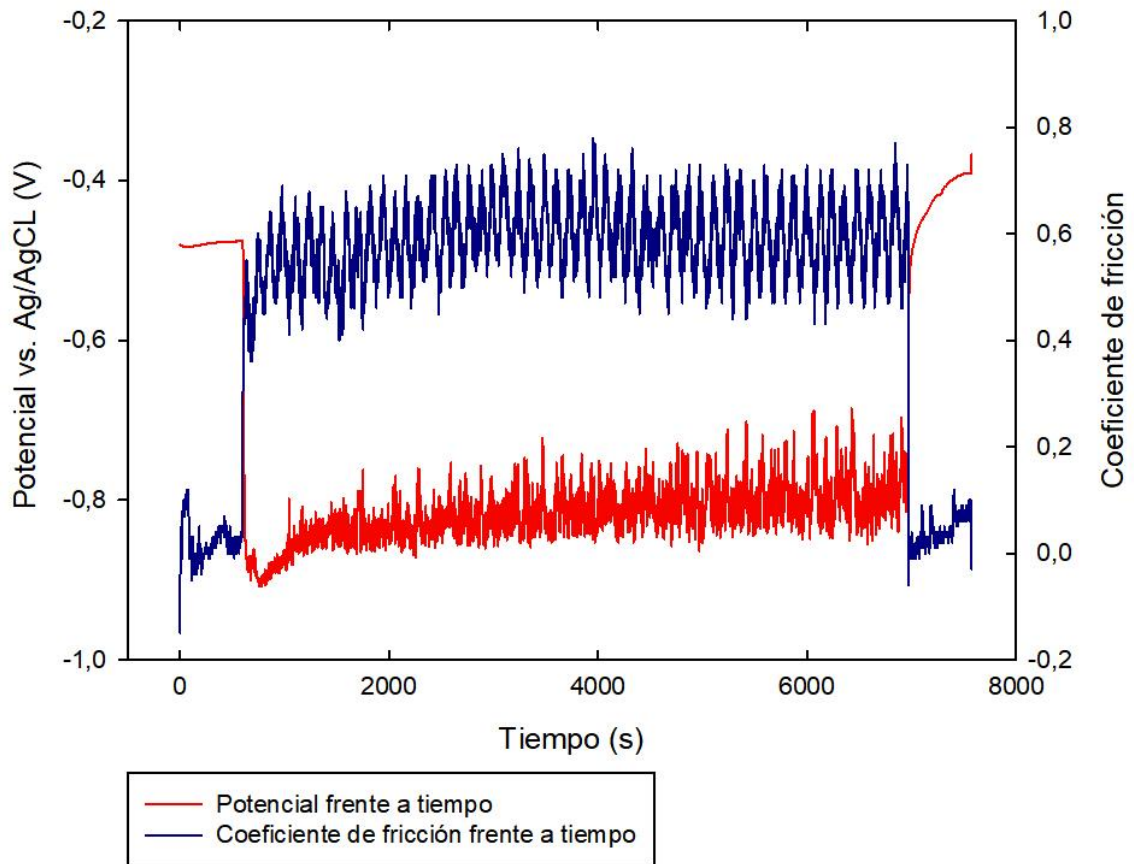
Tabla 5. 8 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y 1% DSa

El líquido iónico DSa no altera los valores de pH y conductividad de la disolución de saliva artificial.

Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,60	0,04	$8,76 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-3}$	-0,81	0,05

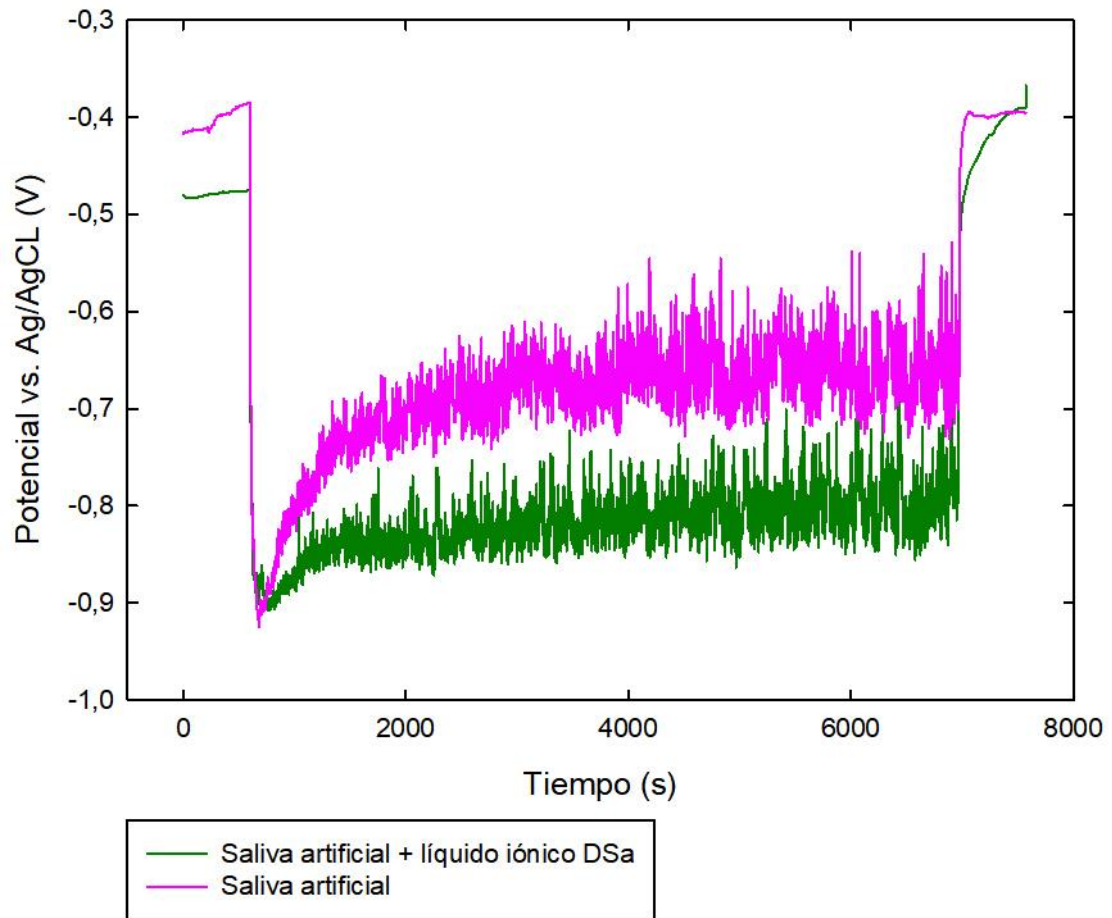
Tabla 5. 9 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y 1% DSa

El coeficiente de fricción baja con respecto al caso de saliva artificial. También se observa una mejora notable en el volumen de desgaste. El potencial baja de -0,73 V a -0,81 V. Esto es señal de que el material se comporta de forma más anódica, es decir, se vuelve más reactivo.



Gráfica 5. 6 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y 1% DSA

Respecto a la representación gráfica, se repiten los patrones comentados ya en casos anteriores. Y lo mismo podemos decir de los mecanismos de desgaste, siendo estos abrasivos y adhesivos.



Gráfica 5. 7 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y saliva artificial con 1% DSa

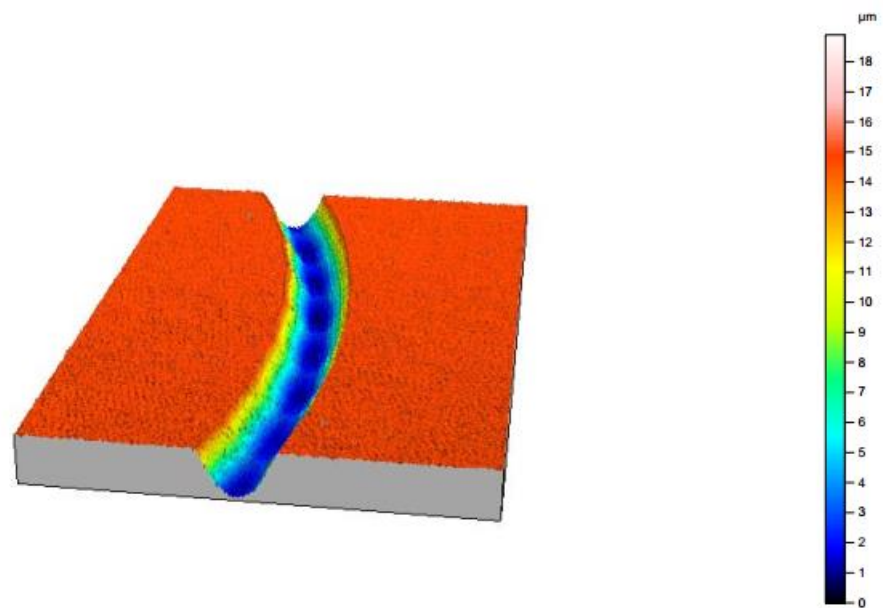


Figura 5. 19 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DSa

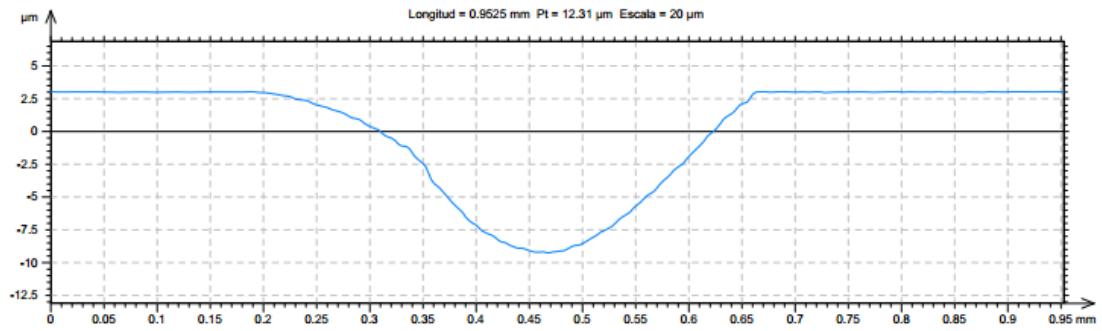


Figura 5. 20 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y 1% DSa

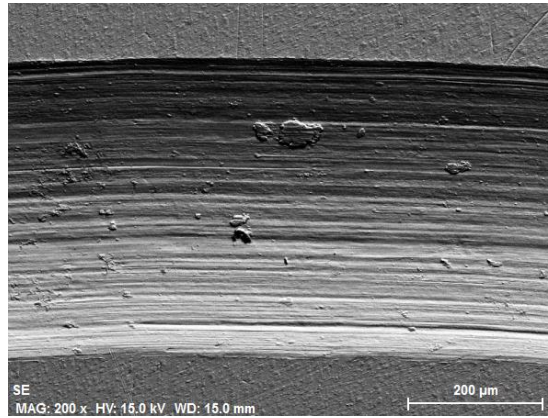


Figura 5. 21 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y 1% DSa

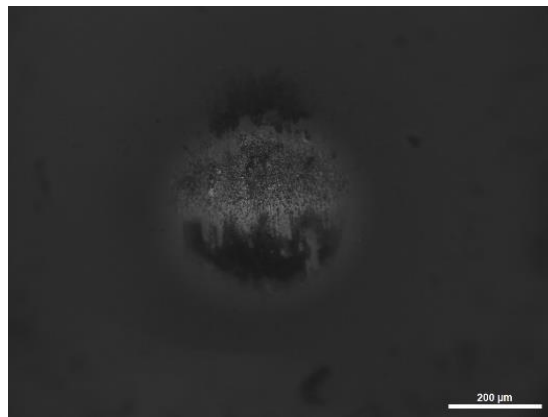


Figura 5. 22 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y 1% DSa

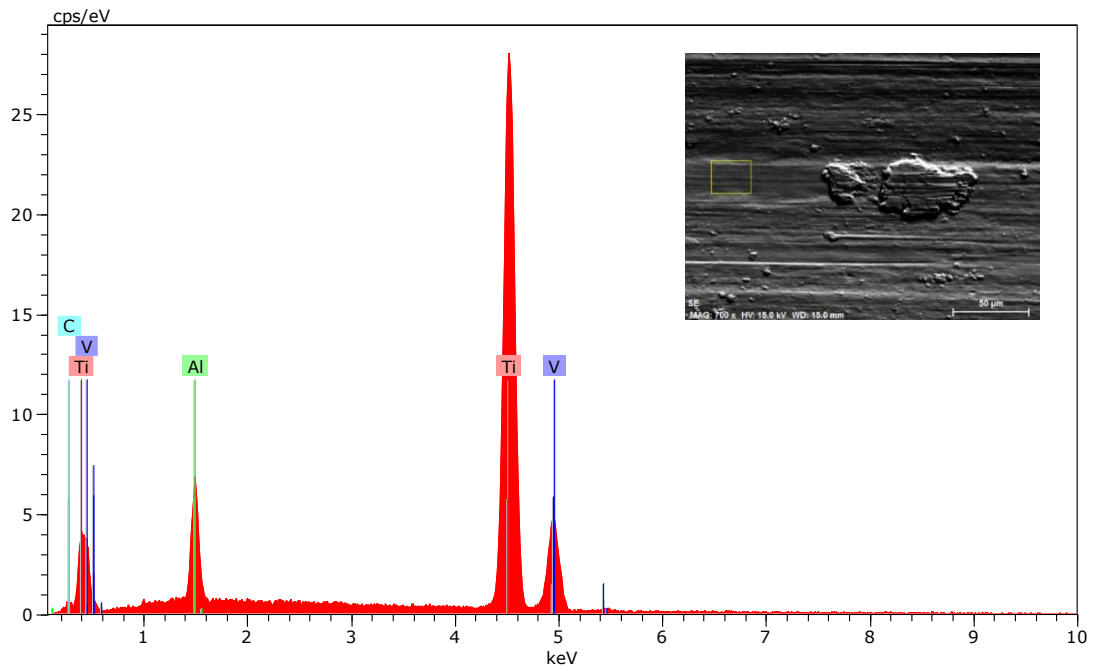


Figura 5. 23 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y 1% DSA

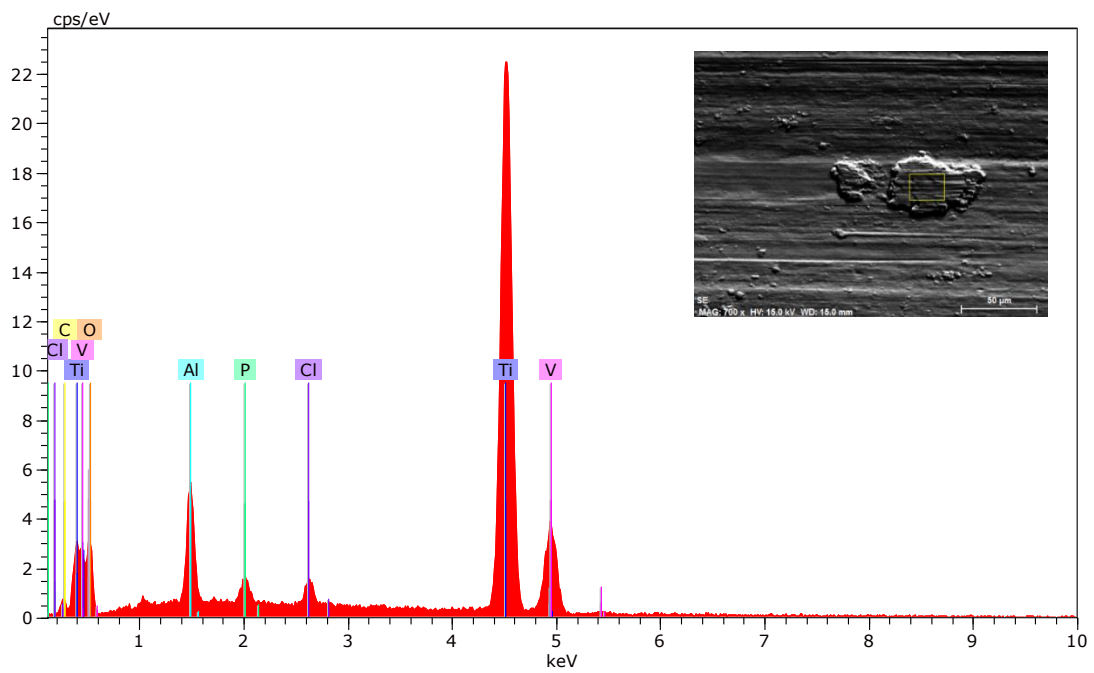


Figura 5. 24 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y 1% DSA

Como ya se ha comentado, al realizar el espectro de una partícula de la huella, además de los componentes principales de la probeta, se encuentran el carbono, fósforo y cloro.

5.5 ENSAYOS DE TRIBOCORROSIÓN CON SALIVA Y CAPA FINA DE LÍQUIDO IÓNICO

5.5.1 Capa DCi

Para realizar estos ensayos se realiza una capa fina con 0,1 ml de líquido iónico DCi.

Los valores obtenidos para la disolución de trabajo, que en este caso es saliva artificial, se recogen en la siguiente tabla:

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	6,3	99,1
2	6,3	99,8
3	6,3	100,5
Valor medio	6,3 (± 0)	99,8 ($\pm 0,7$)

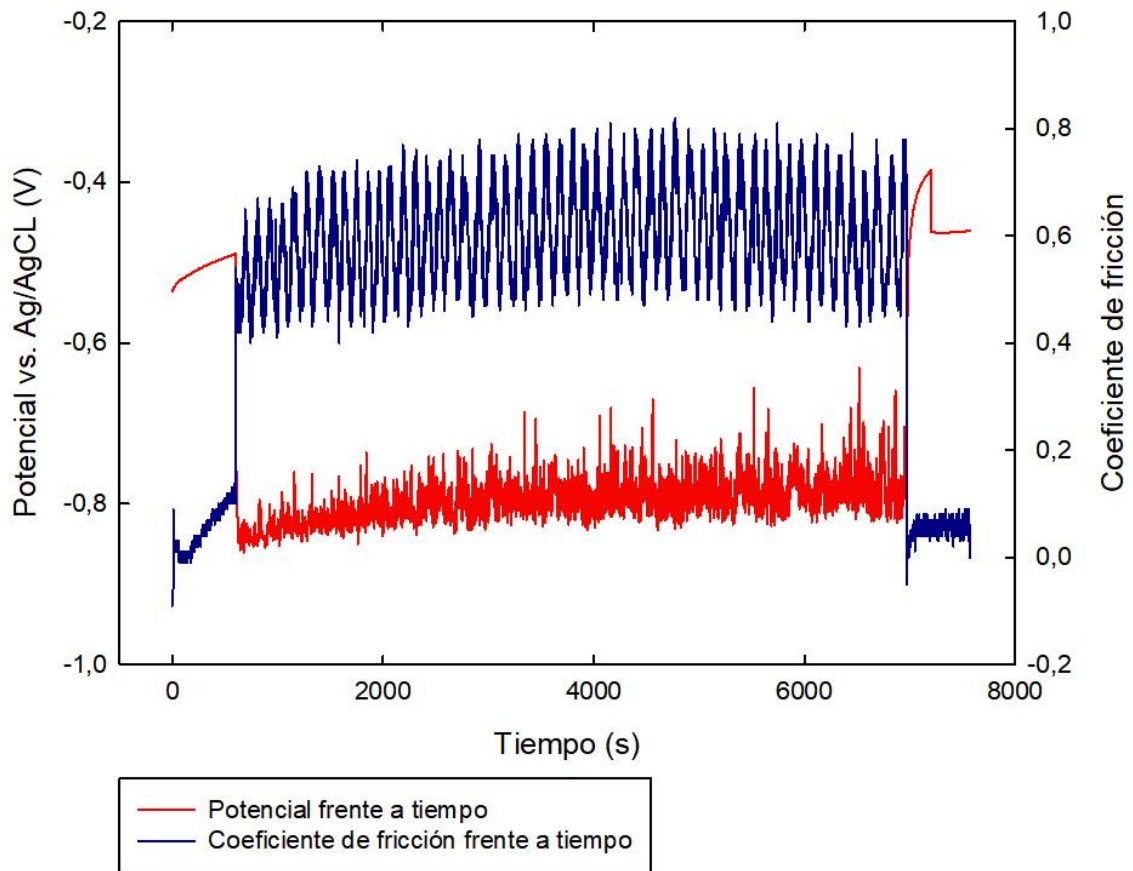
Tabla 5. 10 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi

Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,60	0,04	$8,70 \cdot 10^{-2}$	$6,37 \cdot 10^{-3}$	-0,80	0,03

Tabla 5. 11 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y capa fina DCi

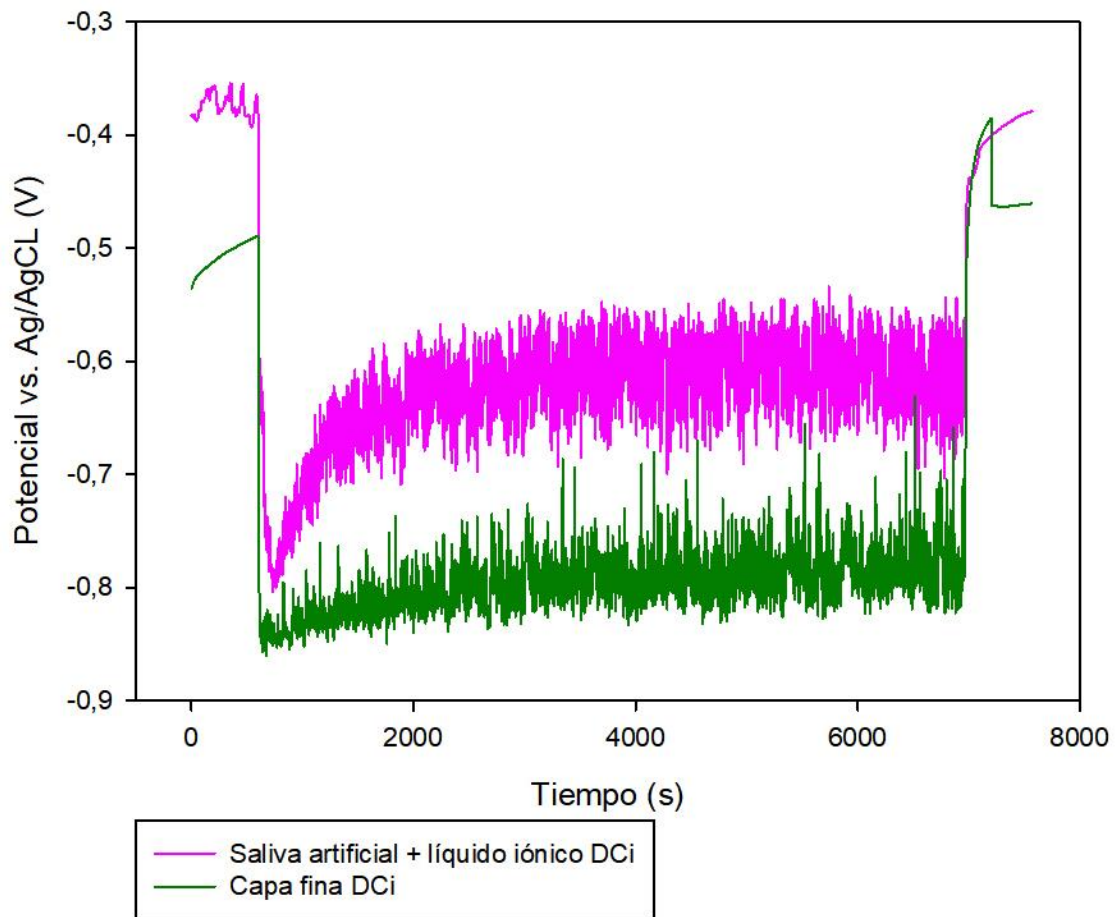
Si comparamos este grupo de ensayos, con los realizados con mezcla de saliva y este mismo líquido iónico, se ve como la fricción y el desgaste mejoran. El potencial, por su parte, tiene un valor más negativo, lo que significa que el material se comporta de forma más anódica, es decir, es más reactivo.

El hecho de que la fricción y el desgaste sean más bajos ahora se puede atribuir a una adsorción más efectiva de la capa sobre la superficie de la probeta que permite la formación de tribocapas protectoras.



Gráfica 5. 8 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi

A diferencia de los casos anteriores, en la Gráfica 5.8, el potencial inicial tiene un valor más negativo, pudiendo deberse a la presencia del líquido iónico en la superficie del Titanio, como se puede observar mejor en la Gráfica 5.9.



Gráfica 5. 9 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial con 1% DCi y saliva artificial con capa fina DCi

Si se compara la fricción y desgaste en saliva artificial con 1% de DCi con los ensayos con capa fina de DCi, la fricción baja de 0,65 a 0,60, y el volumen desgaste de $1,03 \cdot 10^{-1} \text{ mm}^3$ a $8,70 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$. Esto puede atribuirse a que, al crear la capa fina en la superficie, el líquido iónico actuará mejor que al estar mezclado con la saliva artificial directamente. Sin embargo, los valores de potencial son más negativos, por lo que, a pesar de mejorar el comportamiento tribológico del Titanio, no parece que se produzca una mejora en el comportamiento corrosivo.

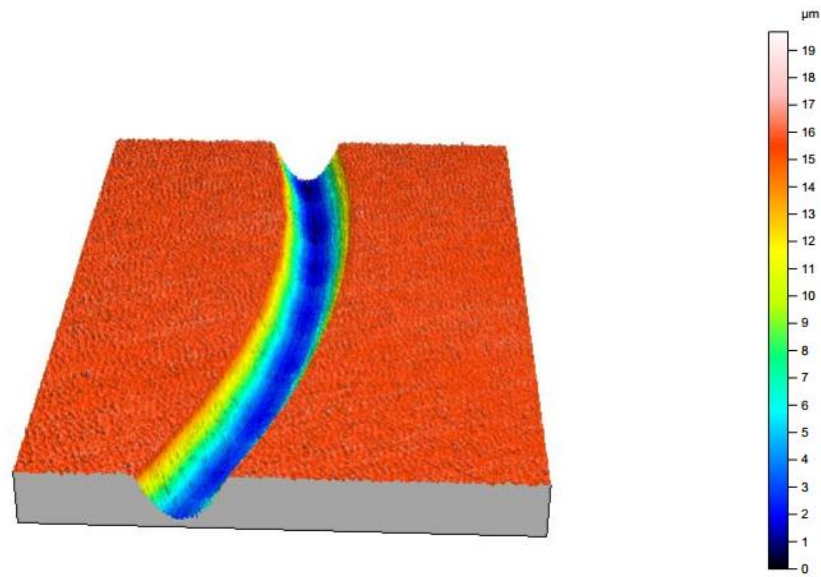


Figura 5. 25 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi

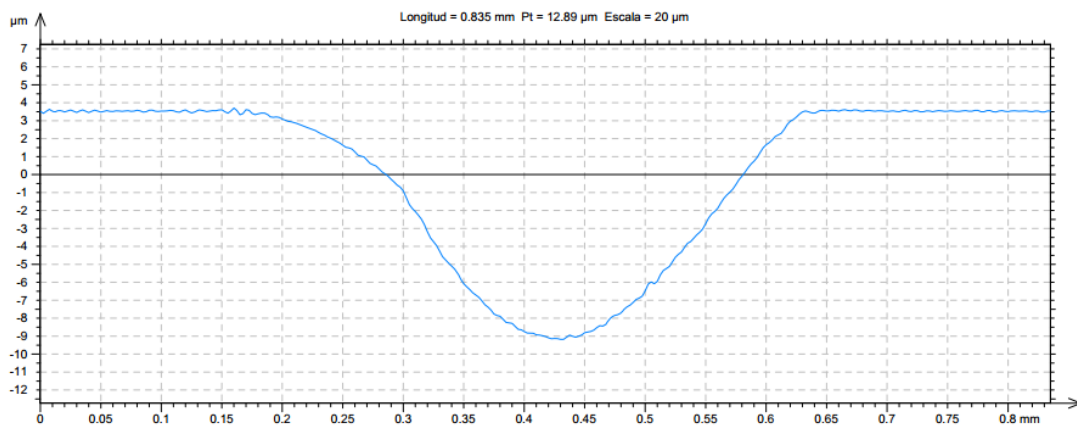


Figura 5. 26 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DCi

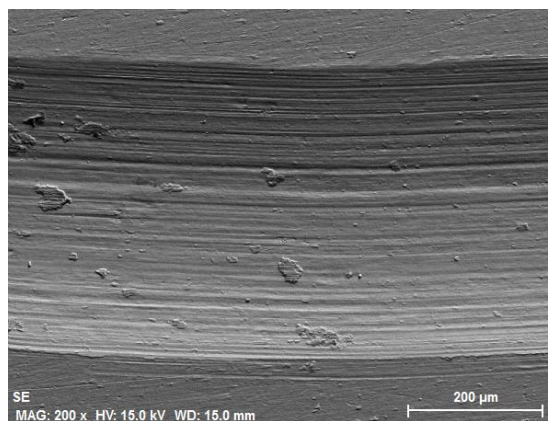


Figura 5. 27 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y capa fina DCi

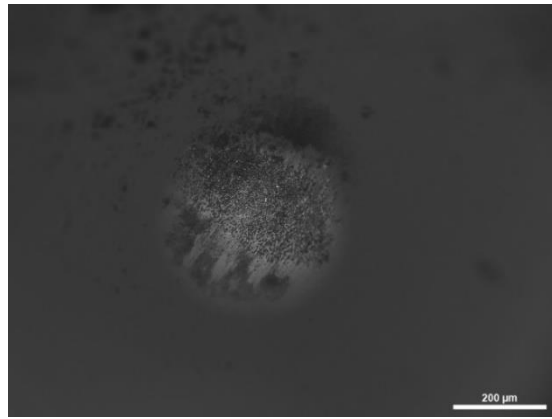


Figura 5. 28 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y capa fina DCi

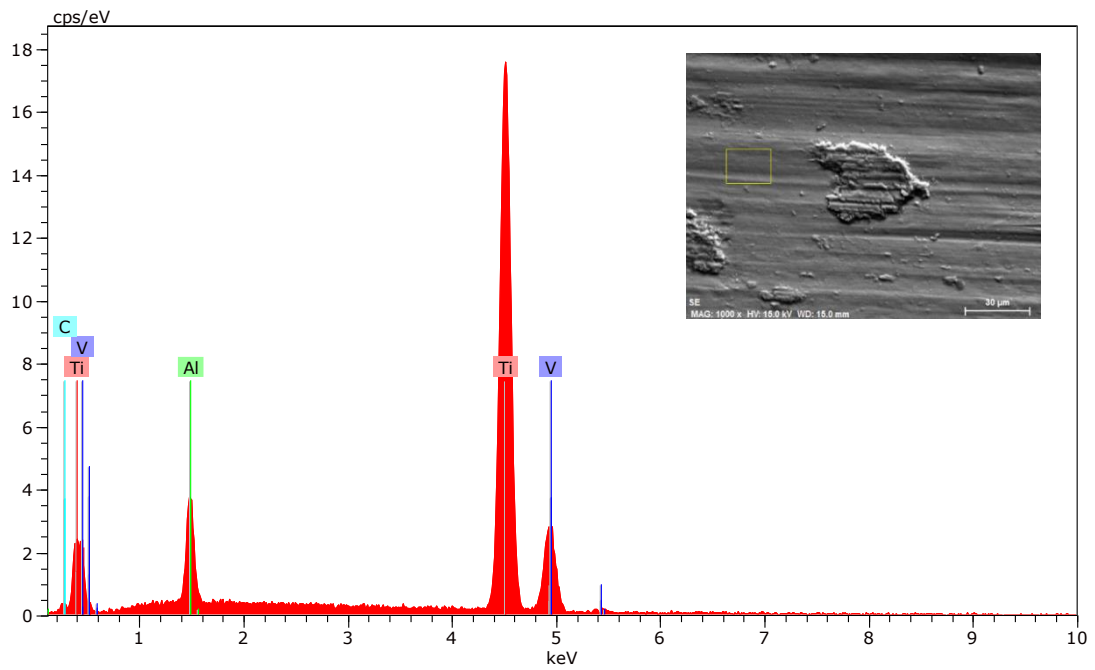


Figura 5. 29 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y capa fina DCi

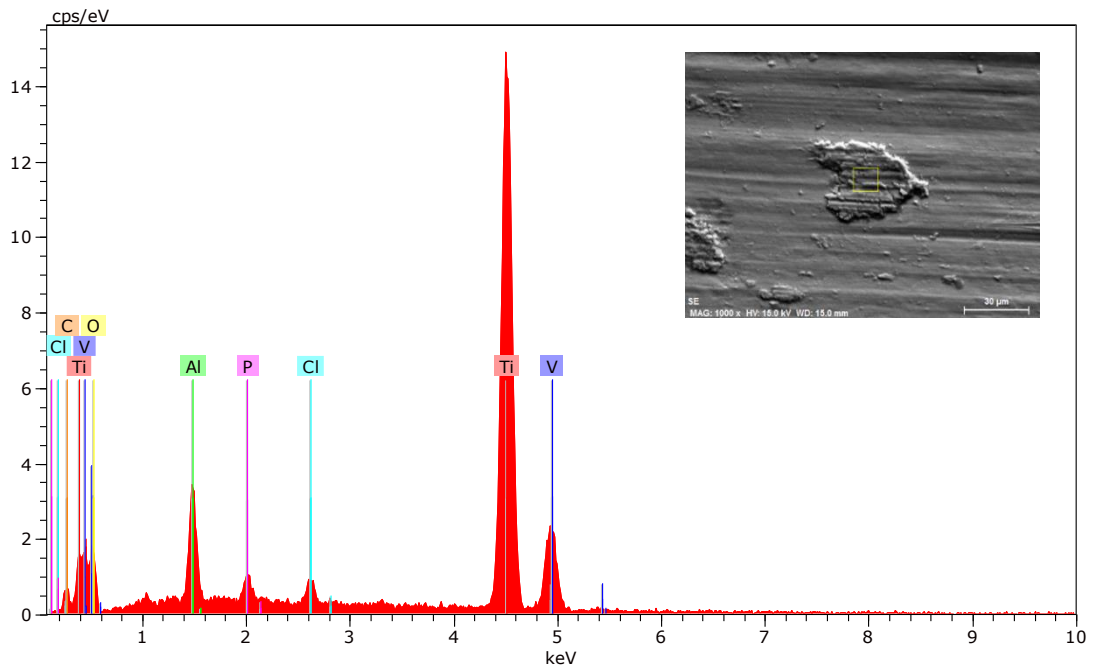


Figura 5. 30 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y capa fina DCi

Al realizar el espectro en una partícula de la huella, se obtienen los mismos componentes que ya se han comentado en los demás casos, al igual que ocurre al hacer un espectro en la zona de la huella.

5.5.2 Capa DSa

Para realizar estos ensayos se realiza una capa fina con 0,1 ml de líquido iónico DSa.

En la tabla 5.12 se recogen los datos tomados de pH y conductividad de la disolución de saliva artificial.

Ensayo	pH	Conductividad (mS)
1	6,4	100,1
2	6,4	100,0
3	6,3	99,2
Valor medio	6,37 (±0,06)	99,8 (±0,5)

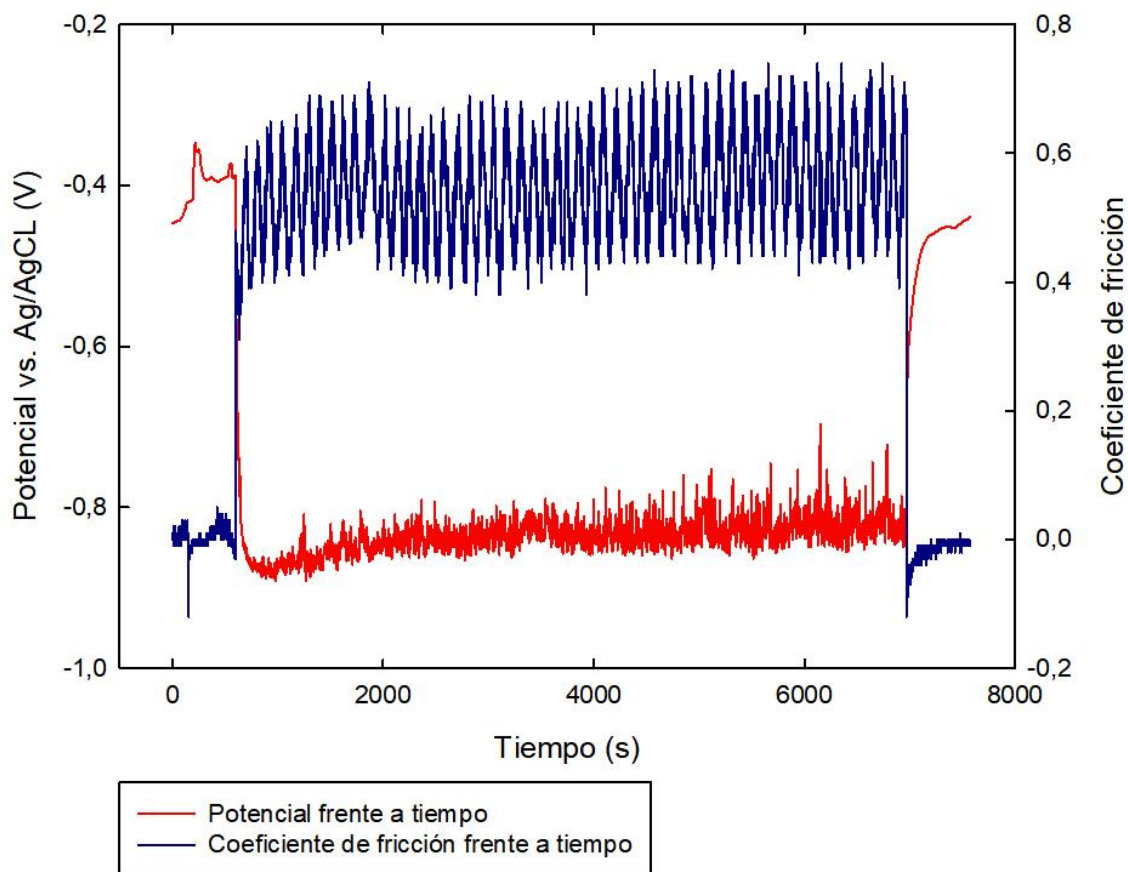
Tabla 5. 12 pH y conductividad en ensayos con saliva artificial y capa fina DSa

Coeficiente de fricción		Volumen de desgaste (mm ³)		Potencial (V)	
Media	Desviación típica	Media	Desviación típica	Media	Desviación típica
0,56	0,04	$8,73 \cdot 10^{-2}$	$3,80 \cdot 10^{-3}$	-0,83	0,03

Tabla 5. 13 Valores medios de fricción, desgaste y potencial en ensayos con saliva artificial y capa fina DSa

El valor medio de fricción en este grupo de ensayos es el más bajo de todos. El desgaste también presenta un valor pequeño. Sin embargo, el potencial es más bajo que los casos anteriores. Es decir, tenemos un comportamiento similar que para la capa fina del otro líquido iónico.

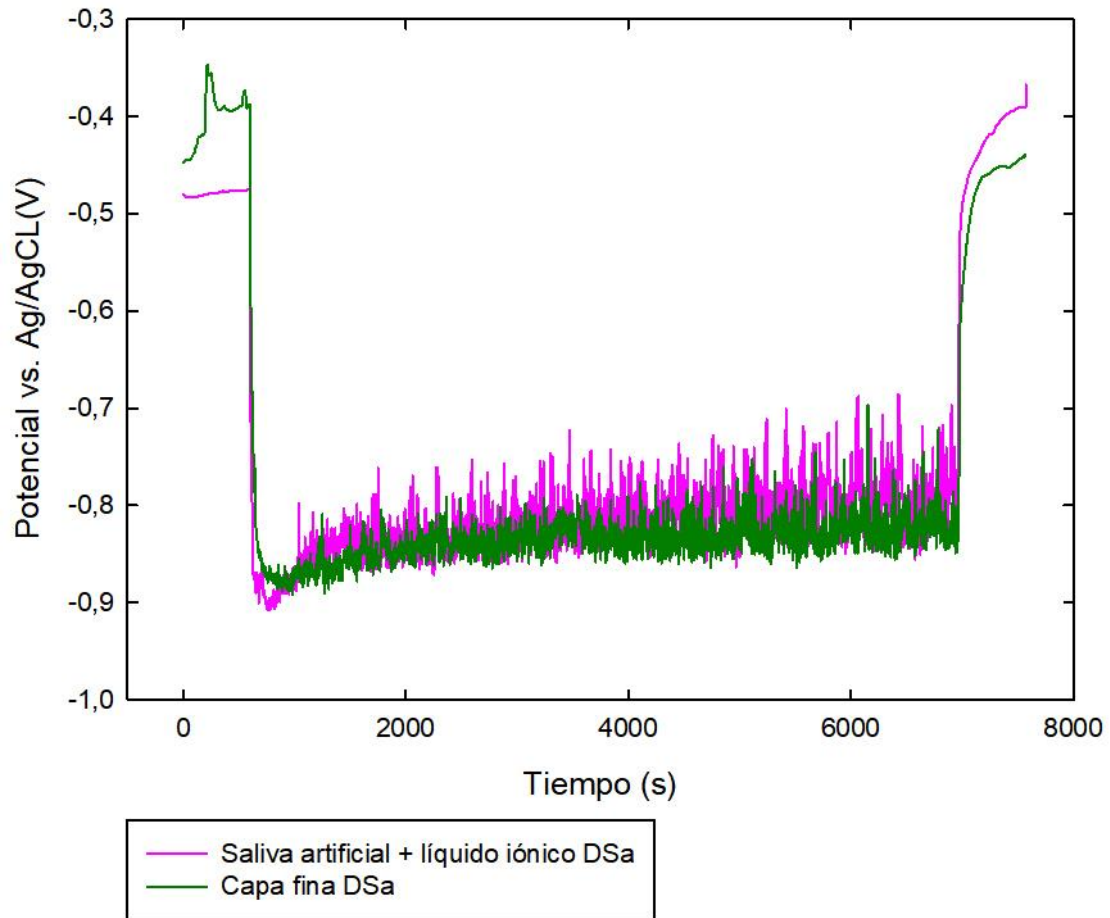
De nuevo, los bajos valores de fricción y desgaste pueden deberse a que el líquido iónico actúa como lubricante y la capa es adsorbida sobre la superficie de la probeta formando tribocapas protectoras bajo acción mecánica.



Gráfica 5. 10 Potencial y coeficiente de fricción frente a tiempo en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa

Al realizar la capa fina con DSa, el potencial varía de igual forma que con la capa fina de DCi. Es decir, tampoco presenta la bajada inicial como el resto de casos, ya que los valores se estabilizan antes.

La Gráfica 5.11 compara el caso en el que se realiza la capa fina DSa, con el grupo de ensayos en el que la disolución de trabajo es saliva artificial y líquido iónico DSa.



Gráfica 5. 11 Potencial frente a tiempo en ensayo con saliva artificial con 1% DSa y saliva artificial con capa fina DSa

El potencial con capa fina de DSa es ligeramente inferior comparando con el otro caso, aunque las variaciones en los valores de potencial son más pequeñas.

Como en el apartado anterior, la fricción mejora al aplicar la capa fina de DSa si lo comparamos con la mezcla de saliva artificial y 1% DSa, ya que pasa de 0,60 a valer 0,56 con capa fina. Esto se justifica de la misma forma, es decir, el líquido iónico actúa mejor al aplicarse directamente en la superficie, que diluido en la saliva artificial. El volumen de desgaste en cambio no varía, ya que pasa de $8,76 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ a $8,73 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ con capa fina.

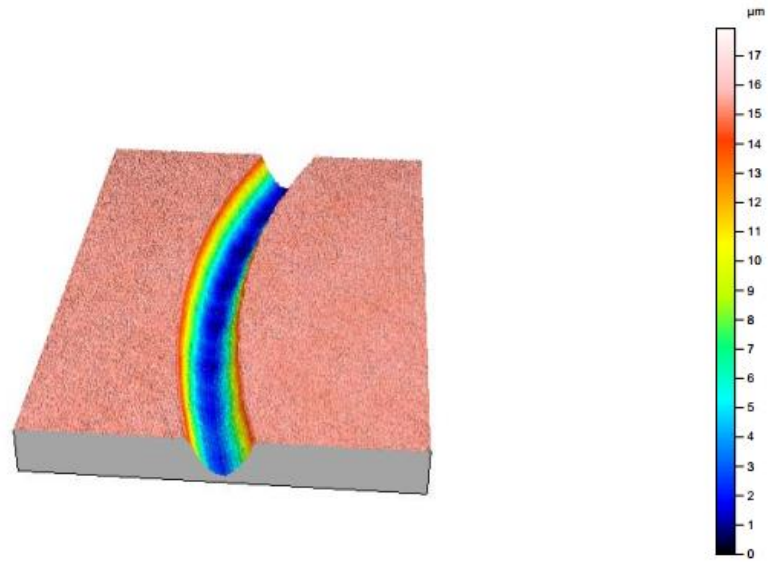


Figura 5. 31 Perfil topográfico de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa

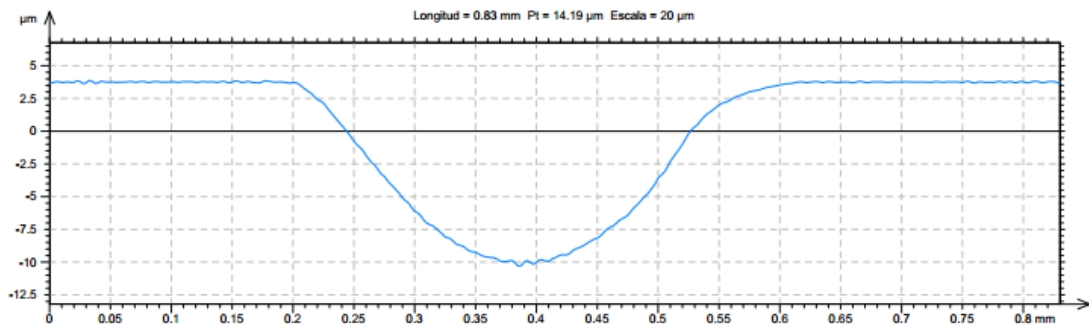


Figura 5. 32 Perfil de la huella en la probeta en ensayo con saliva artificial y capa fina DSa

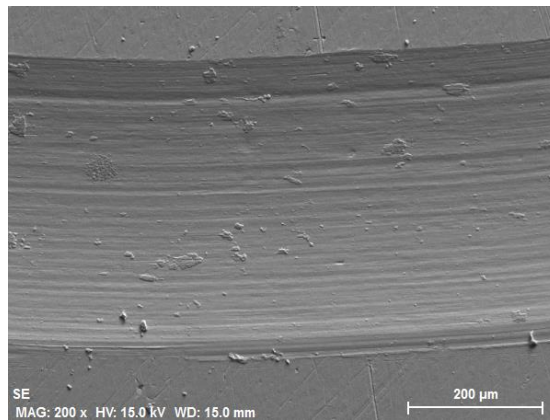


Figura 5. 33 Huella en la probeta en ensayo de saliva artificial y capa fina DSa

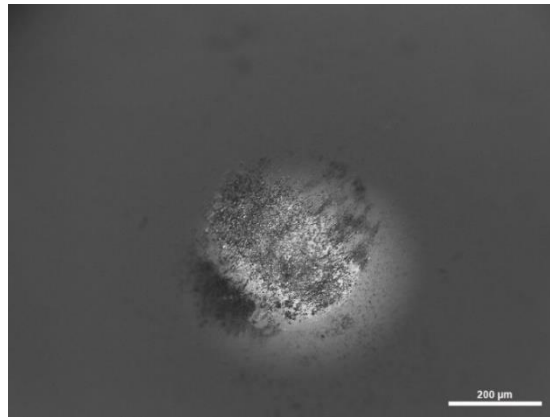


Figura 5. 34 Huella en la bola de zafiro en ensayo de saliva artificial y capa fina DSa

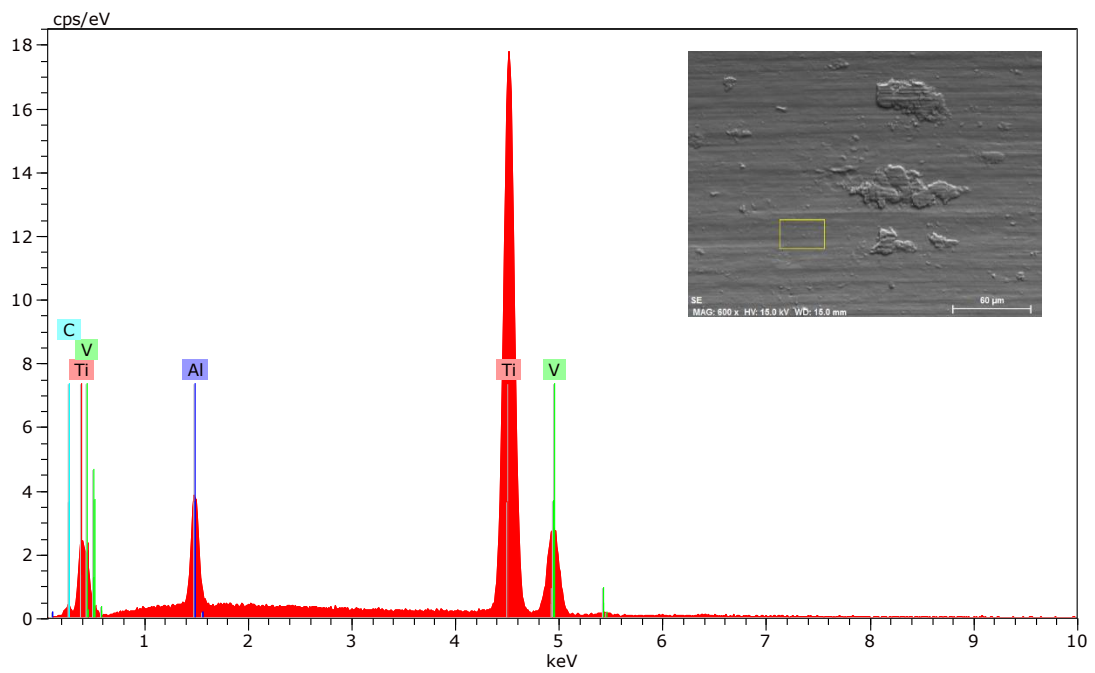


Figura 5. 35 Espectro en la huella de la probeta con saliva artificial y capa fina DSa

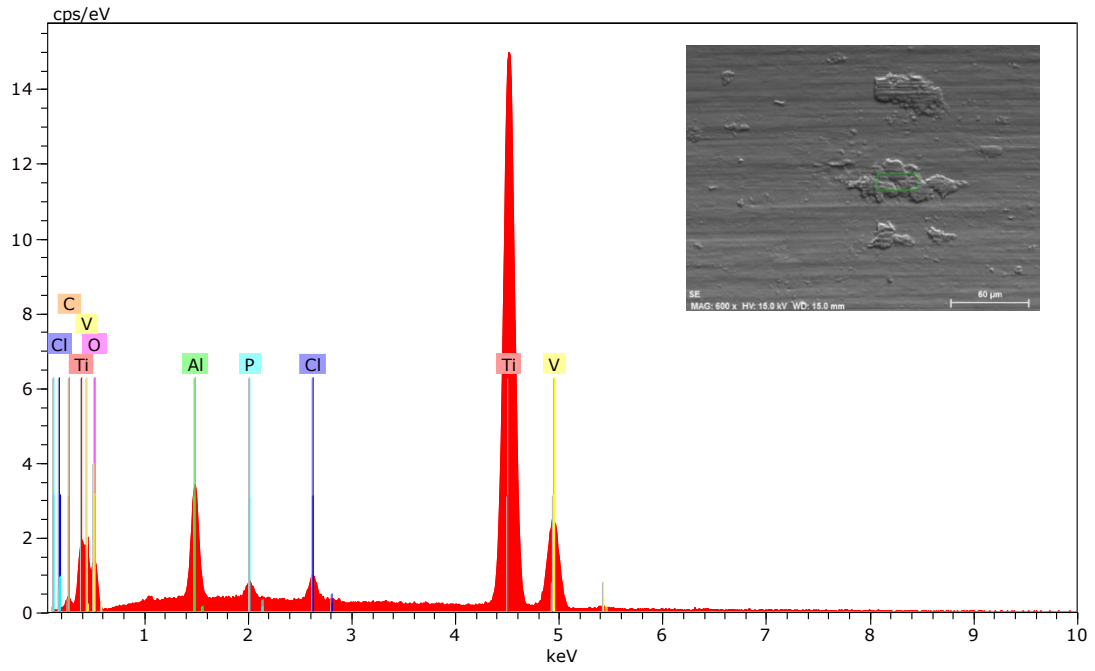
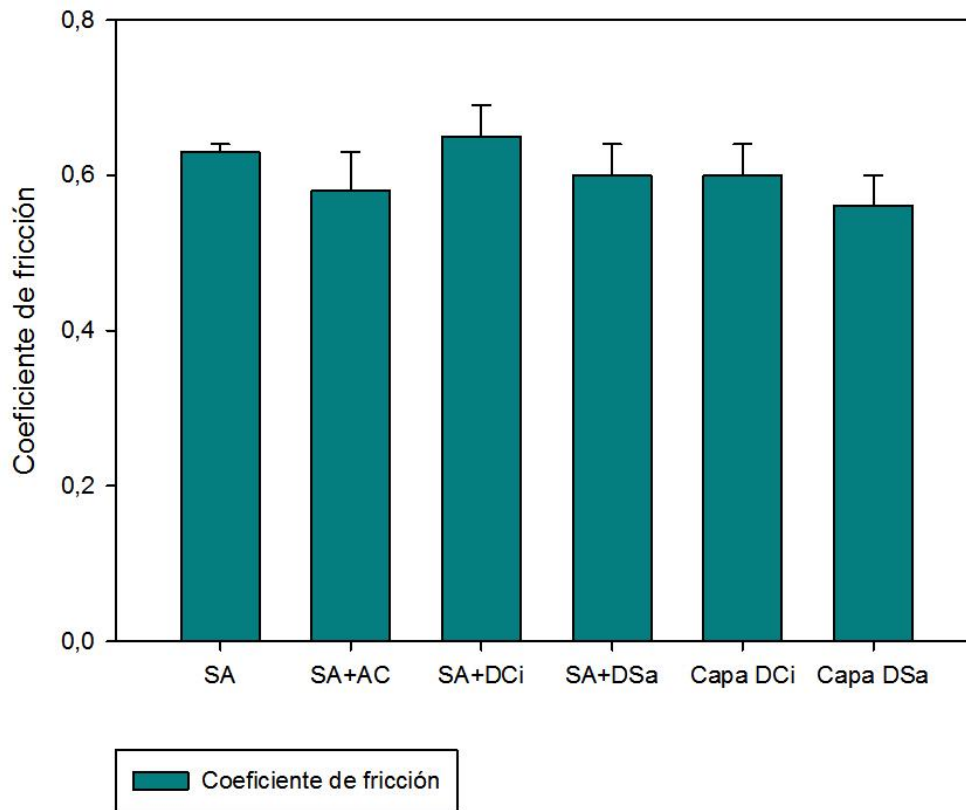


Figura 5. 36 Espectro en una partícula de desgaste de la huella con saliva artificial y capa fina DSA

Como en todos los casos anteriores, al realizar el espectro en una partícula de la huella, aparecen los componentes carbono, cloro, sodio y fósforo.

5.6 COMPARACIÓN DE ENSAYOS

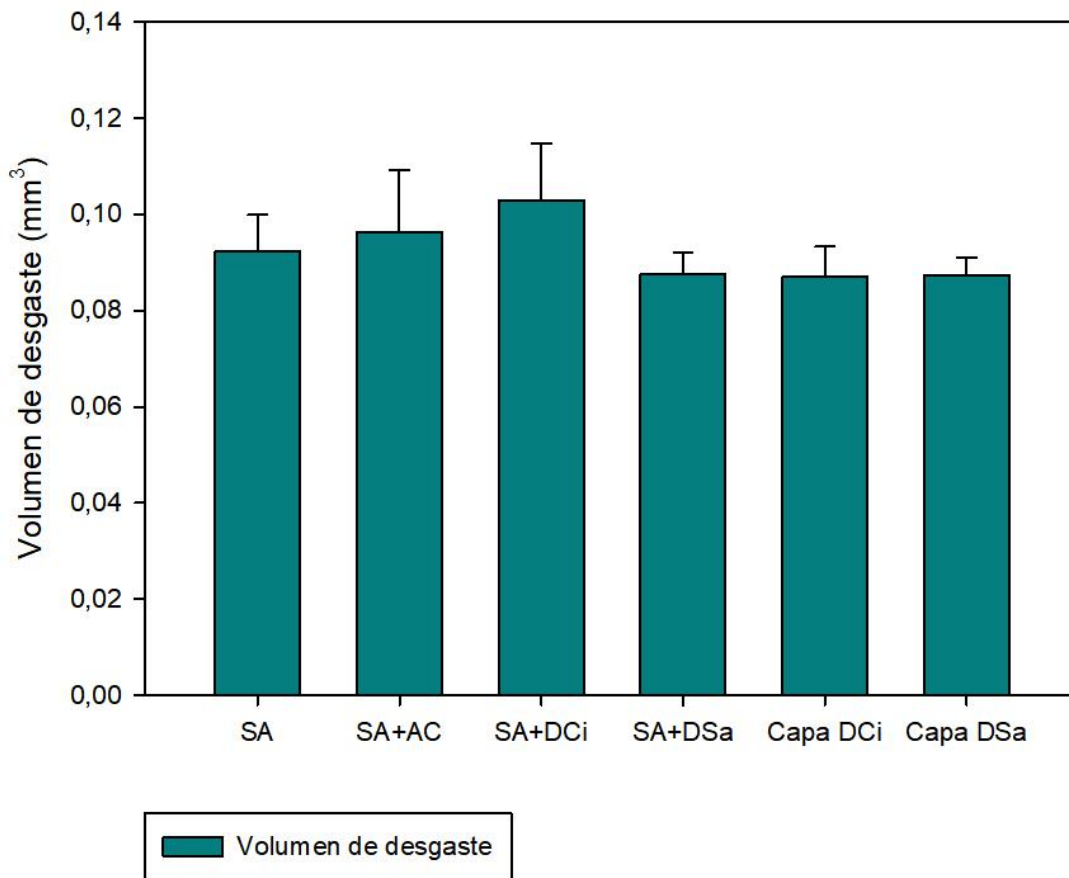
5.6.1 Comparación de fricción



Gráfica 5. 12 Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro

En la Gráfica 5.12 se puede observar que, excepto en los ensayos realizados con la mezcla de saliva artificial y líquido iónico DCi, todos los demás mejoran ligeramente el valor del coeficiente de fricción, y en mayor medida en aquellos ensayos en los que el líquido iónico se ha depositado en forma de capa fina. Se debe señalar que la adición del ácido cítrico, y la gran modificación del pH, obteniéndose un medio totalmente muy ácido que facilita la repasivación de la superficie de la aleación de Titanio, produce una mejora en los valores de fricción. Ese carácter cíclico de la evolución de la fricción a lo largo del ensayo hace difícil obtener valores de fricción rigurosos.

5.6.2 Comparación de desgaste



Gráfica 5. 13 Comparación del volumen de desgaste medio en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro

Observando la Gráfica 5.13 se puede concluir que el mayor volumen de desgaste se obtiene con la mezcla de saliva artificial y líquido iónico DCi. Los ensayos realizados con el líquido DSa, tanto en capa fina como mezclado con la saliva artificial directamente, y los de capa fina de DCi son los que dan menos volumen de desgaste.

Los porcentajes de mejora respecto al caso de saliva artificial son los mostrados en la Tabla 5.14.

Porcentaje de mejora		
Saliva + DSa	Saliva + capa fina DCi	Saliva + capa fina DSa
4,99 %	5,64 %	5,31%

Tabla 5. 14 Porcentajes de mejora del volumen de desgaste

Como se observa, los porcentajes de mejora son pequeños y del mismo orden, no hay ningún caso que presente una mejora considerable.

En la Tabla 5.15 se muestran las huellas en las probetas obtenidas en el SEM para una posterior comparación.

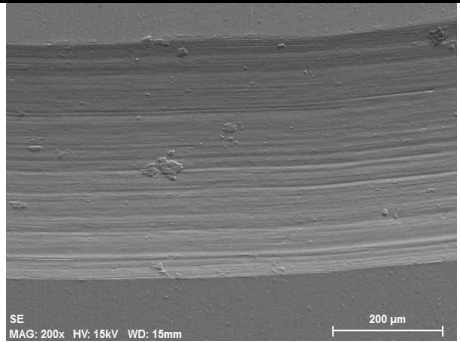
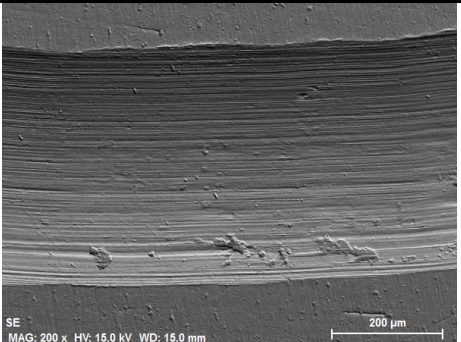
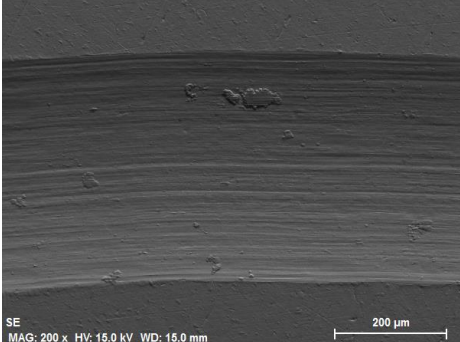
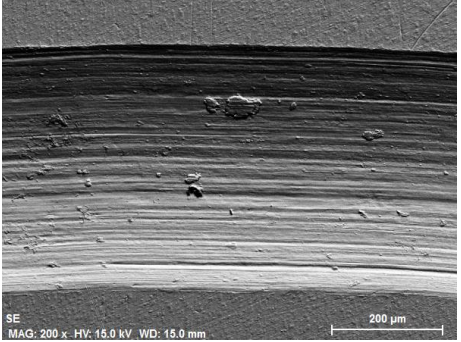
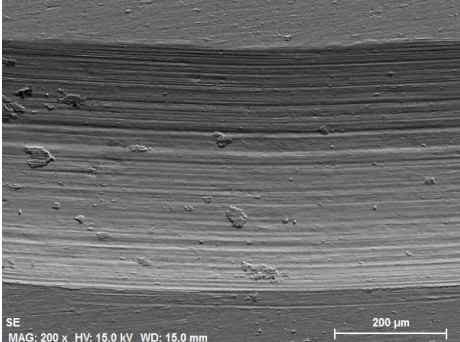
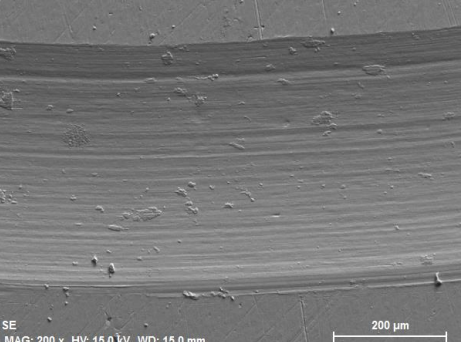
HUELLA DE DESGASTE EN LA PROBETA			
Saliva			Saliva + ácido cítrico
Saliva + DCi			Saliva + DSa
Capa fina DCi			Capa fina DSa

Tabla 5. 15 Comparación de huellas de desgaste en probeta de Ti6Al4V en contacto con zafiro

Como ya se ha comentado, todas las huellas de desgaste tienen una morfología similar, mostrando un mecanismo de desgaste predominantemente abrasivo que se evidencia por los arañazos en toda su longitud paralela a la dirección de deslizamiento.

Así mismo, en todas las huellas de desgaste se puede ver la presencia de partículas planas, siendo su tamaño y proporción muy similar en todos los casos.

En la Tabla 5.16 se recogen las imágenes realizadas en el microscopio electrónico de la morfología de las huellas en las bolas de zafiro.

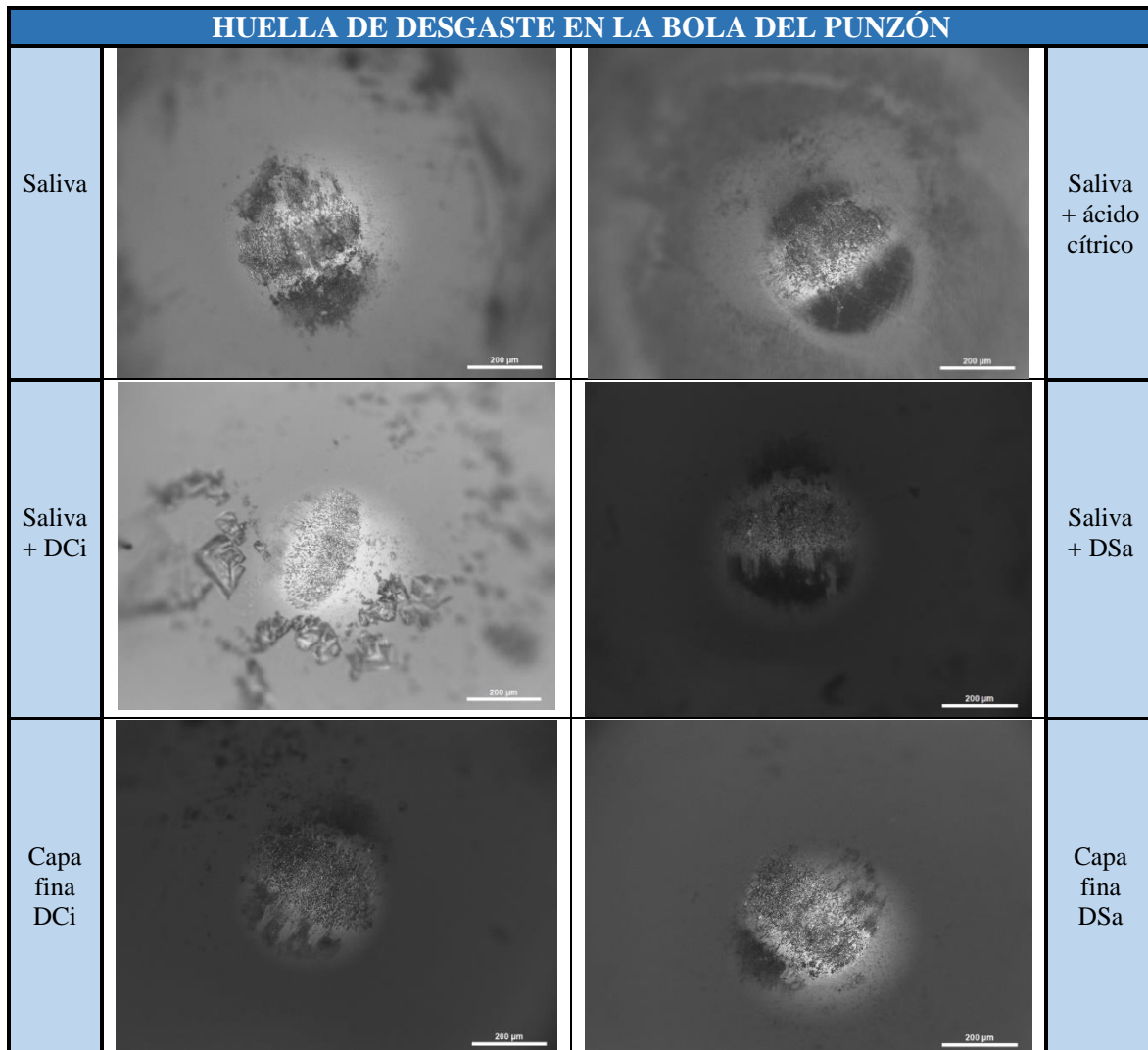
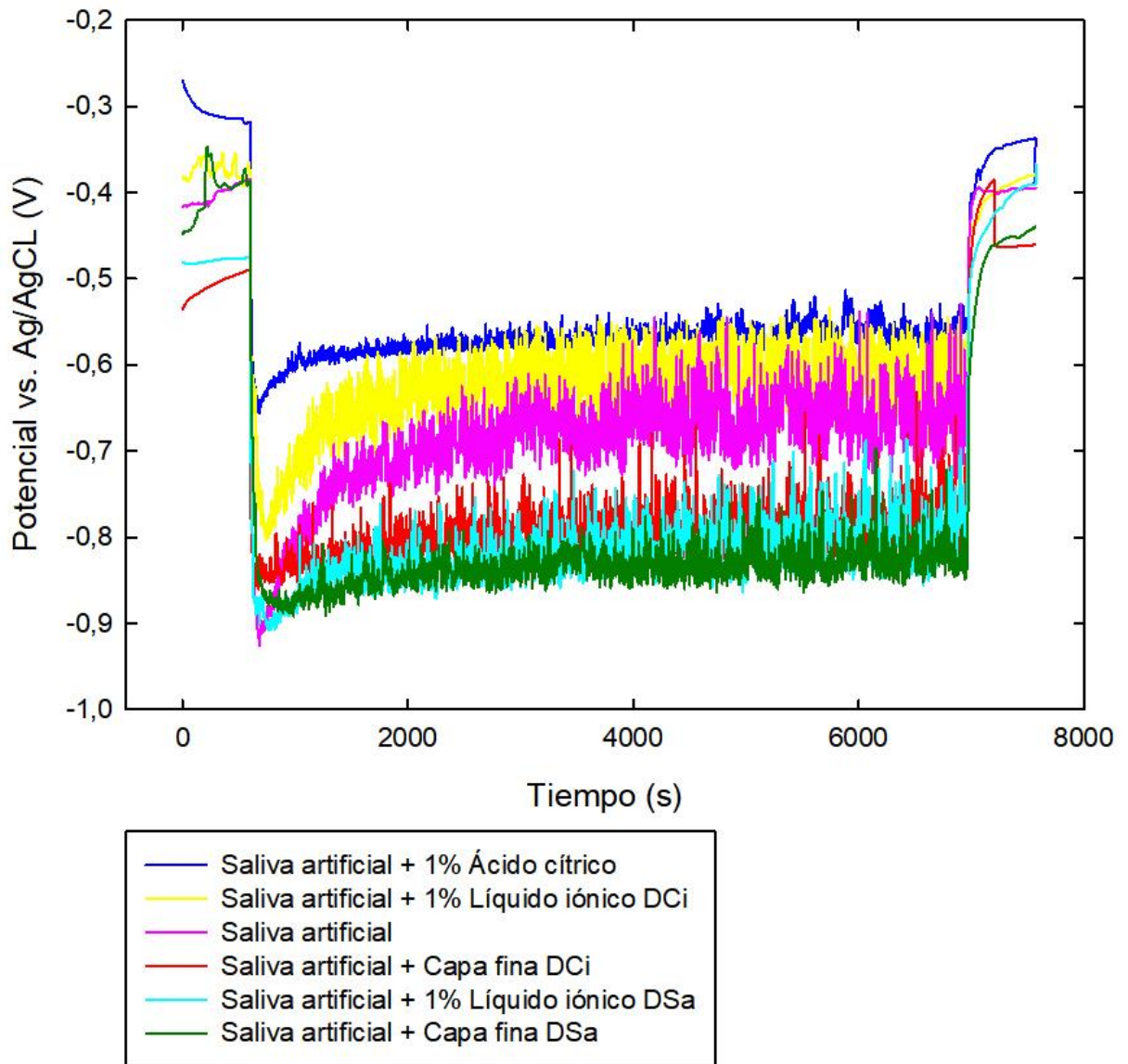


Tabla 5. 16 Comparación de huellas de desgaste en bolas de zafiro en contacto con Ti6Al4V

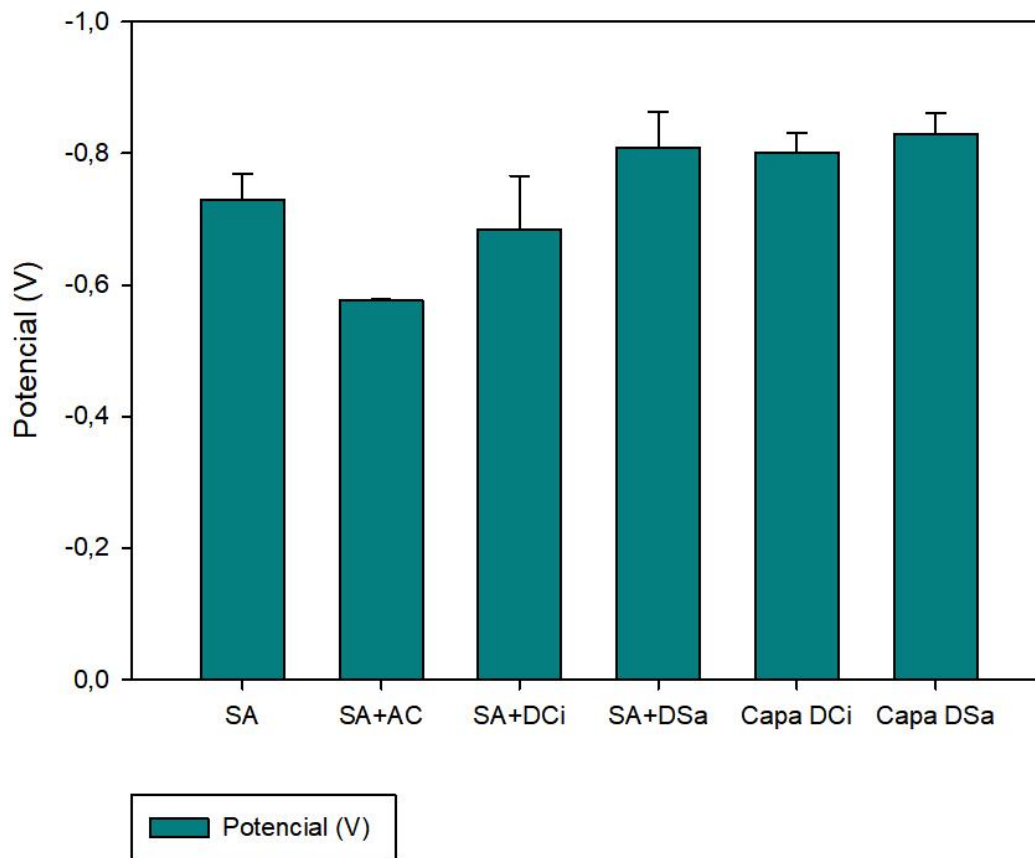
La presencia de partículas de la aleación en la bola de zafiro indica que se ha producido también desgaste por adhesión.

Si se hace una comparación cualitativa, la huella más pequeña parece ser la del grupo de ensayos de saliva y DCi. Las más grandes, por su parte, son las de los ensayos realizados con capa fina. Es decir, en los ensayos que han dado un mayor volumen de desgaste (los realizados en presencia de DCi) coinciden con los que tienen una menor componente adhesiva, mientras que aquellos con mayor componente adhesiva dan lugar a mejores resultados tribológicos.

5.6.3 Comparación de potencial



Gráfica 5. 14 Potencial frente a tiempo de todos los grupos de ensayos



Gráfica 5. 15 Comparación del valor medio del potencial y el pH en ensayos de contacto Ti6Al4V con zafiro

En la Gráfica 5.14 se ve como el mayor potencial corresponde al caso en el que añadimos ácido cítrico a la saliva artificial, es decir, cuando la disolución de trabajo presenta el pH más bajo. También puede apreciarse un valor algo más positivo en el caso de añadir al medio el LI DCi, que podría deberse al carácter ácido del anión Citrato, derivado del ácido cítrico. Lo que observamos en todas las gráficas es el repentino descenso al inicio del frotamiento, excepto en los casos de capa fina, que no es tan pronunciado. Esto es común en los metales pasivos ya que se atribuye a la destrucción de la fina capa pasiva.

La Gráfica 5.15 confirma lo mencionado previamente. Los ensayos realizados con mezcla de saliva artificial y líquido iónico DCi también tienen mayor potencial que en el caso de saliva artificial sola. Por otro lado, en todos los demás casos se obtiene un potencial menor. Como ya se ha explicado con anterioridad, el hecho de que el potencial sea menor, es decir, que sea más negativo, quiere decir que el material se comporta de forma anódica, siendo más reactivo, como es el caso al usar el LI DSa o al aplicar los LI en forma de capa fina. Este hecho puede indicar la aparición de reacciones de tribocorrosión entre el Ti6Al4V y el LI. Como se ha visto, estas reacciones de tribocorrosión podrían ayudar a disminuir los valores de desgaste totales. Por el contrario, los valores más positivos, que en la Gráfica 5.15 se presentan con una barra más pequeña, significa que el material es más pasivo al comportarse de forma catódica. Esto podría indicar una menor contribución de la corrosión al desgaste total, aunque, como hemos visto, estos valores son mayores que en el caso de usar la saliva sintética sola. Este aumento de los valores de desgaste podría deberse a una mayor dureza (y

por tanto mayor abrasividad) de las partículas de desgaste por esa mayor facilidad de repasivación del Titanio debido al anión presente.

Se debe señalar que la formación de una capa fina sobre la superficie de la aleación de Ti6AL4V dificulta de alguna forma la repasivación del material, como puede deducirse de la obtención de potenciales más negativos tanto en condiciones estáticas, al principio de los ensayos, como dinámicas, es decir, durante el giro de las probetas contra la bola.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

En función de los objetivos establecidos al inicio de este Trabajo Fin de Grado, de los ensayos realizados y de los resultados obtenidos podemos obtener las siguientes conclusiones:

1. Se ha establecido un procedimiento sencillo para la realización de ensayos de tribocorrosión en un tribómetro convencional mediante el aislamiento de la muestra a ensayar con resina epoxi y pintura. La medida de potencial a circuito abierto (E_{ocp}) e intensidad de corrosión es posible de forma simultánea a los valores de fricción gracias a la integración de un multímetro de impedancia cero en el software del tribómetro.
2. Mediante el registro de los valores de E_{ocp} es posible observar los fenómenos de pasivación y repasivación de la superficie del Ti6Al4V inmerso en una disolución de saliva artificial en deslizamiento contra una bola de zafiro, en condiciones de baja velocidad (60 rpm/0,314 ms⁻¹) y carga alta (1,2 GPa).
3. En estas condiciones, la evolución de los valores de fricción observados tiene un comportamiento cíclico, indicativo de la entrada y salida de partículas abrasivas en el contacto, de forma similar a los procesos que pueden darse durante la masticación de alimentos en la boca. En todos los ensayos realizados se ha observado un mecanismo de desgaste severo y predominantemente abrasivo, con adherencia de partículas a la superficie de la bola de zafiro.
4. Al añadir un 1% de ácido cítrico a la saliva artificial, se produce una gran acidificación del medio, que provoca un marcado efecto en el comportamiento tribocorrosivo del contacto Ti6Al4V-zafiro: los valores de E_{ocp} registrados se vuelven notablemente más positivos, por lo que se produce una repasivación de la superficie del Titanio durante el deslizamiento, disminuyendo la componente corrosiva del desgaste, así como los valores de fricción, debido posiblemente a la mayor dureza del Ti6Al4V gracias a la capa pasiva. Sin embargo, el valor total de desgaste no se ve disminuido, sino que aumenta ligeramente, posiblemente debido a una mayor componente abrasiva, como se puede ver en la mayor presencia de oxígeno en las partículas de la huella de desgaste de estos ensayos.
5. La adición de los líquidos iónicos próticos al contacto mejora en general el comportamiento tribológico del mismo, aunque de forma no muy acusada. Los LI se han añadido en forma de aditivo a la disolución y en forma de capa fina sobre la superficie del contacto, siendo este último modo el más efectivo para la mejora del comportamiento tribológico (mejora entorno al 5% en los valores de fricción y desgaste).
6. La mejora tribológica puede asociarse a la presencia de reacciones de tribocorrosión que den lugar a la formación de productos que mejoren la lubricación del contacto, como puede apreciarse por los valores de E_{ocp} más negativos en el caso de usar el DSA como aditivo o ambos LI en forma de capa fina. Aunque la mejora de los valores de fricción y desgaste no es muy grande, este hecho indica la potencialidad de los LI próticos para modificar la superficie de la aleación Ti6Al4V.

7. En el caso de usar el DCi como aditivo, se produce un aumento en los valores de E_{ocp} , de forma similar a la observada para el ácido cítrico, que coincide con un mayor valor en los valores de desgaste, al igual que lo observado para el ácido cítrico. Esta correlación de valores puede indicar que la presencia del anión Citrato da lugar a un mecanismo de desgaste similar al observado para el ácido cítrico: una menor componente corrosiva que se ve compensada por una mayor abrasividad de las partículas debida a la repasivación del Titanio. También se debe señalar que en la superficie del zafiro se observa una menor adhesión de partículas para estos ensayos.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. P. Jost, "Lubrication (Tribology) Education and Research ("Jost Report")", Department of Education and Science, HMSO. Reino Unido, (1966).
2. H. P. Jost, "The Tasks of Tribology Societies on a Changing World", Opening Address, 2nd World Tribology Congress. Viena, (2001).
3. F. Martínez Pérez, "La Tribología: Ciencia y técnica para el mantenimiento." Editorial Limusa, (1996).
4. "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion", ASTM G40-05, (2005).
5. Rabinowicz, E. 1995. Friction and Wear of Materials. Second edition. John Wiley & Sons.
6. Sárkar, A.D. 1990. Desgaste de metales, ed. Limusa.
7. ASTM. G 99-05. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus. ASTM.
8. ASM Handbook, "Materials Characterization", vol. 10, 1992.
9. Dieter Landolt and Stefano Mischler, "Tribocorrosion of passive metals and coatings". Woodhead Publishing (2011).
10. ASTM Standard G99, 2003 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
11. ASTM Standard G133, 2005 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
12. ASTM Standard G65, 2000 (2004), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
13. ASTM Standard G76, 1995 (2007), ASTM International, West Conshohocken, USA 2007.
14. ASTM Standard B117, 1997 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2009.
15. ASTM Standard G3, 1989 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
16. ASTM Standard G5, 1994 (2004), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
17. ASTM Standard G59, 1997 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2009.
18. ASTM Standard G102, 1989 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
19. P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 237 (2000) 63.
20. S. Mischler, E. Rosset, G.W. Stachowiak, D. Landolt, *Wear* 167 (1993) 101.

21. P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, *Wear* 256 (2004) 459.
22. R.J.K. Wood, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5502.
23. J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* 261 (2006) 939.
24. S. Tao, D.Y. Li, *Wear* 263 (2007) 363.
25. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, *Wear* 256 (2004) 517.
26. ASTM Standard G119, 2004 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
27. N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Lubr. Sci.* 21 (2009) 53.
28. N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* 269 (2010) 93.
29. M. Azzi, M. Paquette, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Wear* 267 (2009) 860.
30. M. Azzi, M. Benkahoul, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Wear* 267 (2009) 882.
31. S. Guruvenket, M. Azzi, D. Li, J.A. Szpunar, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3358.
32. N. Espallargas, S. Mischler, *Tribol. Int.* 43 (2010) 1209.
33. A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.P. Celis, *Wear* 261 (2006) 987.
34. S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 256 (2004) 963.
35. S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 259 (2005) 282.
36. P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Tribol. Int.* 32 (1999) 295.
37. S. Mischler, *Tribol. Int.* 41 (2008) 573.
38. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwabata S., “*New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*”, *Advanced Materials* 22 (2010) 1196–1221.
39. Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z.F., “*Ionic liquids: past, present and future*”, *Faraday Discussions* 154 (2012) 9-27.
40. Patel D.D., Lee J.M., “*Applications of Ionic Liquids*”, *Chemical Record* 12 (2012) 329-355.
41. Wilkes J.S., Zaworotko M.J., “*Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*”. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1992) 965.
42. Cooper E.I., O’Sullivan E.J.M., “*PV92-16*”, en: *Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts* (Eds: R. J. Gale, G. Blomgren, H. Kojima), *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ (1992) 386.

43. Chiappe C., Pomelli C.S., “*Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications*”, *European Journal of Organic Chemistry* (2014) 6120-6139.
44. Galisnki M., Lewandowski A., Stepniak I., “*Ionic Liquid as Electrolytes*”, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5567-5580.
45. Xin B., Hao J., “*Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces*”, *Chemical Society Reviews* 43 (2014) 7171-7187.
46. Abbott A.P., McKenzie K.J., “*Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*”, *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 4265-4279.
47. Endres F., MacFarlane D.R., Abbott A. (Eds.), “*Electrodeposition from Ionic Liquids*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2008).
48. Abbott A.P., Frisch G., Ryder K.S., “*Electroplating using ionic liquids*”, *Annual Review of Materials Research* 43 (2013) 335-358.
49. Ana Eva Jiménez Ballesta, “*Fluidos Iónicos en Lubricación de contactos Aluminio-Acero. Interacciones superficiales y triboquímicas*”, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. (2007).
50. S. M. Hsu, "Molecular Basis of Lubrication", *Tribology International*, 37 (2004)
51. M. D. Bermúdez, A. E. Jiménez, G. Martínez, “*Study of Surface Interactions of Ionic Liquids with Aluminium Alloys in Corrosion and Erosion- Corrosion Processes*”. *Applied Surface Science*, 253 (2007), 7295-7302.
52. M., Gonzalez-Olmos R., Cota I., Medina F., “*Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations*”, *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 802–808.
53. Álvarez V. H., Mattedi S., Martín-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., “*Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion*”, *Fluid Phase Equilibria* 299 (2010) 42-50.
54. Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z.F., “*Ionic liquids: past, present and future*”, *Faraday Discussions* 154 (2012) 9-27.
55. Greaves T.L., Drummond C.J., “*Protic ionic liquids: properties and applications*”, *Chemical Reviews* 108 (2008) 206-237.
56. Greaves T.L., Kennedy D.F., Weerawardena A., Tse N.M.K., Kirby N., Drummond C.J., “*Nanostructured protic ionic liquids retain nanoscale features in aqueous solution while precursor Bronsted acids ad bases exhibit different behaviour*”, *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011) 2055-2066.
57. Peric B., Marti E., Sierra J., Cruañas R., Iglesias M., Garau M.A., “*Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids*”, *Environmental Toxicology and Chemistry* 30 (2011) 2802-2809.
58. Mattedi S., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., Alvarez V.H., Iglesias M., “*High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids*”, *Journal of Supercritical Fluids* 56 (2011) 224-230.

59. Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., “*Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium cetate plus (water, methanol, or ethanol)}*”, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 43 (2011) 997-1010.
60. Kondo H., “*Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media*”, *Tribology Letters* 31 (2008) 211-218.
61. Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T., Abu Bin M., Susanz H., Watanabe M., “*Hydrogen bonds in protic ionic liquids and their correlation with physicochemical properties*”, *Chemical Communications* 47 (2011) 12676-12678.
62. Picas Barrachina, Josep Antón, “*Caracterización y optimización de la aleación Ti-O,2Pd para aplicaciones clínicas*”, UPC (2000).
63. Dr. Hector Reale & Roxana Cocco, “*Introducción a las Aleaciones de Titanio, aplicaciones, características y procesos de fabricación*. CONUAR & FAE S.A.
64. Quinta Metalica, “*Titanio-Characteristics*”. Arquitectura Quinta METALICA, Madrid.
65. Matthew J. Donachie Jr. “*Titanium, a technical guide*” 2ºEd ASM internacional (2004).
66. Gindi, I. M., Siddiqui, D., Frizzo, C., Martins, M., & Rodrigues, D. (2016). Improvement of tribological and anti-corrosive performance of titanium surfaces coated with dicatonic imidazolium-based ionic liquids. *RSC Advances*.

