



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MAR DEL PLATA
Facultad de ingeniería

**“INFLUENCIA DE LA APLICACIÓN DE UN
RECUBRIMIENTO DE CNx A UN ACERO
INOXIDABLE EN EL DEGASTE DE
POLIETILENO DE USO BIOMÉDICO”**

Presentado por:

Jeremías De Bona

Directora: Dra. Patricia M. Frontini

Co-directora: Dra. Valeria Pettarin

Septiembre de 2011



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

RESUMEN

La motivación de este proyecto surge en el marco de una propuesta conjunta del grupo de investigación del PhD Esteban Broitman, investigador del Department of Chemical Engineering de la Carnegie Mellon University, de Pittsburg, Pensilvania, en los Estados Unidos, actualmente *guest professor* de la IFM (Department of Physics, Chemistry and Biology), en la Linköping University de Suecia y el grupo dirigido por la Dra. Patricia M. Frontini, investigadora del Instituto de Investigaciones de Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), de Mar del Plata.

Gracias al trabajo realizado por el Dr. Broitman en el área de investigación de Películas Delgadas y Tribología en la Linköping University, pudieron obtenerse muestras de acero recubiertas con CNx, las cuales fueron posteriormente caracterizadas y ensayadas en la Universidad Nacional de Mar del Plata.

El presente trabajo, en el marco de la investigación del desgaste de prótesis articulares, intentará resaltar la importancia de experimentar sobre el recubrimiento de CNx, la cual radica en la alternativa que éste podría brindar en la mejora del comportamiento tribológico del par metal-UHMWPE. Actualmente, la mayoría de las técnicas que promueven mejoras en el desgaste de los componentes poliméricos de las prótesis se centran fundamentalmente en el entrecruzamiento y otras técnicas de modificación del polietileno. Si bien se han logrado por estos medios grandes mejoras en lo que a propiedades de desgaste respecta, esto es, en general, a costa del deterioro de las propiedades mecánicas del material de la prótesis tales como la tenacidad, la tensión de falla y la resistencia a la propagación de fisuras por fatiga. Estas últimas son propiedades imperiosas de mantener en la prótesis, debido a los complejos sistemas de tensiones que allí se generan una vez implantadas.

Con lo expuesto en los párrafos precedentes, se considera entonces que la técnica de aplicación de un recubrimiento de CNx a la componente metálica del par de la prótesis podría generar mejoras en el desgaste de las partes, asegurando, al mismo tiempo, la integridad mecánica del componente de polietileno.

1. CONTENIDO

1.	Contenido.....	3
2.	Introducción	5
2.1.	Definición del problema	5
2.2.	Tribología.....	7
2.2.1.	Desgaste, definicion	7
2.2.2.	Coeficiente de fricción	8
2.2.3.	Tipos de desgaste en polimeros	9
2.3.	Polietileno de ultra alto peso molecular.....	12
2.3.1.	Estrategias estandar para mejorar la resistencia al desgaste	13
2.3.2.	Efecto del entrecruzamiento en las propiedades mecánicas.....	14
2.4.	Recubrimientos de nitruro de carbono (CN _x).....	16
3.	Objetivos particulares.....	17
4.	Materiales utilizados.....	17
4.1.	Polietilenos	17
4.2.	Aceros inoxidables.....	18
4.2.1.	Acero recubierto con CN _x	18
5.	Caracterización del acero y del acero recubierto con CN _x	18
5.1.	Determinación del espesor del recubrimiento de CN _x	19
5.1.1.	Técnica de microscopía óptica	19
5.1.2.	Espesor del recubrimiento	19
5.2.	Determinación de propiedades superficiales.....	20
5.2.1.	Indentación instrumentada.....	20
5.2.1.1	Descripción de la técnica	20
5.2.1.2	Modelo de Oliver-Pharr.....	21
5.2.1.3	Descripción del equipo	23
5.2.1.4	Nanoindentación.....	24
5.2.1.5	Microindentación	26
5.2.1.6	Resultados obtenidos	27
5.2.2.	Determinación del coeficiente de fricción.....	28

5.2.2.1	Descripción de la técnica	28
5.2.2.2	Resultados obtenidos	29
5.2.3.	Mojabilidad	30
5.2.3.1	Descripción de la técnica	30
5.2.3.2	Resultados obtenidos	32
6.	Caracterización tribológica de los pares UHMWPE-Acero y UHMWPE-CNx.....	34
6.1.	Descripción del ensayo de Pin-On-Disk.....	34
6.2.	Puesta a punto	36
6.3.	Geometrías para los ensayos y obtención de las probetas	37
6.4.	Determinación del coeficiente de roce del par	40
6.4.1.	Resultados obtenidos	42
6.5.	Cálculo de desgaste	43
6.5.1.	Descripción del método	43
6.5.2.	Resultados obtenidos	45
6.6.	Cálculo del coeficiente de fricción por surcado	49
6.6.1.	Resultados obtenidos	50
7.	Análisis de resultados	51
8.	Conclusiones.....	54
9.	Trabajos futuros	55
10.	Apéndices	56
10.1.	Desgaste en prótesis articulares	56
11.	Referencias.....	60

2. INTRODUCCIÓN

2.1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La artroplastia total se considera una de las intervenciones quirúrgicas más exitosas y constituye el tratamiento más eficaz para la artrosis de cadera [1,2]. Inicialmente la cirugía estaba restringida a los pacientes de más de 65 años. Sin embargo, hoy en día es una práctica común en personas jóvenes y de mediana edad, así como también en pacientes que practican deportes de alto impacto en las articulaciones. Una mayor actividad del paciente da lugar a una tasa de desgaste superior, y se ha demostrado una relación entre la edad del paciente y la magnitud del desgaste, la tasa de revisión, la osteólisis y el aflojamiento aséptico. Hoy en día, más de un millón de caderas y rodillas son reemplazadas anualmente, y el 6% de éstas necesita revisión dentro de los diez primeros años [3]. Por esta razón, y por el envejecimiento progresivo de la población, resultaría fundamental la construcción de una prótesis biomecánicamente sólida con el fin de alargar la vida útil de las mismas.

El uso de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) en prótesis de reemplazo completo de articulaciones, fue introducido en los años 1960s. Anteriormente, se utilizaba el politetrafluoroetileno (PTFE) como material de soporte debido a su conocido bajo coeficiente de fricción en contacto con materiales metálicos pero, desafortunadamente, la velocidad de desgaste que este polímero exhibía, lo hacía inaceptable para el uso en prótesis. El 99% de las prótesis necesitaba de revisión pasados dos o tres años desde su implante, debido al desgaste excesivo y las inflamaciones asociadas a ello. Fue por esto mismo que el PTFE fue reemplazado por el UHMWPE, el cual ha probado poseer una resistencia al desgaste considerablemente mayor.

Las prótesis modernas de cadera y rodilla están hechas de un componente femoral metálico o cerámico que se desliza sobre una pieza de UHMWPE. El desgaste produce partículas nocivas para el cuerpo que ocasionan en definitiva la falla de la prótesis (Figura 2.1 y 2.2). Con el objetivo de reducir el número de prótesis que necesiten revisión, se intenta mejorar el desempeño al desgaste del par de fricción en la artroplastia. Los métodos que en la actualidad mas comúnmente se utilizan, se centran en el entrecruzamiento del polímero,

proceso que ha demostrado que incrementa la resistencia al desgaste del UHMWPE. Esto se logra, por ejemplo, mediante tratamientos térmicos, procesos químicos, radiación gamma o con electrones de alta energía. Todos estos procesos afectan al material, modificando completamente sus propiedades: El polímero aumenta su resistencia al desgaste a costa del deterioro de las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la fatiga, tensión de rotura, ductilidad y tenacidad, limitando entonces su aplicación biomédica. [4,5,6]

El desgaste del UHMWPE ha sido el problema tribológico de mayor importancia en la medicina del uso de prótesis artificiales. Los problemas pueden resultar en la falla de la prótesis de dos maneras distintas: La más importante es que las partículas originadas por el proceso de desgaste provocan la respuesta del cuerpo ante los agentes extraños, en la cual los macrófagos que rodean a dichas partículas liberan agentes inflamatorios que causan necrosis y la resorción del tejido óseo, dejando como consecuencia la prótesis floja [7,8,9,10]. Por otro lado, el desgaste masivo del componente de UHMWPE puede resultar en el contacto metal-metal. Por esta razón, es fundamental la búsqueda de formas de minimizar el desgaste del polímero, manteniendo igualmente su bajo coeficiente de fricción y su alta biocompatibilidad para de esta manera extender la vida útil de las prótesis artificiales, que actualmente es del orden de los diez a quince años.

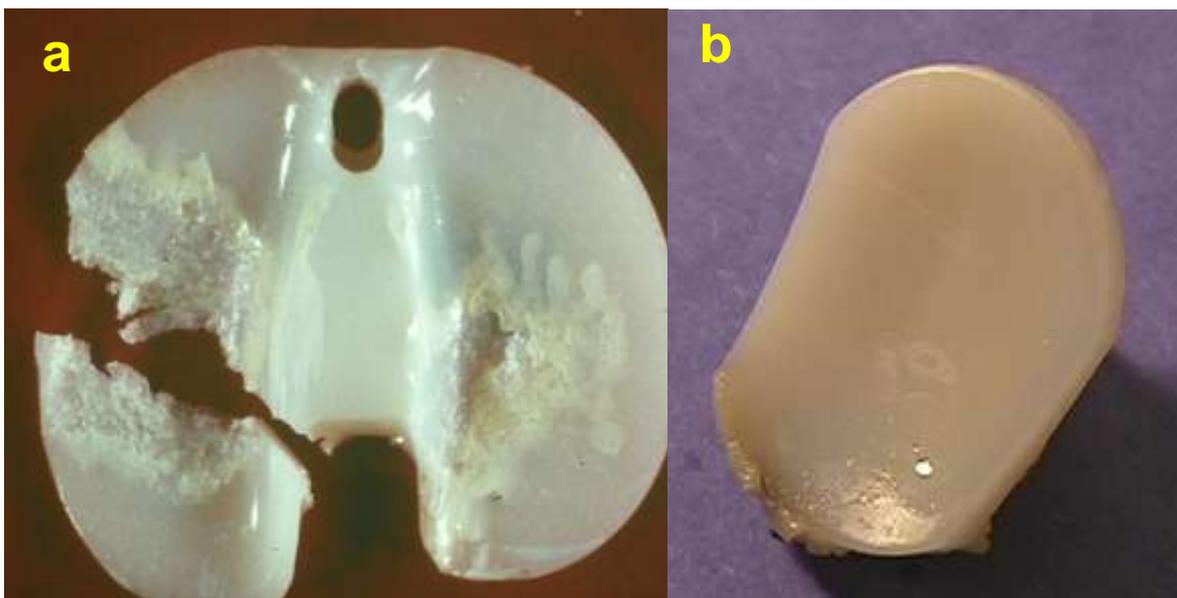


Figura 2.1: Ejemplos de desgaste excesivo en prótesis articulares.
a) rodilla, b) cadera

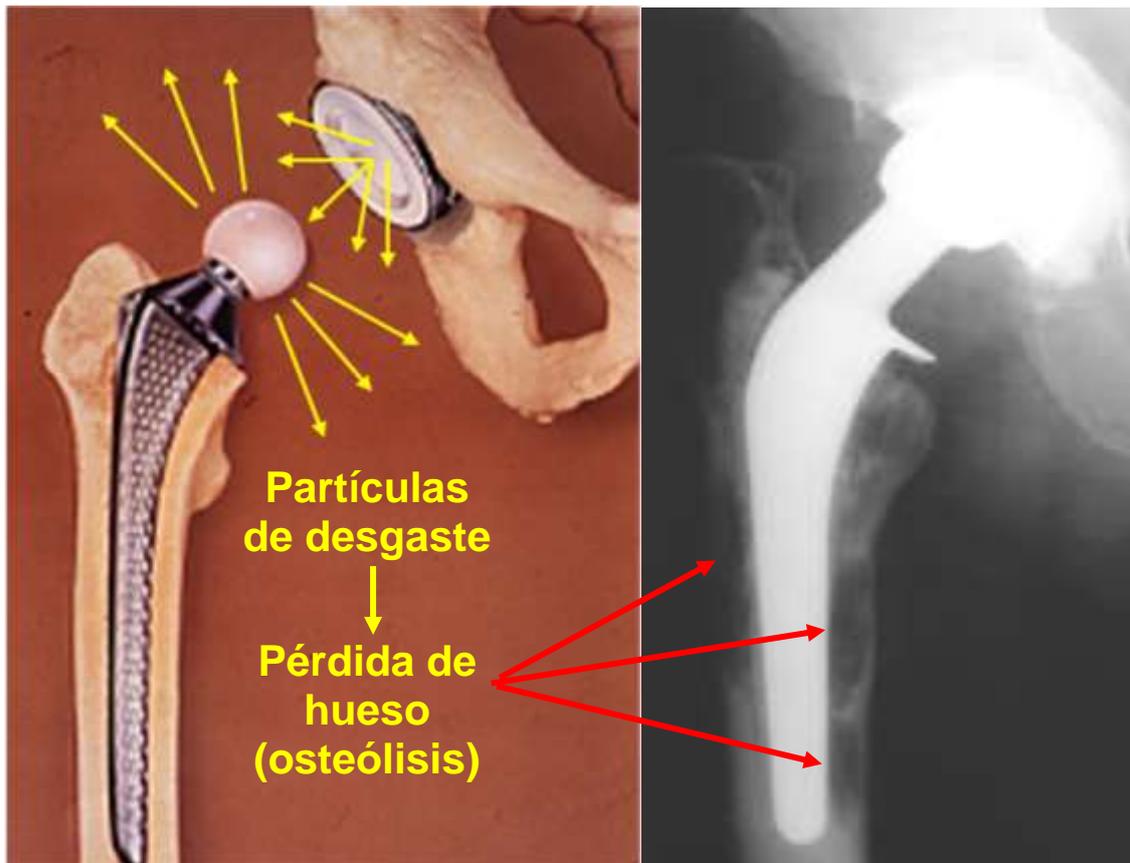


Figura 2.2: Pérdida de hueso (osteólisis) debida a la generación de partículas por desgaste de la prótesis articular

2.2. TRIBOLOGÍA

La tribología es la disciplina que estudia las superficies en contacto que interactúan entre sí al realizar un movimiento relativo entre ellas. Este término abarca el estudio de lubricantes y los procesos de lubricación, fricción y desgaste. La interacción entre dos superficies se manifiesta mediante disipación de energía (coeficiente de fricción), modificación de características básicas (rugosidad), alteración de propiedades físicas (dureza) y/o pérdida de material (desgaste). Esta interacción es de gran importancia ya que juega un papel fundamental en los sistemas mecánicos.

2.2.1. DESGASTE, DEFINICIÓN

El desgaste se define como un proceso continuo de pérdida de material de la superficie de un cuerpo debido a las cargas que sobre éste actúan. Este proceso

resulta de la acción conjunta de todos los elementos involucrados en el sistema tribológico, como se ve en la Figura 2.3.

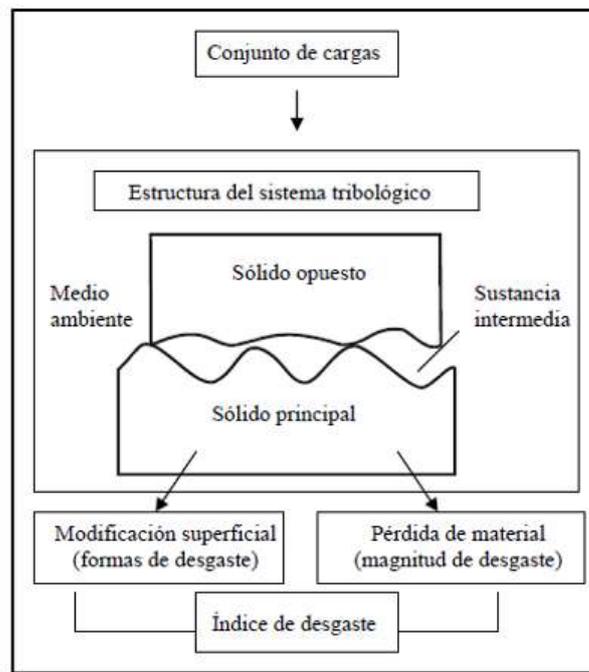


Figura 2.3: Esquema de un sistema tribológico: partes que lo componen

El comportamiento frente al desgaste en un sistema tribológico depende de las interacciones de los elementos, los cuales pueden ocurrir de formas totalmente diferentes dependiendo del tipo de cargas externas a las cuales está sometido.

2.2.2. COEFICIENTE DE FRICCIÓN

El rozamiento se define como la resistencia mecánica al movimiento relativo de dos superficies, la cual se manifiesta con el consecuente calentamiento de los elementos involucrados.

Se define como coeficiente de fricción a la relación entre la fuerza de fricción (F_R) y la fuerza que actúa de forma normal a las superficies de contacto (F_N). Es una medida de la dificultad con la cual una superficie se deslizará sobre otra. El coeficiente de fricción estático (μ_s) está relacionado con la medida de la fuerza para comenzar el movimiento relativo de las superficies, y el dinámico o cinético (μ_k) está relacionado con la fuerza para mantener el movimiento; siempre se cumple que $\mu_s > \mu_k$. (Figura 2.4).

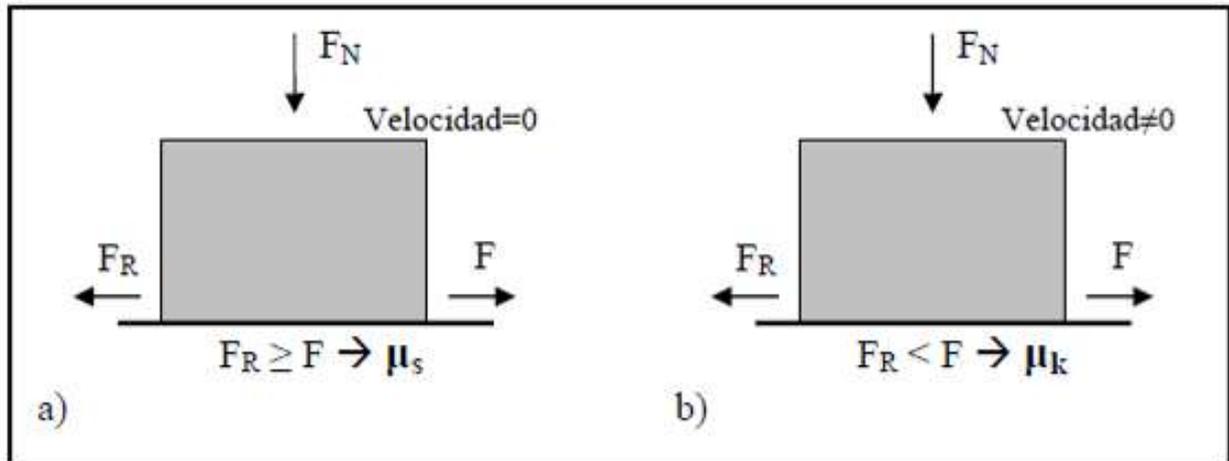


Figura 2.4: Tipos de rozamiento. a) Rozamiento estático, b) Rozamiento cinético

2.2.3. TIPOS DE DESGASTE EN POLIMEROS

El proceso de desgaste involucra, en general, el arranque de pequeñas partículas de material, por lo cual, su resistencia, dureza, vida a la fatiga y tratamiento superficial, son de vital importancia a la hora de determinar las características de desgaste de un polímero.

Existen varios mecanismos distintos de desgaste [11]. Los mecanismos que usualmente se presentan en polímeros, y aun más específicamente, en el par UHMWPE-metal son:

Desgaste adhesivo: Este proceso ocurre cuando las superficies en contacto se adhieren debido a las fuerzas atractivas entre los átomos de ambas superficies. Si la fuerza atractiva de adhesión es mayor que la fuerza cohesiva que mantiene a las partículas en sus respectivas superficies originales, ocurrirá la remoción de pequeñas partículas, resultando en la transferencia de un material a la superficie del otro (Figura 2.5a).

Desgaste abrasivo: Se produce una topografía superficial caracterizada por rayas alargadas en el sentido del desplazamiento, donde las partículas pueden o bien ser removidas generando virutas, o bien apilarse en los lados de las ranuras como resultado de una deformación plástica. El proceso puede ser de dos cuerpos o de tres cuerpos (Figura 2.5b). El de dos cuerpos ocurre cuando una superficie dura y rugosa se desliza sobre una superficie más blanda. La velocidad de desgaste en este caso depende mucho de la rugosidad del material

de mayor dureza y de su dureza relativa a la del material más blando. El **desgaste abrasivo por terceros cuerpos** ocurre cuando se introducen partículas duras entre las dos superficies, abradiéndolas. Generalmente estas partículas se embeberán en el material más blando, abradiendo al par deslizante. En el caso de las prótesis, esto ocurre cuando se introducen partículas provenientes del cemento adhesivo de los huesos o partículas provenientes del componente metálico de la prótesis.

Se distinguen a su vez tres micromecanismos de desgaste abrasivo [12].

- Corte (*cutting*), en el cual se produce remoción del material en forma de viruta, la cual se separa de la parte abradida. Este es el micromecanismo más severo, es decir, el que produce la mayor remoción.
- Cuña (*wedge*), se remueve material de la superficie y se acumula en el frente de la parte abradida. Remueve material en menor medida.
- Surcado (*ploughing*), en el cual el material removido es desplazado hacia los lados del surco, sin provocar desprendimiento del mismo. Este mecanismo prácticamente no desprende material de la superficie.

Fatiga/delaminación: Al entrar en contacto dos superficies, las asperezas del material más blando son deformadas por el más duro, resultando en una superficie relativamente suave, y con un sistema ya no *aspereza–aspereza* sino *aspereza–plano*. Después de esto y de repetidas cargas en el sistema, comienzan a nuclearse fisuras bajo la superficie cuyo tamaño depende fundamentalmente de la compresión hidrostática superficial, la cual obstaculiza la propagación, y el corte plástico, el cual la promueve. Estas fisuras propagan de forma paralela a la superficie uniéndose con fisuras circundantes hasta que asoman a la superficie (Figura 2.5c), dando como resultado partículas largas y delgadas [13].

Desgaste Adhesivo

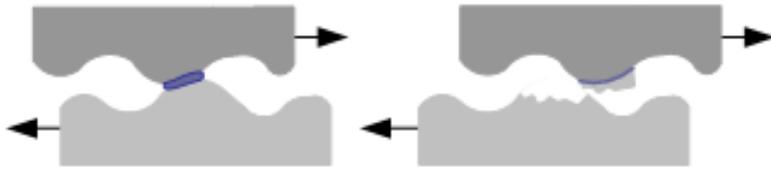
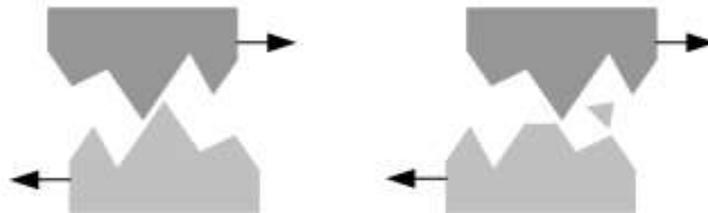


Figura 2.5a: Mecanismo de desgaste adhesivo

Desgaste Abrasivo

De dos cuerpos



De tres cuerpos

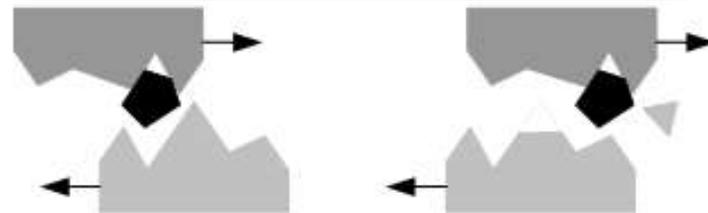
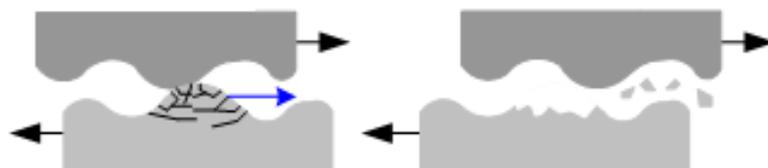


Figura 2.5b: Mecanismos de desgaste abrasivo

Fatiga - Delaminación

Carga cíclica tangencial



Carga cíclica normal

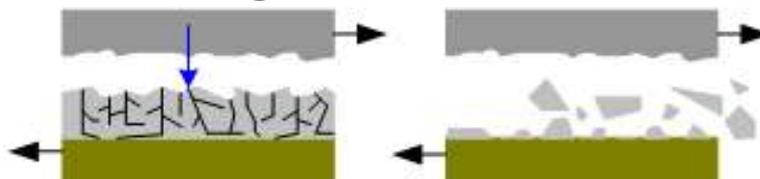


Figura 2.5c: Mecanismos de desgaste por fatiga

2.3. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

El polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) de grado médico es el material más utilizado en copas acetabulares en prótesis para el reemplazo total de cadera desde hace más de 35 años. El éxito se debe a que además de ser un material biocompatible, presenta una integridad mecánica excepcional [14]. Estas propiedades mecánicas están íntimamente relacionadas con su estructura química, su peso molecular, su estructura cristalina y su historia térmica.

El polietileno es un arreglo de largas cadenas poliméricas de moléculas de etileno en la cual todos los átomos de carbono se encuentran unidos, manteniendo cada uno de ellos sus dos átomos de hidrógeno. Es un sólido que presenta características viscoelásticas y viscoplásticas en dos fases, ya que consiste en dominios cristalinos embebidos en una matriz amorfa interconectados por moléculas (“Tie molecules”) que proporcionan una mejor transferencia de tensiones (Figura 2.6).

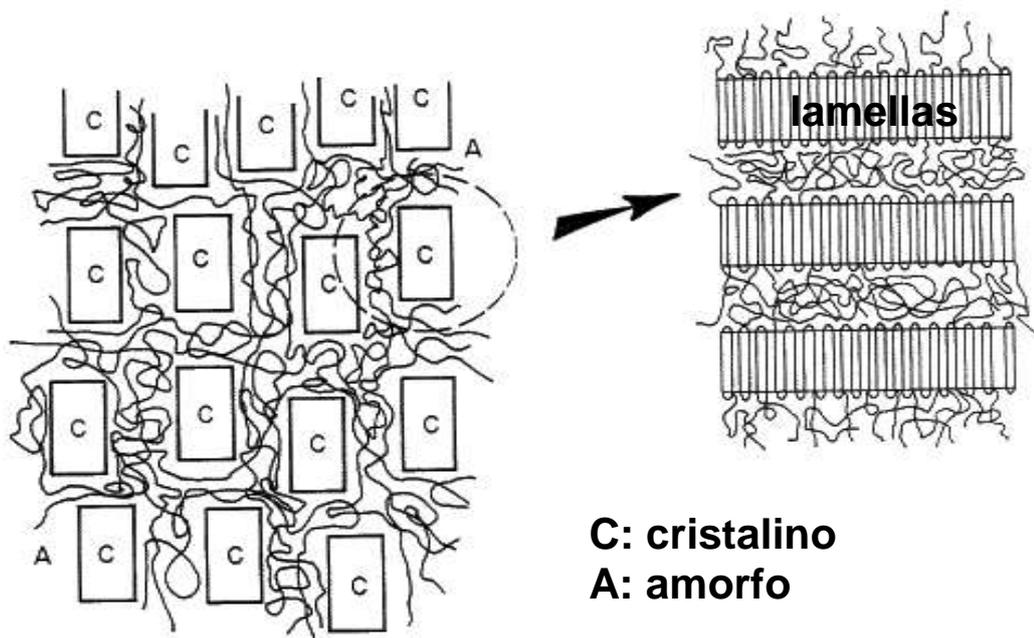


Figura 2.6: Polietileno: dominios cristalinos entrelazados con la parte amorfa

El UHMWPE que se utiliza actualmente en aplicaciones biomédicas tiene un peso molecular de 3 a 6 millones g/mol, un punto de fusión de 125°C a 145°C y

su estructura de lamellas tienen un tamaño de 10 a 50 nm de espesor y de 10 a 50 μm de ancho [15]. Además, presenta una cristalinidad moderada comprendida entre un 45 y 50% y una densidad de 0.93-0.945 g/cm³. En general, los polvos de resina comerciales constan de numerosas partículas esféricas de polietileno de peso molecular ultra-alto y fusionadas de un tamaño medio entre 140 y 300 μm .

Esta estructura de grandes longitudes de cadena y alta densidad de entrecruzamientos mecánicos le confieren una alta resistencia a la abrasión, una alta tenacidad y un bajo coeficiente de fricción comparado con otros materiales.

2.3.1. ESTRATEGIAS ESTANDAR PARA MEJORAR LA RESISTENCIA AL DESGASTE

La literatura muestra que para mejorar la resistencia al desgaste se puede recurrir al entrecruzamiento de las cadenas poliméricas [5,16,17]. Los enlaces cruzados se forman cuando los radicales libres, localizados en las regiones amorfas de las moléculas de polietileno, reaccionan para formar un enlace covalente entre moléculas de polietileno adyacentes que inhibe los movimientos intermoleculares. En general, el entrecruzamiento hace que el polímero mejore su resistencia al desgaste, prolongando la duración del material en las prótesis. Sin embargo, la aparición de enlaces cruzados tiene un efecto adverso sobre la resistencia a la fatiga, la tensión de falla y la tenacidad. La disminución de estas propiedades es proporcional al grado de entrecruzamiento [6].

Al final de los `90 se encontró que irradiando al polímero se producía un entrecruzamiento que lograba incrementar la resistencia al desgaste. Actualmente, se reconocen fundamentalmente cuatro técnicas diferentes para lograr el entrecruzamiento del polímero [5,18]:

Entrecruzamiento Inducido por Radiación: En éste proceso las piezas de polietileno son expuestas a radiación ionizante (haz de electrones o Rayos Gamma) la cual forma radicales libres en las moléculas generando luego enlaces entre las cadenas. Estos radicales pueden combinarse con el oxígeno del ambiente durante el almacenamiento de las piezas, generando oxidación en el interior del cuerpo, produciendo una reducción en el peso molecular del polímero, la disminución de propiedades mecánicas como la resistencia a la

fatiga, la resistencia final y la capacidad de elongación a la ruptura y genera un aumento de su densidad que, como consecuencia, reduce su volumen.

Entrecruzamiento Químico: Este proceso involucra el agregado de un agente químico generador de radicales libres a la resina en estado de polvo. El material es fundido y mantenido a una temperatura elevada por un periodo de tiempo determinado. Durante éste periodo, el agente químico se descompone generando radicales libres, los cuales reaccionan entre sí, generando los enlaces carbono-carbono entre las cadenas. Así, el entrecruzamiento del polímero ocurre en el estado fundido.

Entrecruzamiento con Silanos: En este proceso, una cadena corta de organosilano es injertado en las cadenas de polímero, generando un copolímero. El proceso de injerto es normalmente llevado a cabo en una extrusora de doble tornillo. En este caso, al utilizar silanos, los átomos de silicio son capaces de conectarse hasta con cuatro cadenas de polímero, generando un entrecruzamiento más denso.

Implantación de Iones: Se basa en la aplicación de iones pesados (H, He, C, O, N, Ar y Xe) sobre la superficie del polímero. Los iones pesados depositan una altísima densidad de energía en un rango de unos pocos micrones, induciendo cambios físico-químicos muy complejos en la superficie del material irradiado, dejando el resto del mismo sin modificar. Estos cambios incluyen por ejemplo: corte de cadenas, unión entre cadenas poliméricas, creación de radicales libres, etc.

2.3.2.EFECTO DEL ENTRECruzAMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Como se ha mencionado, varios estudios demuestran que el entrecruzamiento del UHMWPE es altamente efectivo en la mejora de las propiedades de desgaste del material, aumentando su peso molecular a costa de la disminución del porcentaje de cristalinidad y de algunas propiedades mecánicas tales como la tensión de rotura, elongación de rotura, resistencia a la fatiga, etc. [4,5,6,18,19].

Debido a las restricciones impuestas por los puntos de entrecruzamiento en el empaquetado de las cadenas en una red ordenada durante el enfriamiento del polímero desde el fundido, el porcentaje de cristalinidad en el sólido entrecruzado disminuye con el aumento de los entrecruzamientos [6]. Estos dos parámetros poseen efectos opuestos en las propiedades mecánicas del polímero. En la Tabla 2.1 se resumen las propiedades mecánicas de polietilenos entrecruzados y sin entrecruzar [5].

Tabla 2.1: Propiedades mecánicas de UHMWPE entrecruzados y sin entrecruzar

Propiedad	UHMWPE sin entrecruzar	UHMWPE entrecruzado
% Cristalinidad	53,6 ± 6.2	45.3 ± 5.3
Espesor de Lamella (nm)	28,1 ± 2,3	23,1 ± 5,1
Tfusión	139,0 ± 3.3	135,8 ± 5.6
Tensión de Fluencia (MPa)	25,6 ± 3,3	21,2 ± 2,5
Tensión de Falla - UTS (MPa)	48,7 ± 7,5	29,3 ± 7,7
Módulo Elástico en Tensión (MPa)	915 ± 423	860 ± 206
Elongación a la Fractura (%)	317 ± 140	212 ± 61
ΔK_{th} (MPa \sqrt{m})	1.40 ± 0,16	0,92 ± 0,21

La Figura 2.7 representa cómo efectivamente el entrecruzamiento producido por el proceso de radiación mejora notablemente las propiedades de desgaste del polietileno de ultra alto peso molecular [3].

Kurtz et al. demostraron que el módulo elástico, la tensión de falla y la elongación a la fractura disminuyen monótonamente con la dosis de radiación aplicada para el entrecruzamiento [20].

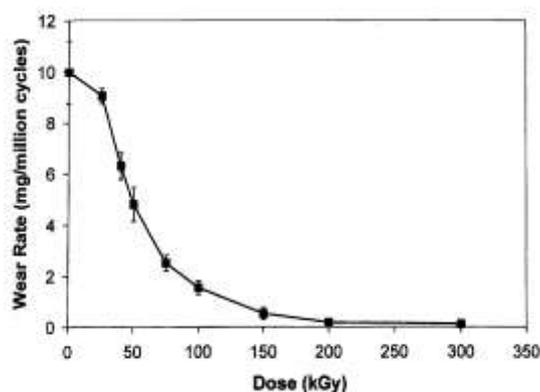


Figura 2.7: Tasa de desgaste en función de la dosis de radiación

2.4. RECUBRIMIENTOS DE NITRURO DE CARBONO (CN_x)

Durante la última década, los recubrimientos de nitruro de carbono han atraído el interés de los investigadores. La aplicación de este material como películas delgadas fue motivada por las demandas industriales de recubrimientos con alta dureza, bajo coeficiente de fricción, inercia química, biocompatibilidad, autolubricación y alta conductividad térmica [21,22,23]. Aunque se han realizado varios estudios y grandes esfuerzos para la sintetización de nitruro de carbono cristalino, los principales resultados obtenidos son nitruros de carbono amorfo con estructura de fullereno [24] los cuales presentan igualmente alta dureza y alta resistencia al desgaste [25].

Comparado con los recubrimientos tipo diamante (diamond like carbon coatings, DLC), el CN_x exhibe, en general, una mayor resistencia al rayado y al desgaste, manteniendo aun bajo el coeficiente de fricción [22]. A pesar de que muchos autores reportan mejoras en las propiedades de resistencia al desgaste con respecto a los recubrimientos DLC, se han publicado resultados contradictorios, reportando aumentos [26,27], disminución [28,29] e incluso ningún cambio [30,31], en el coeficiente de fricción al agregar nitrógeno a los recubrimientos.

Bajo ciertas condiciones, el CN_x forma una estructura alotrópica del carbono no amorfa, que consiste en láminas de grafito con nitrógeno curvadas y entrecruzadas, denominadas "tipo fullereno" (Figura 2.8). Los recubrimientos con esta estructura única, poseen propiedades como elasticidad extrema, lo que puede ser beneficioso en aplicaciones tribológicas [32]. Además, exhiben grandes variaciones en la curvatura del plano basal así como en las láminas, con lo cual, mediante la manipulación de ciertas variables, permiten obtener propiedades mecánicas y tribológicas variadas dentro de un amplio rango.

Otro beneficio de agregar nitrógeno a recubrimientos DLC es el aumento en la energía superficial, que mejora la mojabilidad del recubrimiento con los lubricantes [32].

Se pueden sintetizar por varios métodos tales como sputtering de magnetrón reactivo, deposición de fase vapor en atmósfera de CH₄ y N₂, deposición por haz de iones y deposición por arco de iones, entre las más utilizadas [21].

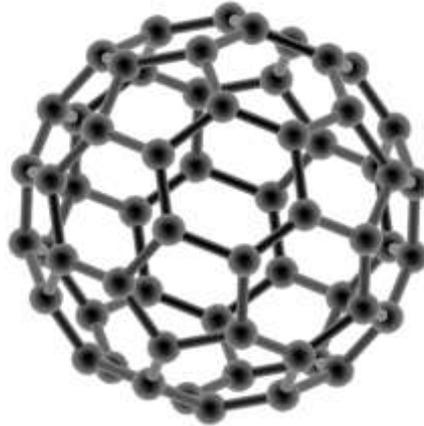


Figura 2.8: Estructura cristalina del fullereno

3. OBJETIVOS PARTICULARES

El objetivo de este trabajo es determinar los cambios en el desempeño al desgaste de pares para prótesis de UHMWPE-acero, modificando el componente metálico y evitando de esta forma afectar las propiedades mecánicas del componente polimérico que tan importantes son para la integridad de la prótesis. Se propone recubrir el acero con una película delgada de nitruro de carbono (CNx) mediante la técnica de bombardeo de magnetrones

4. MATERIALES UTILIZADOS

4.1. POLIETILENOS

Para los ensayos se utilizó en este trabajo un polietileno de ultra alto peso molecular provisto por la empresa Poly Hi Solidur de Alemania, una de las más grandes productoras mundiales de este material. La resina se denomina GUR 1050 de calidad médica, con un peso molecular de entre 5.5 y 10 millones g/mol y una densidad es de 0.930 g/cm^3 . Las propiedades mecánicas recabadas en bibliografía de este material indican un módulo elástico de 0,8 GPa y una tensión de fluencia de 36,0 MPa.

4.2. ACEROS INOXIDABLES

Las muestras caracterizadas y utilizadas como contraparte son de un acero inoxidable AISI 316 L, de uso típico en aplicaciones ortopédicas.

4.2.1. ACERO RECUBIERTO CON CN_x

El recubrimiento con CN_x fue realizado por el Dr. Esteban Broitman del Department of Chemical Engineering de la Carnegie Mellon University de Pittsburg, USA. Los recubrimientos se realizaron en un sistema industrial CC-800/9 fabricado por CemeCon AG de Würselen, Alemania. El sustrato de acero fue previamente limpiado usando una secuencia de etapas de lavado ultrasónico con detergentes alcalinos (Decon-90 al 5%), agua desionizada y secado con aire. Se realizó un tratamiento previo a la deposición de la película de CN_x para aumentar la adhesión entre el recubrimiento y el acero: se hizo pasar una corriente por el sustrato mediante una fuente HIPIMS con picos de voltaje en el rango de 400-800 V, frecuencia 150 Hz y un ancho de pulso de 200 μ s. La etapa de recubrimiento se llevó a cabo mediante un bombardeo de magnetrones DC de un objetivo de C en atmósfera reactiva de Ar y N₂ (relación de presiones parcial 84:16 y presión total 3 mTorr), potencia del objetivo de 1800 W, temperatura del sustrato de 200° C, y voltaje negativo de 25 V [33].

La caracterización morfológica del recubrimiento realizada en el lugar de aplicación reveló una estructura tipo fullereno del CN_x.

5. CARACTERIZACIÓN DEL ACERO Y DEL ACERO RECUBIERTO CON CN_x

En primera instancia, se realizaron una serie de ensayos sobre las muestras de acero y acero recubierto con CN_x, a fin de realizar una caracterización y para poder evaluar la diferencia entre el sustrato con y sin el recubrimiento de CN_x. Se disponía de dos muestras planas cuadradas de 20x20x1 mm (Figura 5.1), dos de ellas recubiertas con CN_x y dos sin recubrir. La terminación superficial del acero era el resultado de un proceso de pulido abrasivo hasta lija grano 600 y pulido fino con una serie de suspensiones de pasta diamantada que van de tamaño de partícula de 3 a 1 μ m.



Fig. 5.1: Muestras planas: recubierta (izquierda) y sin recubrir (derecha)

5.1. DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO DE CN_x

5.1.1. TÉCNICA DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Se realizó un corte transversal en una de las probetas planas recubiertas para verificar el grosor del recubrimiento de CN_x. Se pulió con lija hasta 2500 y luego con una pasta de alúmina de 3 μm. Mediante el uso de un microscopio óptico marca Nikon modelo S-Ke se observó el corte de la probeta.

5.1.2. ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO

El recubrimiento de CN_x depositado sobre el sustrato de acero inoxidable observado en el microscopio óptico es de unos 30 μm de espesor (Figura 5.2).

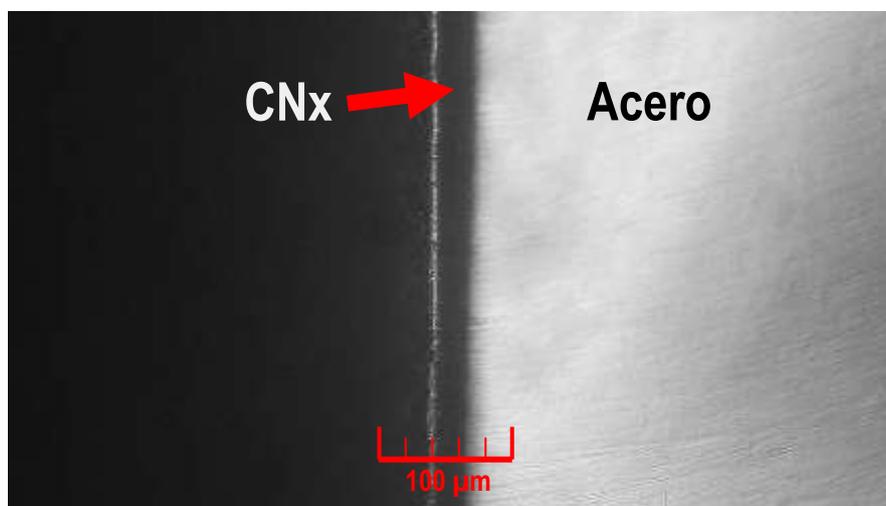


Fig. 4.2: Espesor del recubrimiento de CN_x sobre el sustrato de acero

5.2. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES SUPERFICIALES

5.2.1. INDENTACIÓN INSTRUMENTADA

La superficie de las probetas se caracterizó mecánicamente mediante la indentación instrumentada siguiendo los lineamientos establecidos en la literatura para la caracterización de este tipo de recubrimientos [21,32,34].

5.2.1.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

En un ensayo instrumentado de indentación, una punta rígida de geometría conocida penetra sobre la superficie del material mientras se registra de manera continua la Carga normal aplicada (P) y el Desplazamiento de la punta del indentador h hacia el interior de la superficie de la muestra, según se indica en la Figura 5.3. Si existe deformación plástica, la curva de descarga no coincide con la de carga y la profundidad de penetración final resultará distinta de cero [35].

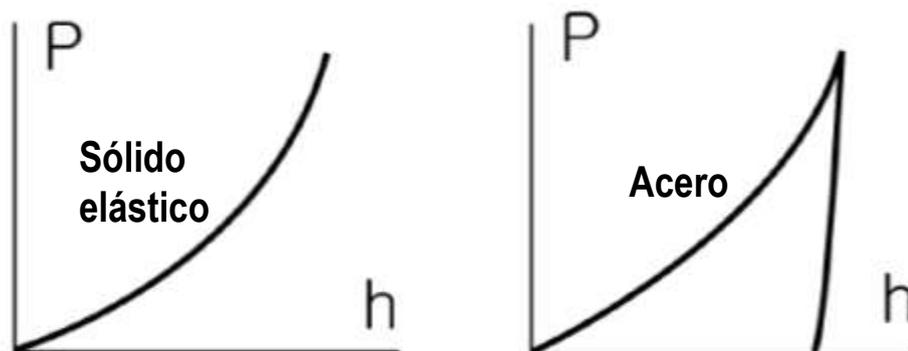


Fig. 5.3: Curvas típicas carga-desplazamiento registradas en un ensayo instrumentado de nanoindentación

Los datos Carga-desplazamiento registrados pueden usarse para determinar propiedades mecánicas tales como el módulo elástico y la dureza. Estas propiedades se estiman generalmente a partir del modelo de Oliver-Pharr [36], que constituye la base de la norma ISO 14577-1:2002 (E) de indentación instrumentada. Bajo ciertas circunstancias, también pueden obtenerse otras propiedades tales como el exponente de endurecimiento por deformación, la tenacidad a la fractura, y la resistencia al creep [37].

La técnica de indentación instrumentada se usa para caracterizar una gran diversidad de materiales debido a su habilidad para determinar propiedades mecánicas a nivel local (a escala submicrónica). Esta técnica puede usarse para evaluar propiedades en muestras pequeñas, delgadas y heterogéneas. Así, la indentación resulta atractiva para medir propiedades mecánicas de distintas microestructuras en el seno de materiales, caracterizar las propiedades de los constituyentes individuales dentro de un compuesto o muestra heterogénea, o mapear propiedades a través de la superficie. Entre los materiales usualmente ensayados se encuentran las películas delgadas cerámicas o metálicas depositadas en sustratos, las películas piezoeléctricas, los recubrimientos poliméricos, los nanocompuestos de matriz polimérica (como nanotubos) y los tejidos mineralizados como huesos y dientes.

5.2.1.2 MODELO DE OLIVER-PHARR

Este modelo propone ajustar la curva de descarga del indentador con la ley de la potencia, según la siguiente expresión:

$$P = A(h - h_f)^m \quad (1)$$

Donde P es la carga normal aplicada, h es la profundidad de penetración de la punta respecto a la superficie inicial sin deformar, h_f es la profundidad final de indentación (remanente) y A y m las constantes de ajuste de la ley de la potencia.

Se define la rigidez de contacto S como la pendiente de la curva de descarga (Figura 5.4) evaluada en el punto de carga máxima, según la expresión 2:

$$S = \frac{dP}{dh} (h_{\max}) = mA(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (2)$$

Se define la profundidad de contacto h_c como:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

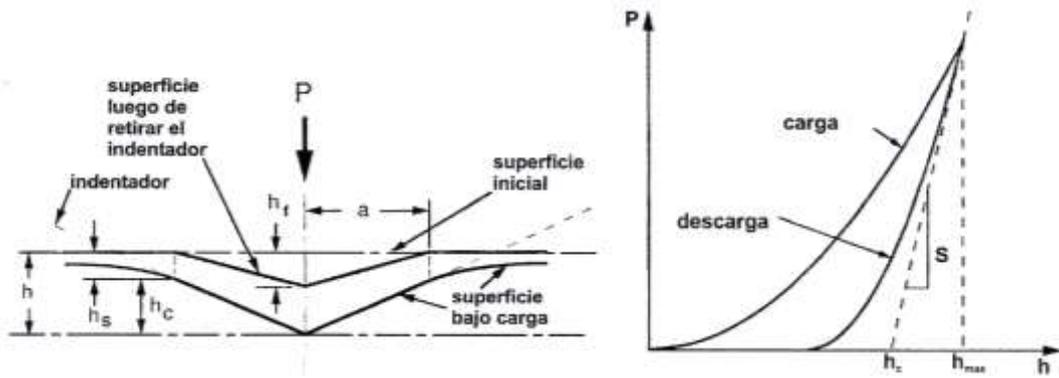


Figura 5.4: Representación esquemática del proceso de nanoindentación (izquierda) y de los datos obtenibles en una medición (derecha).

Donde h_{\max} es la profundidad máxima de penetración, P_{\max} la carga normal máxima aplicada y el factor ϵ que depende de la geometría de la punta y vale 0.75 para una del tipo Berkovich.

Finalmente, se determinan las propiedades a nivel local como son el módulo elástico de Young reducido E_r y nano-dureza H_N según las siguientes expresiones:

$$E_r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c(h_c)}} \frac{dP}{dh} \quad (4)$$

$$H_N = \frac{P_{\max}}{A_c(h_c)} \quad (5)$$

Como la deformación elástica ocurre tanto en las muestras como en el indentador, el módulo reducido se relaciona con el módulo de Young del material a través de:

$$E_r = \left[\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right]^{-1} \quad (6)$$

Siendo E_i y ν_i el módulo de Young y el coeficiente de Poisson del indentador respectivamente, y E y ν las propiedades del material en estudio.

Como puede observarse en las ecuaciones 4 y 5, tanto el módulo reducido como la dureza son función del área de contacto A_c . Ésta es, a su vez, una función de la profundidad de contacto h_c que debe conocerse.

En el caso de los indentadores piramidales de base triangular tipo Berkovich, se propone aproximar la función de área del indentador mediante la expresión empírica (7) cuyos coeficientes C_n son determinados durante el proceso de calibración del equipo.

$$A_c(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} \quad (7)$$

5.2.1.3 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Los ensayos se llevaron a cabo en un Triboindenter Hysitron (Figura 5.5) equipado con módulo de SPM (microscopía de punta) que permite obtener imágenes de la topografía de la superficie. La fuerza máxima que puede aplicar el equipo es de 10 mN y el máximo desplazamiento Normal es de 30 μm . La resolución del instrumento es 100 nN, 0.2 nm y 1nm para la fuerza normal, el desplazamiento vertical y la distancia lateral, respectivamente.



Figura 5.5: Equipo utilizado para los ensayos de indentación

5.2.1.4 NANOINDENTACIÓN

En una primera instancia, se realizaron las indentaciones con el objetivo de obtener, a partir de las curvas, los valores de H_N y E_r [31,32,33], tanto del material recubierto como del acero sin recubrir. Se realizaron para ambas muestras 50 indentaciones con una punta Berkovich, aplicando una rampa de $30 \mu\text{N/s}$ hasta alcanzar una carga máxima de $250 \mu\text{N}$ (según lo observado en literatura [21]) y con un tiempo de hold de 5 segundos entre carga y descarga.

Se encontró que las curvas obtenidas presentaban una elevada dispersión, lo cual bien podía deberse a un efecto de rugosidad, o bien a una heterogeneidad superficial.

La Figura 5.6 muestra la dispersión encontrada en las curvas de nanoindentación del acero sin recubrir con una terminación superficial de $1 \mu\text{m}$. La Figura 5.7 muestra lo análogo para el acero recubierto con CNx.

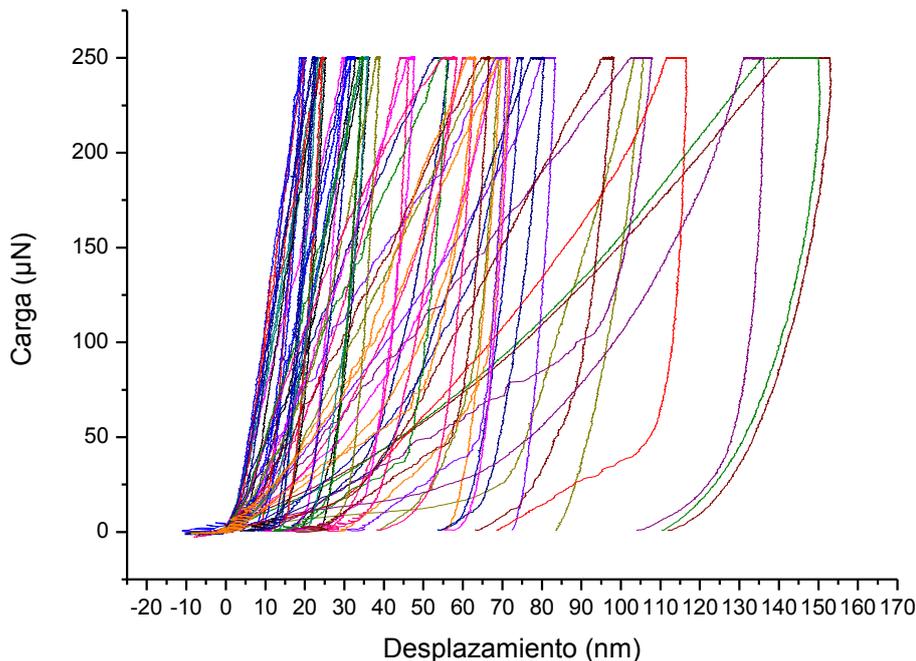


Figura 5.6: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para acero inoxidable

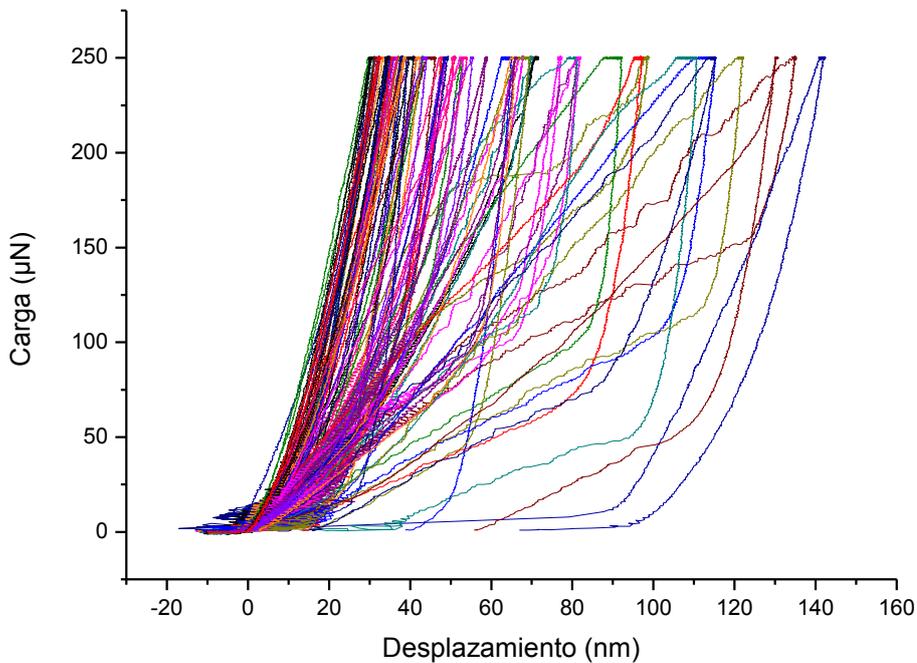


Figura 5.7: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de nanoindentación para acero recubierto con CNx

La gran dispersión encontrada en las curvas deja en claro la invalidez de los valores de dureza y módulo relativo obtenidos mediante este método. En el caso en que las irregularidades en la topografía de las muestras es muy alta comparada con el tamaño del indentador, ocurre que la indentaciones caen aleatoriamente en valles y crestas, o en medio de estas, arrojando resultados dispersos (Figura 5.8).

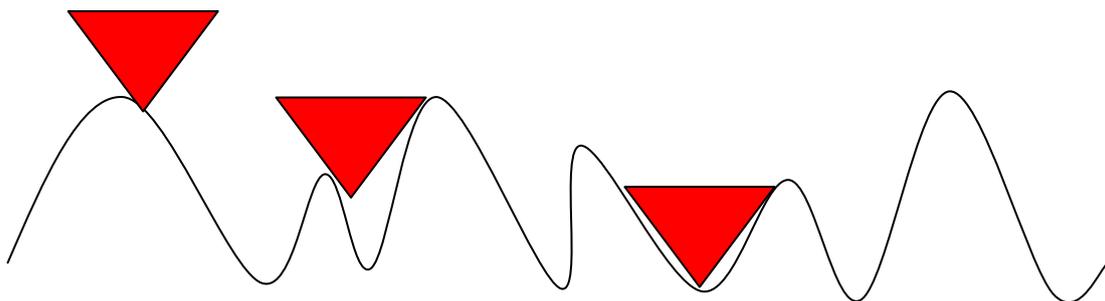


Figura 5.8: Causas de la dispersión en los resultados de ensayos de nanoindentación

Si bien en la literatura se reporta el cálculo de propiedades superficiales mediante la nanoindentación instrumentada [31,32,33], en este caso, los

resultados no pueden analizarse para calcular valores de módulo o dureza. Para obtener valores representativos, habría que, o bien disminuir la rugosidad de las muestras mediante un pulido más fino, o usar mayores cargas. La primera opción no es viable en este caso, dada la geometría y características del recubrimiento delgado de las muestras, por eso se optó por la segunda opción, aumentando la carga aplicada.

5.2.1.5 MICROINTENTACIÓN

Se realizaron las indentaciones utilizando una punta diamantada tipo Berkovich, con una rampa de 10 mN/s hasta una carga máxima de 50 mN, con un tiempo de hold de 5 segundos. En las Figuras 5.9 y 5.10 se muestran las curvas obtenidas para el acero sin recubrir y el acero recubierto con CNx respectivamente. Las curvas que se obtuvieron son mucho menos dispersas, y los resultados de dureza y módulo elástico no presentan dispersión en las mediciones realizadas.

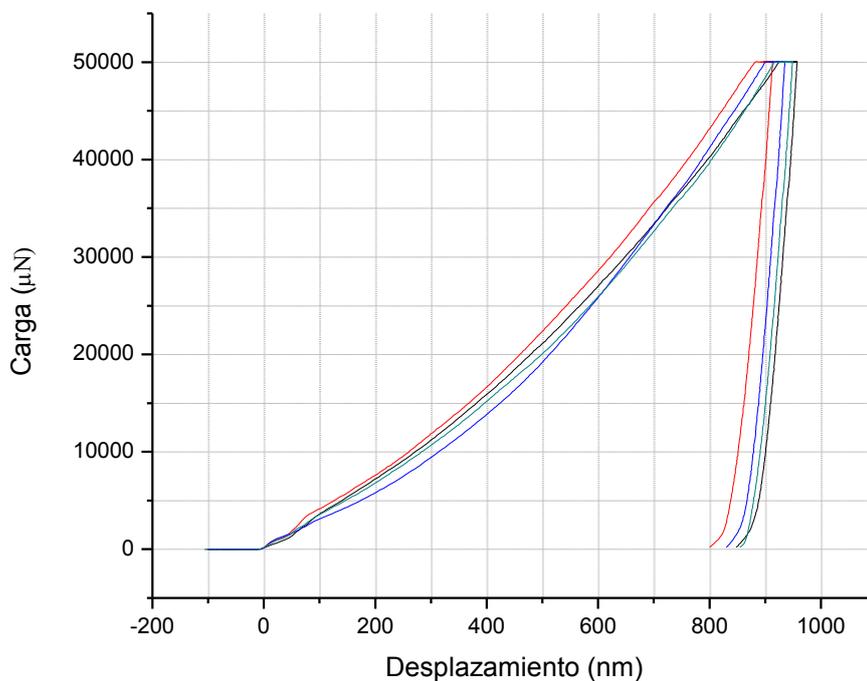


Figura 5.9: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de microindentación para acero inoxidable

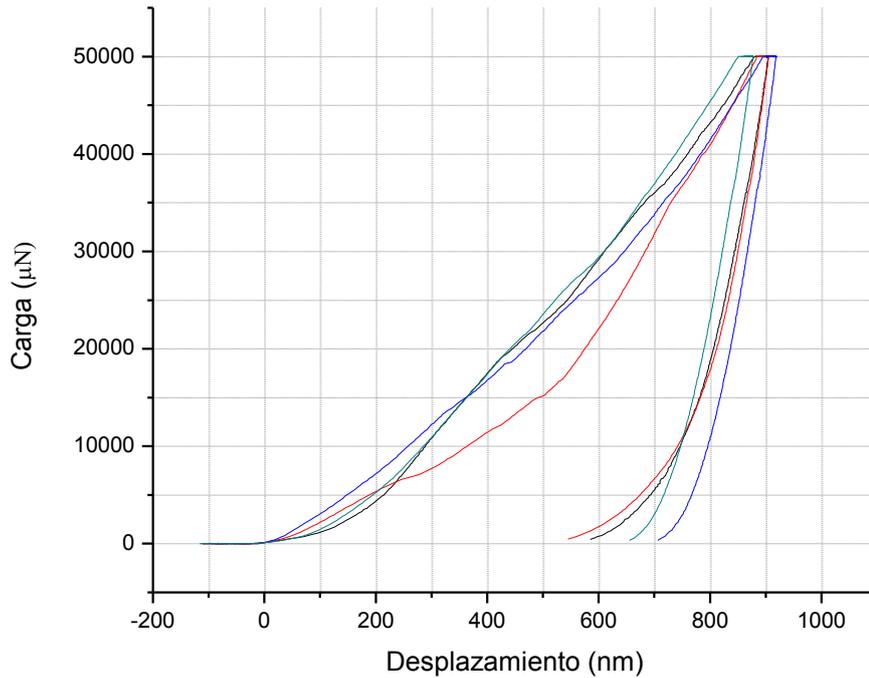


Figura 5.10: Curvas carga-desplazamiento obtenidas en los ensayos de microindentación para acero recubierto con CNx.

5.2.1.6 RESULTADOS OBTENIDOS

Los valores de dureza (H_N) y módulo elástico relativo (E_r) se presentan en la Tabla 5.1:

Tabla 5.1: Propiedades de las muestras indentadas

Material	E_r (GPa)	H_N (GPa)
Acero sin recubrir	162,42	2,56
Acero recubierto con CNx	87,91	3,13

Teniendo en cuenta que es posible obtener una gran variedad de estructuras distintas al depositar los recubrimientos tipo CNx sobre un sustrato, las propiedades obtenidas se asemejan a las reportadas en la literatura para estructuras tipo fullereno (FL) [32]. La Tabla 5.2 a continuación resume las propiedades calculadas en la literatura por el método de indentación instrumentada. En los materiales aquí mencionados (XX_XXX_XX) el primer

número indica el % de N₂ utilizado, el segundo la temperatura del sustrato y el tercero el voltaje inducido. FL indica tipo fullereno.

Tabla 5.2: Propiedades de las muestras indentadas en otras investigaciones [32]

Nombre	E _r (Gpa)	H _N (Gpa)
0_150_25	115	7
16_150_25 FL	166	15
100_150_25	991	10
0_450_25	11	0.3
100_450_10 FL	43	5
100_450_25 FL	50	6
100_450_40 FL	135	12

5.2.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN

Se estimó el coeficiente de fricción aparente mediante un ensayo de rayado (*scratch test*), en el indentador Triboindenter Hysitron.

5.2.2.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

En este ensayo, se calcula la fuerza lateral F_L que actúa sobre el indentador, al aplicar una fuerza normal F_N de manera progresiva en la muestra (Figura 5.11). El coeficiente de fricción aparente se estima como se indica en la ecuación (8). Este coeficiente, si bien no es una propiedad real del material, pues depende de las condiciones de ensayo como son el radio y el material del indentador y la velocidad de rayado, caracteriza el comportamiento tribológico del material [38].

El ensayo se realizó mediante la aplicación de una rampa de carga, hasta alcanzar una carga máxima de 9000 μ N con una velocidad de desplazamiento lateral de 10 mm/minuto [21]. El indentador utilizado es un indentador Berkovich de diamante.

$$\mu = \frac{F_L}{F_N} \quad (8)$$

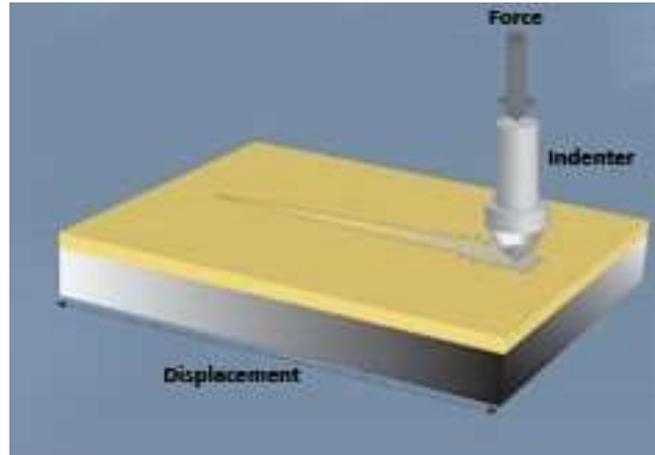


Figura 5.11: Esquema del ensayo de rayado para determinar el coeficiente de fricción aparente

5.2.2.2 RESULTADOS OBTENIDOS

En la Figura 5.12 pueden verse los resultados obtenidos para la muestra de acero y para la muestra de acero recubierto con CNx.

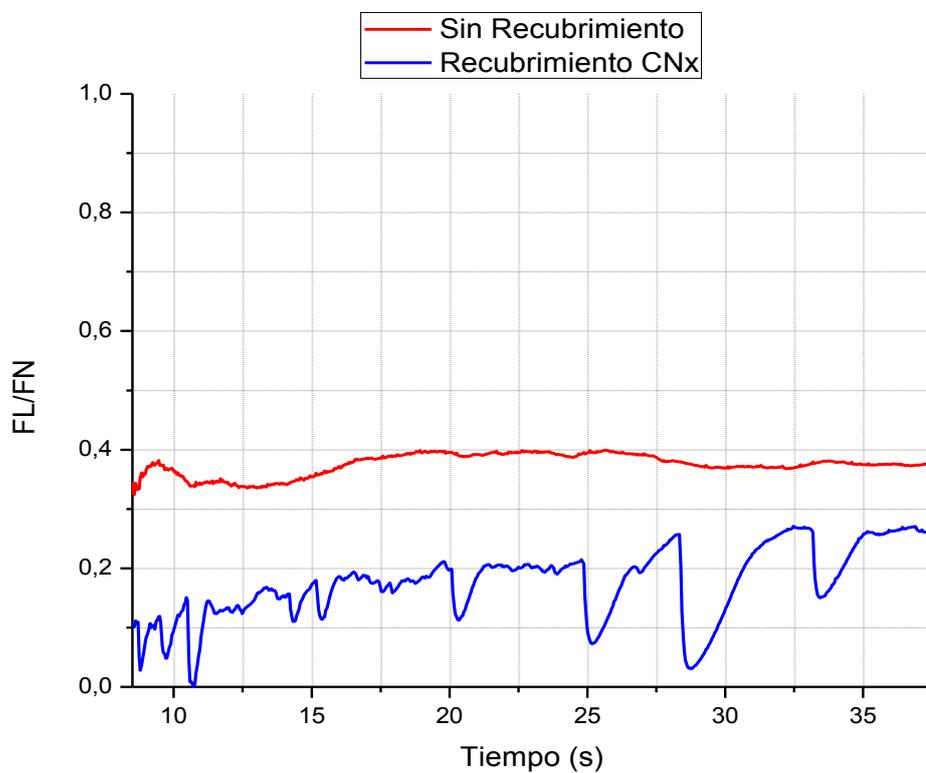


Figura 5.12: Relación F_L/F_N para ambas muestras

En el caso del acero sin recubrir, el coeficiente de fricción aparente resulta ser de 0,37 mientras que en el acero recubierto, resulta ser en promedio de 0,25. Este último valor se estimó sin tener en cuenta las reiteradas depresiones presentes en la curva y considerando solamente los tramos de meseta. Estas depresiones probablemente sean debidas a la traba y liberación repentina del indentador. Se han reportado en la literatura valores del coeficiente de roce de recubrimientos CNx de 0,1 a 0,25 [32] y de 0,19 a 0,45 [34].

5.2.3. MOJABILIDAD

Para poder afirmar que un fluido es compatible con un sustrato, se debe cumplir como condición que el líquido moje al mismo. La mojabilidad significa que las energías superficiales del sustrato y del líquido son adecuadas, produciéndose un alto número de puntos de contacto entre las superficies de ambos, en la interfase. Se dice entonces que un líquido moja al sustrato cuando el ángulo de contacto (θ_c en Figura 5.13) que forma el mismo con el sólido es menor de 90 grados.

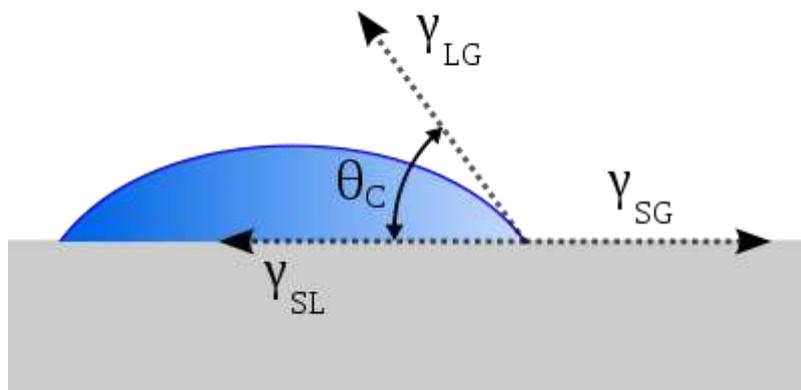


Figura 5.13: Esquema del ángulo de contacto de una gota sobre un sustrato

5.2.3.1 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA

El ángulo de contacto puede determinarse mediante la medida de las dimensiones de la gota de líquido sobre el sustrato. Para gotas pequeñas, del orden de 10^{-4} ml, el efecto de distorsión por gravedad es despreciable y la gota adopta la forma de un casquete esférico [39]. Se deben realizar varias mediciones en el tiempo, a medida que la gota se va deformando, hasta el punto

en el cual ésta se estabiliza. El ángulo de contacto de un casquete esférico puede calcularse del siguiente modo:

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad (9)$$

Donde h es la altura de la gota y r el radio de la base de la gota.

Este tipo de técnicas es conveniente en casos en los que no se requiere demasiada exactitud. El error de la técnica suele considerarse como ± 2 grados [40].

Para la medición del ángulo de contacto se utilizó un goniómetro Rame Hart, (Figura 5.14). Se colocó cuidadosamente una gota de 5 μ l sobre las muestras con una micropipeta, y se registró la evolución de la forma de la gota mediante la captura de imágenes cada 1 minuto.



Figura 5.14: Goniómetro Rame Hart utilizado en el estudio

Se realizaron medidas del ángulo de contacto con distintos fluidos, tanto para el metal sin tratar como para el metal tratado con CNx. Como referencia, se efectuaron las mediciones en ambos metales utilizando agua. En una segunda instancia, para verificar la compatibilidad con los fluidos presentes en las cavidades articulares del cuerpo humano tanto del Acero Inoxidable AISE 316 como del mismo acero pero con en tratamiento, se midieron ángulos de

contacto para una solución buffer de fosfato (PBS: Phosphate Buffered Saline). La solución PBS es de uso común en la investigación biológica y biomédica debido a que la osmolaridad y la concentración de iones de esta solución por lo general coinciden con los del cuerpo humano (isotónica). Es básicamente una solución de base acuosa que contiene Cloruro de Sodio, Fosfato de Sodio, Cloruro de Potasio y Fosfato de Potasio. El buffer mantiene el pH de la solución constante.

5.2.3.2 RESULTADOS OBTENIDOS

La Figura 5.15 muestra el ejemplo de la evolución temporal de la forma de una de las gotas.

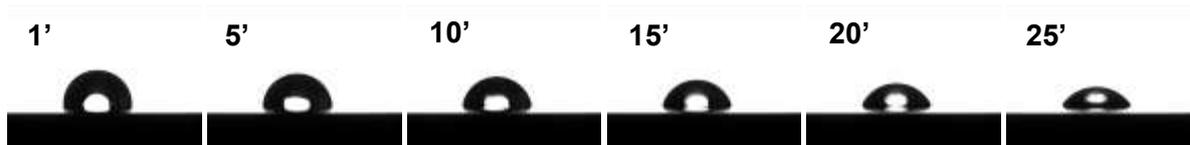


Figura 5.15: Evolución temporal de la forma de la gota de agua sobre acero

En este caso, en el cual la importancia del estudio radicaba en la comparación de la compatibilidad del recubrimiento de CNx con la del acero inoxidable sin recubrir, no se realizaron medidas de los valores de ángulo de contacto entre los fluidos y las superficies, sino que lo que se hizo fue hacer una comparación del ángulo inicial y de la evolución temporal de las gotas, bajo idénticas condiciones atmosféricas de trabajo, permitiendo de esta manera realizar un contraste crítico del comportamiento de los fluidos sobre las muestras.

En la Figura 5.16 se muestra la evolución de las dimensiones de las gotas sobre los sustratos, asumiendo que las gotas de 5 μ l adoptan forma de semiesfera.

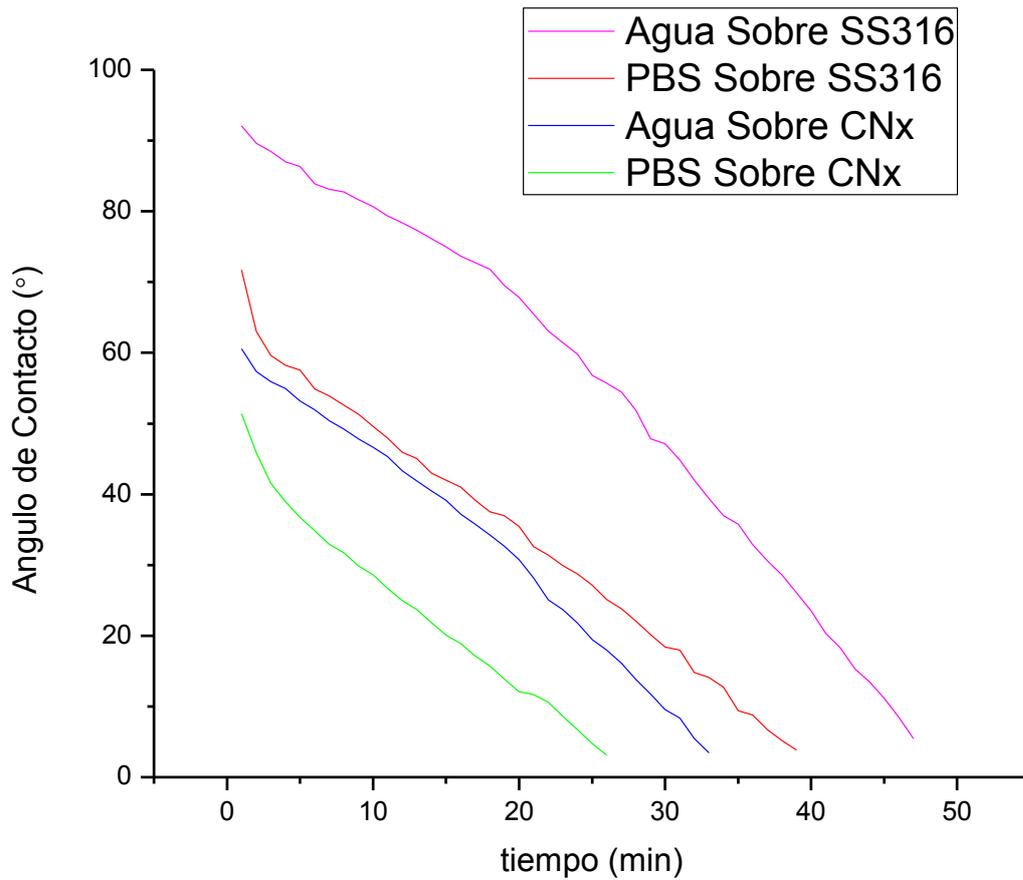


Figura 5.16: Comparación de la evolución del ángulo de contacto entre los fluidos y los sustratos.

Tomando un valor aleatorio de tiempo de 15 minutos, los valores de los ángulos de contacto resultan:

$$\theta_{\text{PBS-CNx}} = 20,11^\circ \quad \theta_{\text{PBS-Acero}} = 42,62^\circ$$

$$\theta_{\text{H}_2\text{O-CNx}} = 39,16^\circ \quad \theta_{\text{H}_2\text{O-Acero}} = 76,12^\circ$$

Se observa una disminución notable del ángulo de contacto instantáneo en el recubrimiento de CNx respecto del acero inoxidable, indicando una mayor afinidad con el fluido.

6. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS PARES UHMWPE-ACERO Y UHMWPE-CNX

6.1. DESCRIPION DEL ENSAYO DE PIN-ON-DISK

El ensayo “pin-on-disk” (POD), es una de las configuraciones estándar más frecuentemente utilizadas para la evaluación del comportamiento tribológico de materiales a escala de laboratorio. En este ensayo, se ponen en contacto un pin de forma perpendicular con un disco, a una cierta distancia R del centro del mismo con una carga normal específica aplicada. Se hace girar al disco en contacto con el pin mediante la acción de un motor a una determinada velocidad, generando como consecuencia una huella o camino de desgaste en el disco (Figura 6.1).

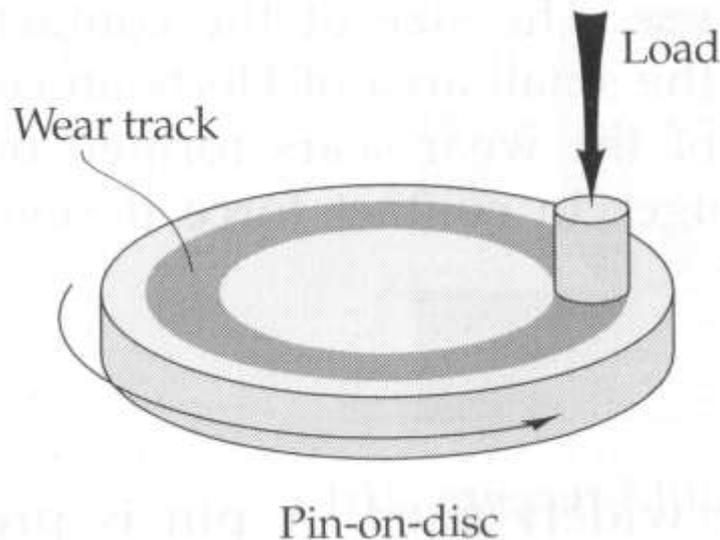


Fig. 6.1: Esquema del sistema Pin-on-disc

La máquina de pin-on-disk utilizada para realizar los ensayos de desgaste de esta investigación (Figura 6.2) fue construida por personal de la subdivisión Tribología de la división Metalurgia del Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA). Esta máquina se encuentra equipada con una celda de carga (Figura 6.3), montada de tal manera que permite medir la fuerza de fricción durante el ensayo. A partir de la fuerza de fricción (F_r) y la carga normal empleada (F_N), es posible determinar el coeficiente de fricción, que se calcula de la misma manera que el coeficiente de fricción aparente (ecuación 8 en sección 5.2.2.1)



Figura 6.2: Máquina de ensayos de pin-on-disk



Figura 6.3: Celda de carga para medir fuerza lateral

En la presente investigación, se utilizó la configuración pin de acero (bolilla de $\frac{1}{4}$ " de diámetro) contra un disco de polietileno (Figura 5.4). Esta configuración se utilizó principalmente para cuantificar la pérdida de material, así como también para estudiar los surcos obtenidos luego del ensayo.



Figura 6.4: Configuración pin bolilla de acero y disco de polietileno

6.2. PUESTA A PUNTO

Antes de llevar a cabo los ensayos definitivos con los materiales correspondientes, se realizaron corridas con materiales alternativos para la puesta a punto del método. Se variaron las cargas entre 5 y 20 Newton, las distancias recorridas entre 500 y 1000 metros y la velocidad entre 0,1 y 0,3 m/s, según lo reportado en la literatura [41-50].

Debido a los altos costos y a la dificultad de obtener muestras del UHMWPE de grado médico, en una primera instancia se realizaron los ensayos de calibración de la técnica y la puesta a punto con un polietileno de alto peso molecular y alta densidad (HMWHDPE), más económico y de mayor disponibilidad. Este material fue elegido por sobre el HDPE por ser sus características muy similares a las del UHMWPE. El polímero fue suministrado por Repsol en forma de polvo. Es un polietileno comercial de extra alto peso molecular cuyo nombre comercial es Alcudia C-20. La densidad a 23° C es de 0.951 g/cm³.

Las bolillas utilizadas como pines en estos ensayos eran de acero al carbono AISI 1018, de ¼".

En la Tabla 6.1 se resumen las propiedades mecánicas del polietileno antes mencionado, obtenidos de ensayos realizados siguiendo los lineamientos

establecidos en la norma ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

Tabla 6.1: Propiedades mecánicas de los polietilenos utilizados

	E (GPa)	σ_y (MPa)
HMWHDPE	1,5	25.9
UHMWPE	0.8	36.0

6.3. GEOMETRÍAS PARA LOS ENSAYOS Y OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS

La realización de los ensayos de desgaste en esta investigación, se dispuso en función de las muestras disponibles de acero y acero recubierto con CNx. Se disponía de dos bolillas de ¼" recubiertas con CNx y dos sin recubrir (Fig. 6.5), El pequeño tamaño de las probetas planas (Figura 5.1) limitaba el uso de la configuración pin de polietileno contra disco de acero en un ensayo de Pin-on-disk, por lo cual se ensayó únicamente la configuración pin bolilla de acero y disco de polietileno.



Fig. 6.5: Bolillas: recubierta (izquierda) y sin recubrir (derecha)

Para la confección de los discos de polietileno se procedió de dos maneras completamente distintas, según la forma en que se dispuso de la materia prima de ambos polímeros mencionados en el punto 3.1.

Para el caso del HDHMWPE correspondiente a la calibración y puesta a punto, el cual se presentaba en forma de polvo, se conformó una placa de 2 mm de espesor mediante la aplicación de presión y temperatura. La etapa de conformado se realizó en una prensa hidráulica (Figura 6.6) mediante la cual las muestras fueron moldeadas por sinterización bajo compresión. El procedimiento aplicado comenzó con un calentamiento del molde hasta 200°C. Luego, se colocó el material, previamente pesado, en el molde de la prensa y se lo presionó a 175 Kg/cm² con el objetivo de eliminar el aire. Una vez que la presión se mantuvo estable, se descomprimió hasta obtener la presión de moldeo de 35 Kg/cm². Se dejó en estas condiciones durante 2 horas y se comenzó a enfriar mediante una corriente de agua forzada hasta 100°C. Finalmente, la placa se enfrió dentro del equipo al aire. Este último paso requirió de muchas horas pero es de gran importancia para evitar que se originen tensiones térmicas que resulten en el alabeo de la placa. Una vez obtenidas las placas de 197 x 147 x 2 mm, se procedió al corte de los discos, en un taladro de banco y mediante el uso de una mecha copa de 60 mm de diámetro. Dado que el acabado superficial de la placa era bastante bueno, se consideró suficiente para los ensayos de puesta a punto, y no fue necesario el pulido posterior de los discos.

En el caso del UHMWPE, se disponía de una placa de material de 25 mm de espesor. Se cortaron con sierra sin fin de ésta placa, piezas rectangulares de 70 x 70 mm, las cuales fueron luego maquinadas en un torno, obteniéndose en una etapa intermedia cilindros de 60 mm de diámetro (Figura 6.7). Luego, mediante el uso de una herramienta especial del torno, se cortaron discos de 3 mm de espesor aproximadamente cuyo acabado superficial hizo que sea necesario un proceso de lijado y pulido luego del maquinado. Se lijó la superficie a ser ensayada de los mismos con lijas de carburo de silicio hasta grano 2500, y luego se pulieron en paño con alúmina de 1 micrón como abrasivo. Los discos se pueden ver en la Figura 5.8.



Fig. 6.6: Prensa hidráulica utilizada para el conformado de la placa



Fig. 6.7: Torneado de los bloques de UHMWPE para la obtención de cilindros



Fig. 6.8: Discos de UHMWPE

6.4. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE ROCE DEL PAR

De acuerdo a los ensayos de puesta a punto, a las limitaciones de la máquina de ensayos y a los parámetros recabados de estudios similares en la bibliografía [41,42,43,44,45,46,47,48,49,50], los ensayos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

Distancia total = 1000 m

Carga normal aplicada = 20 N

Velocidad de giro = 120 RPM = 0,3 m/s

Radio de apoyo = 24 mm

Esto es, una velocidad relativa de movimiento pin-disco de 0,3 m/s, al igual que en muchos casos de la bibliografía antes citada. Sin embargo, en la mayoría de los casos citados, las cargas aplicadas son hasta dos órdenes de magnitud mayores (Tabla 6.2).

Tabla 6.2: Parámetros de ensayo comparados con los de bibliografía

Velocidad (m/s)	Carga (N)	Distancia (m)	Pin	Disco	REF
0,3	20	1000	METAL	PE	-
0,02	226	20000	PE	METAL	[41]
0,05	120	1000	METAL	PE	[43]
0.3	5	500	METAL	PE	[42]
0.5	5	100	PE	METAL	[44]
0,12	40	3168	PE	METAL	[47]
0,046	67	1000	METAL	PE	[46]
0,11	57	1180	METAL	PE	[48]
0,5	196	40000	PE	METAL	[49]
-	240	75000	PE	METAL	[51]
0,25	1000	105000	PE	METAL	[50]

Se ensayaron dos discos con un pin de bolilla recubierta con CNx y otros dos discos con bolillas de acero inoxidable sin recubrir. En todos los casos se registró la fuerza de fricción F_r durante los 1000 metros de recorrido.

En La Figura 6.9 a continuación, se muestra un registro típico obtenido de un ensayo empleado para determinar el coeficiente de fricción. El valor del coeficiente de fricción cinético se calculó según la ecuación 10.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (10)$$

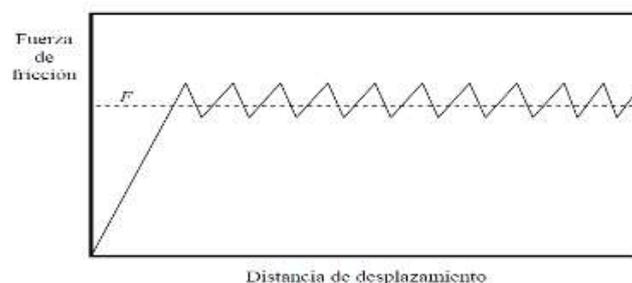


Figura 6.9: Curva típica en la determinación del COF

6.4.1. RESULTADOS OBTENIDOS

En la Figura 6.10 se muestra el registro de la fuerza de fricción (F_r) durante los 1000 metros de recorrido para el caso del pin de acero recubierto con CNx. Análogamente, la Figura 6.11 muestra el mismo registro para el pin de acero sin recubrir. Los resultados son el promedio de los valores de dos corridas para cada configuración pin-disco.

En el primer caso (pin recubierto con CNx), se observa un incremento gradual de la fuerza de fricción con el recorrido. Los valores medios oscilan entre 199,25 g al inicio y 282,28 g en la última parte, con lo cual, para los 2 kg de fuerza normal aplicada, según la Ecuación 10, el coeficiente de fricción varía entre 0,10 al comienzo del ensayo y 0,14 al final de éste. Análogamente, para el pin de acero sin recubrir, los valores medios van desde 195,7 al inicio a 276,9 en el final, lo que se traduce en valores del coeficiente de fricción de entre 0,10 y 0,14.

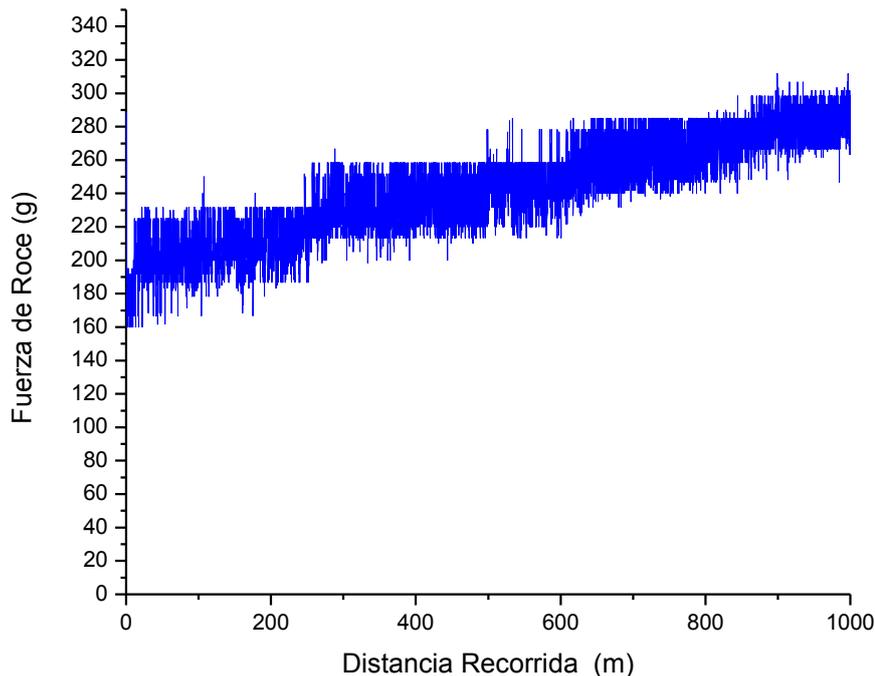


Figura 6.10: Registro de la fuerza de fricción F_r durante el ensayo POD para el pin de acero recubierto con CNx

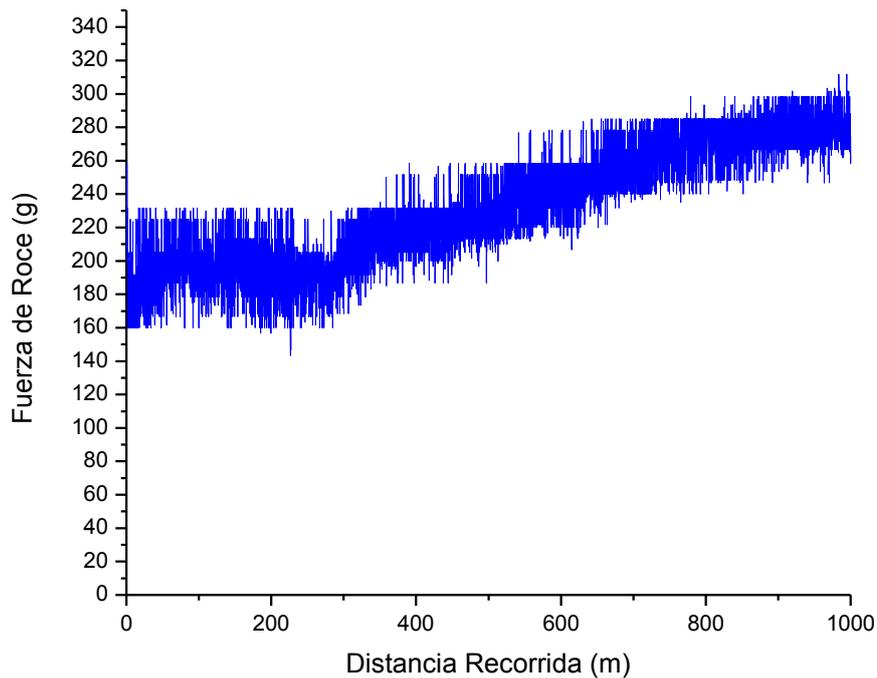


Figura 6.11: Registro de la fuerza de fricción F_r durante el ensayo POD
Para el pin de acero sin recubrir

6.5. CÁLCULO DE DESGASTE

6.5.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

El ensayo de pin-on-disc permite determinar, además del coeficiente de fricción, la propiedad tribológica más importante, la tasa específica de desgaste (ecuación 11).

$$W_s = \frac{\Delta V}{F_N \times L} \quad (11)$$

Donde W_s es la tasa específica de desgaste, ΔV es la pérdida de volumen del material ensayado, F_N es la carga normal aplicada y L la distancia de deslizamiento.

La pérdida de volumen puede calcularse, o bien directamente midiendo la huella dejada por el pin en el material del disco (Figura 6.12), o bien calcularse en una primera instancia la pérdida de masa con una balanza, y luego llevar esto a datos de volumen utilizando la densidad del material desgastado. Para calcular directamente la pérdida de volumen, se debe calcular la diferencia de áreas por sobre (A1 y A3) y por debajo (A2) de la superficie del material (línea base en Figura 6.12), y luego y extrapolar el cálculo para todo el perímetro de la huella.

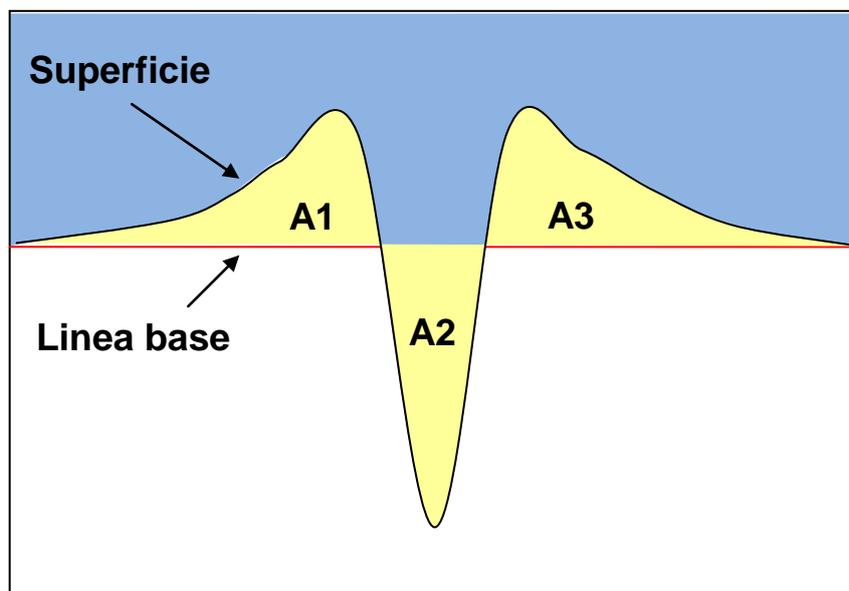


Figura 6.12: Esquema del perfil de una huella genérica

En este caso, se utilizaron los dos caminos: se pesaron tanto los discos como los pines antes y después de cada ensayo en una balanza digital de alta resolución, y se midió también la pérdida de volumen de material directamente.

Para poder calcular la pérdida de volumen, se realizaron mediciones topográficas de la huella resultante de los ensayos mediante el uso de un perfilómetro Taylor-Hobson Surtronic 3+ (Figura 6.13), conectado mediante un puerto USB a una computadora equipada con el software de análisis Talyprofile, de Taylor-Hobson. Este equipo registra las irregularidades de la superficie mediante un barrido de longitud fijada (4 u 8 mm) y genera luego un registro de puntos XY que representan precisamente el perfil barrido.



Figura 6.13: Medida de la geometría de la huella con perfilómetro.
Se señala la huella

Se escogió el recorrido de 8 mm y se realizaron cuatro mediciones de la huella por cada muestra, en posiciones 0° , 90° , 180° y 270° de manera de asegurar que los cálculos contemplen cualquier irregularidad que se presente en alguna de estas mediciones.

6.5.2. RESULTADOS OBTENIDOS

Para calcular la tasa de desgaste se requiere conocer la pérdida de material. La Tabla 6.3 muestra los valores de masa de los pines y discos de los cuatros ensayos.

Tabla 6.3: Pesaje de los pines pre y post ensayo

Ensayo	Discos		Pines	
	m_o (g)	m_f (g)	m_o (g)	m_f (g)
1 - Pin CNx	117,7829	117,7828	12,3137	12,3141
2 - Pin CNx	115,6832	115,6826	12,3139	12,3138
3 - Pin acero	117,2734	117,2732	12,3140	12,3141
4 - Pin acero	114,2922	114,2922	12,2412	12,2415

A continuación se presentan los perfiles de las huellas en los discos de UHMWPE obtenidos mediante el análisis topográfico de los mismos utilizando el profilómetro. Los perfiles de huella obtenidos para cada uno de los discos ensayados en pin-on-disk a 0° , 90° , 180° y 270° presentaban formas similares, por lo cual se presenta un perfil por cada disco.

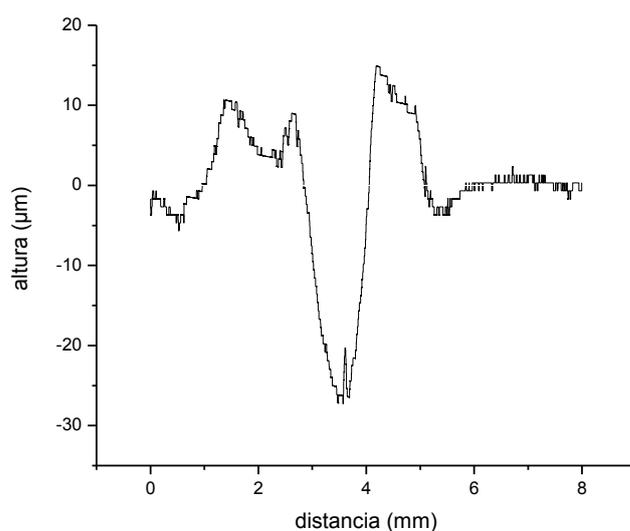


Figura 6.14: Perfil de huella para el disco número 1. Pin CNx

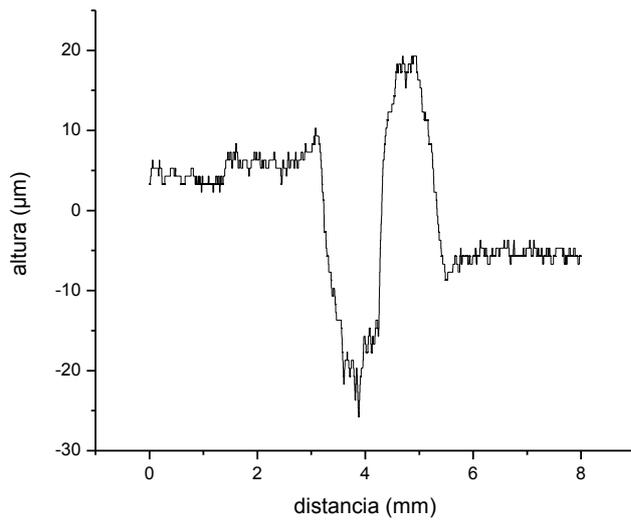


Figura 6.15: Perfil de huella para el disco número 2. Pin CNx

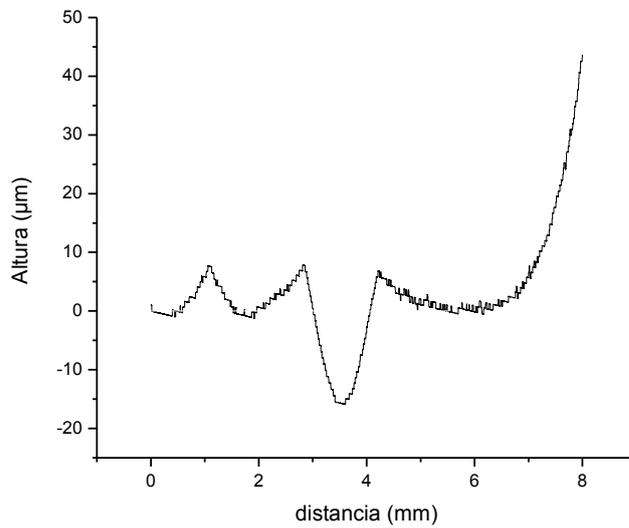


Figura 6.16: Perfil de huella para el disco número 3. Pin Acero

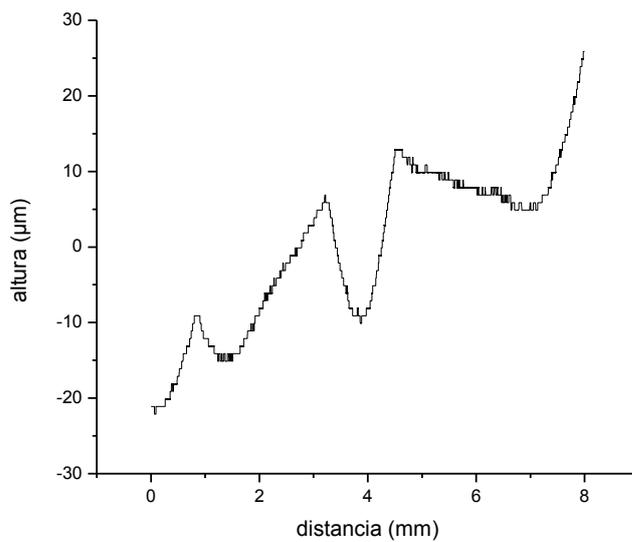


Figura 6.17: Perfil de huella para el disco número 4. Pin Acero

De los cuatro perfiles obtenidos, únicamente se pudieron analizar los correspondientes a los ensayos número 1 y 3, debido a que los perfiles de los ensayos 2 y 4 presentaban irregularidades que no pudieron ser resueltas con el profilómetro, posiblemente debido al alabeo que presentaban las probetas por el maquinado en torno, que dificultaban la medición con el dispositivo.

Para el análisis, se tomo como línea base lo que en el perfil aparece como la superficie sin desgastar de los discos, como se muestra en las Figuras 6.18 y 5.19, para los ensayos 1 y 3 respectivamente. Luego, se calcularon por integración las áreas comprendidas entre el perfil y la línea base.

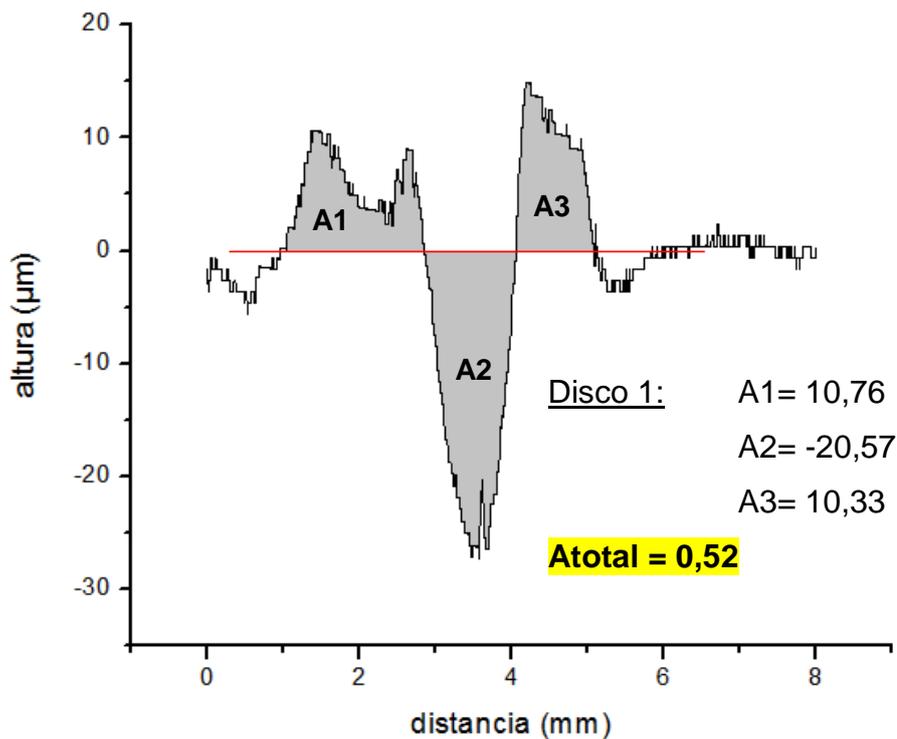


Figura 6.18: Análisis del perfil de huella para el disco número 1. Pin CNx

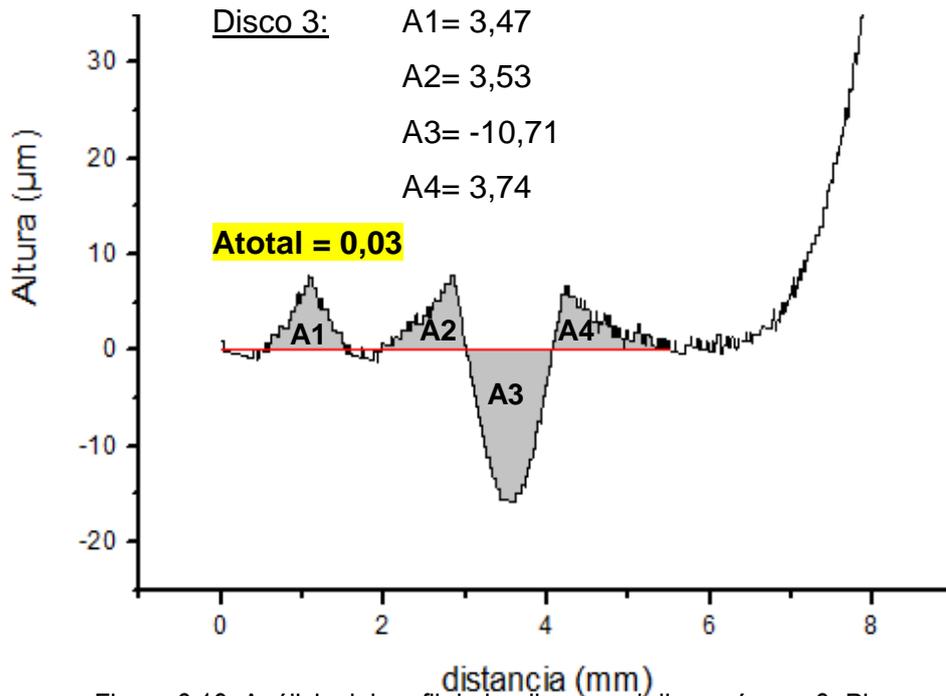


Figura 6.19: Análisis del perfil de huella para el disco número 3. Pin acero

6.6. CÁLCULO DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN POR SURCADO

Una vez examinado y caracterizado el perfil de la huella (punto anterior), se pueden usar las medidas del surco para calcular el coeficiente de fricción por surcado, utilizando el modelo desarrollado por Tian et al. [52]. Este modelo propone que el coeficiente de fricción puede separarse en dos componentes: uno asociado con las interacciones adhesivas entre las partículas de desgaste y las superficies, y otro asociado pura y exclusivamente al surcado que se produce. El modelo fue desarrollado para desgaste en seco. La ecuación para el cálculo del coeficiente de fricción por surcado es la siguiente:

$$\mu_p = \frac{2 \sum_{i=1}^n \cot \theta_i}{\pi \sum_{i=1}^n \cot^2 \theta_i} \quad (12)$$

Donde θ_i representa el ángulo entre la superficie del disco y la huella (ángulo de surcado), n es el número de mediciones realizadas. El ángulo de surcado se define como:

(13)

$$\theta = \cot^{-1} \left(\frac{w}{2h} \right)$$

Donde w es la distancia entre los picos apilados a los lados de la huella (ancho del surco) y h es la distancia entre los picos apilados y el fondo del surco (altura del surco), Figura 6.20.

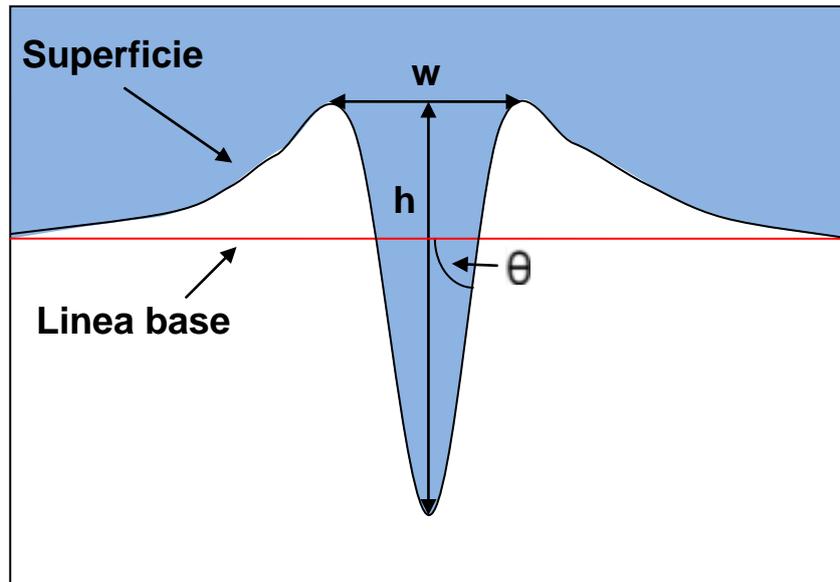


Figura 6.20: Dimensiones del perfil de la huella

En este caso, donde los picos no son simétricos en altura, se tomó como w el ancho entre el punto medio de las alturas de los picos, y como h la distancia desde esa altura media hasta el punto más profundo de la huella.

6.6.1. RESULTADOS OBTENIDOS

Tabla 6.4: Coeficiente de fricción por surcado

Materiales	μ_p
UHMWPE/Acero sin recubrir	0,022
UHMWPE/Acero recubierto con CNx	0,020

Se observa que el coeficiente de fricción por surcado, es un 10% menor en el caso del acero sin el recubrimiento de CNx.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A partir de la caracterización superficial de las muestras, se pudo comprobar que efectivamente la aplicación del recubrimiento genera una variación en las propiedades medidas, y que los valores hallados, son coherentes con los valores reportados en la bibliografía. Los valores de dureza y módulo reducido obtenidos de ensayos de indentación instrumentada se comparan con los valores de bibliografía en las Tablas 5.1 y 5.2.

El acero recubierto con CNx presentó una disminución del 23% en el coeficiente de fricción aparente con respecto al espécimen sin recubrir, medido en un ensayo de rayado. Paralelamente, se verificó un aumento del 22% en la dureza medida en el espécimen recubierto respecto del sin recubrir. La Tabla 7.1 compara los valores de dureza y coeficiente de fricción obtenidos en los ensayos, con los reportados en la literatura [32]. Aquí puede verse que el valor calculado, es similar a los valores de recubrimientos de CNx tipo fullereno encontrados en la bibliografía.

Tabla 7.1: Comparación de dureza y coeficiente de fricción de recubrimientos CNx

Nombre	H_N (Gpa)	μ_r
CNx estudiado	3,13	0,25
0_150_25	7	0,14
100_150_25	10	0,17
0_450_25	0.3	0,18
100_450_10 FL	5	0,25
100_450_25 FL	6	0,18
100_450_40 FL	12	0,17
16_150_25 FL	15	0,17

De los estudios de mojabilidad surge que, independientemente del líquido utilizado para medir los ángulos de contacto con los sustratos de acero y acero recubierto con CNx, los valores de dichos ángulos se mantienen siempre menores en el caso de las muestras recubiertas, indicando una mejor mojabilidad para el CNx que para el acero. Esto puede deberse a una mayor afinidad de los fluidos con el recubrimiento, a la disminución de la rugosidad superficial o a una combinación de ambos factores.

Los resultados del análisis de desgaste, estimados mediante el cálculo de áreas en los perfiles de las huellas generadas, son coherentes con las mediciones de pérdida de masa realizadas, es decir, que dentro de los errores que acompañan el cálculo de las integrales de área en este caso, puede considerarse que la pérdida de volumen de material durante los ensayos es despreciable, como así también lo indican las mediciones de pérdida de masa en la Tabla 6.3.

El análisis topográfico realizado, revela que las dimensiones de las huellas son distintas dependiendo del material del pin. En el caso del pin recubierto con CNx (ensayo 1), el ancho de la huella es de 1,54 mm y la altura de la misma de 27,0 μm ; mientras que en el caso del pin sin recubrir, el ancho de la huella es de 1,47 mm y la altura de 23,61 μm . Si bien el ancho del surco generado es similar en ambos casos, la profundidad, en el caso del pin recubierto, es un 15% más grande.

En el cálculo de los coeficientes de rozamiento globales de los pines contra el polietileno, no se encontraron grandes diferencias entre los valores obtenidos para el pin de acero y el pin recubierto con CNx. En ambos casos, las curvas de COF vs. distancia recorrida presentan un incremento gradual, sin llegar a un valor estable (al menos para estas condiciones de carga, velocidad y distancia total) y los valores se encuentran comprendidos entre 0,1 y 0,14. Esta similitud puede deberse a que el mecanismo de desgaste que se produce bajo las condiciones de carga, velocidad relativa y distancia total recorrida que se utilizaron en los ensayos, no va de la mano con el coeficiente global de fricción. Sin embargo, el coeficiente de fricción por surcado calculado resulta un 10% menor en el caso del pin recubierto con CNx. Esta pequeña diferencia, no parece afectar al coeficiente de fricción global del par.

En la Tabla 6.2 se comparan las condiciones de los ensayos con las condiciones de bibliografía. Puede verse que las cargas utilizadas para la configuración pin de acero y discos de UHMWPE, son notablemente superiores a las utilizadas en este trabajo.

El coeficiente de fricción del par acero-UHMWPE y las tasas de desgaste obtenidos en los ensayos se comparan con valores de bibliografía en la Tabla 7.2. A pesar de haber sido los ensayos en su mayoría realizados con la configuración pin de UHMWPE y discos de acero inoxidable, se observa que los valores reportados no se alejan más del 16% del valor calculado. En cuanto a la tasa específica de desgaste, la bibliografía que utiliza la misma configuración y materiales que las utilizadas en este proyecto, reporta que las mediciones luego de 20 km de recorrido, son despreciables. El resto, que utilizan la configuración inversa, reportan valores muy pequeños.

Tabla 7.2: Comparación de coeficiente de fricción (μ) y tasa de desgaste (W_s)

Vel. (m/s)	Carga (N)	Distancia (m)	Pin	μ	W_s (mg/Nm)	REF
0,3	20	1000	Ac. Inox.	0,12	0	-
0,02	226	20000	Ac. Inox.	-	0	[41]
0,3	5	500	UHMWPE	0,13	-	[42]
0,5	196	40000	UHMWPE	0,14	$1,6 \cdot 10^{-7}$	[49]
0,12	40	3168	UHMWPE	0,12	$5,3 \cdot 10^{-6}$	[47]

8. CONCLUSIONES

Si bien fue necesaria una gran tarea previa de investigación y la realización de pruebas con materiales alternativos para la puesta a punto de la técnica de pin-on-disk), las limitaciones de velocidad, carga y distancia total recorrida de esta máquina en particular, no permitieron evaluar la tasa de desgaste de los materiales, siendo que no hubo en ninguno de los casos, pérdida del material. El hecho de que no exista pérdida de masa en los discos de polietileno indica que no se llega a producir ninguno de los mecanismos de desgaste críticos que involucran el arranque de partículas. Sin embargo, se pudo observar que en ambos casos, tanto para el pin de acero sin recubrir como para el pin de acero recubierto, se produce un tipo de desgaste abrasivo que únicamente involucra la deformación plástica del material, reflejada en la generación de una huella como depresión y la concentración de material apilado a los costados de la misma, denominada “*ploughining*”. Esto estaría indicando que se produce una orientación molecular en la dirección de deslizamiento sobre la superficie del polímero, suprimiendo el proceso de desgaste por el de endurecimiento por deformación [41].

Para verificar si realmente existe un cambio en el desempeño al desgaste del par ensayado, deberían realizarse ensayos bajo condiciones más severas de carga y velocidad, para producir mecanismos de desgaste que involucren pérdida de material.

Si bien no se realizaron medidas de los valores de ángulo de contacto entre los fluidos y las superficies, lo que se hizo fue una comparación del ángulo inicial y de la evolución temporal de las gotas bajo idénticas condiciones atmosféricas de trabajo. Esto permitió realizar un contraste crítico del comportamiento de los fluidos sobre la superficie de las muestras. Los ángulos de contacto resultaron ser un 50% menor en el caso del recubrimiento de CNx, indicando una mayor afinidad con medios fisiológicos.

9. TRABAJOS FUTUROS

El trabajo experimental realizado durante el desarrollo de este estudio tuvo como objetivos por un lado caracterizar las propiedades del recubrimiento de CNx aplicado sobre el acero inoxidable, y por otro lado evaluar el comportamiento tribológico de los pares acero contra UHMWPE y acero recubierto con CNx contra UHMWPE.

Las características y propiedades de la máquina de ensayos pin-on-disk y la morfología de las probetas, limitaron de algún modo la realización de ensayos tribológicos. Se proponen entonces, como trabajos futuros:

- Realizar los ensayos con la configuración pin de polietileno contra discos de acero y acero recubierto con CNx. En ésta, es más sencilla la evaluación de la pérdida de masa, así como también la existencia o no de transferencia de material entre las partes.
- Realizar los ensayos con ambas configuraciones, con una carga normal superior, tal como se reporta en la bibliografía citada.
- De existir realmente un cambio en las propiedades de desgaste, se debería estudiar el comportamiento del recubrimiento de CNx con fines de uso no biomédico, como por ejemplo mojabilidad con lubricantes industriales, para uso en engranajes y piezas de máquinas.
- Realizar los ensayos con pines de carbón amorfo, llevando al máximo los valores de dureza, y comparar los resultados con los obtenidos para el nitruro de carbono.
- Caracterizar los surcos de los discos con un dispositivo más sensible, como por ejemplo, mediante análisis topográfico por microscopía de punta.

10. APÉNDICES

10.1. DESGASTE EN PRÓTESIS ARTICULARES

Las prótesis modernas de cadera y rodilla están hechas de un componente femoral metálico que se desliza sobre una copa acetabular (cadera, Figura 9.1) o un espaciador (rodilla, Figura 9.2) de polietileno de ultra alto peso molecular.

De estos tres mecanismos de desgaste, los dos que causan mayores preocupaciones en las artroplastias de rodilla o cadera son el desgaste abrasivo y la delaminación. El desgaste abrasivo de dos cuerpos puede reducirse mejorando el pulido de la contraparte. El desgaste abrasivo de tres cuerpos puede reducirse aumentando la dureza de la contraparte (usando un cerámico por ejemplo en lugar de un metal).



Figura 9.1: Componentes y esquema de una prótesis de reemplazo total de cadera

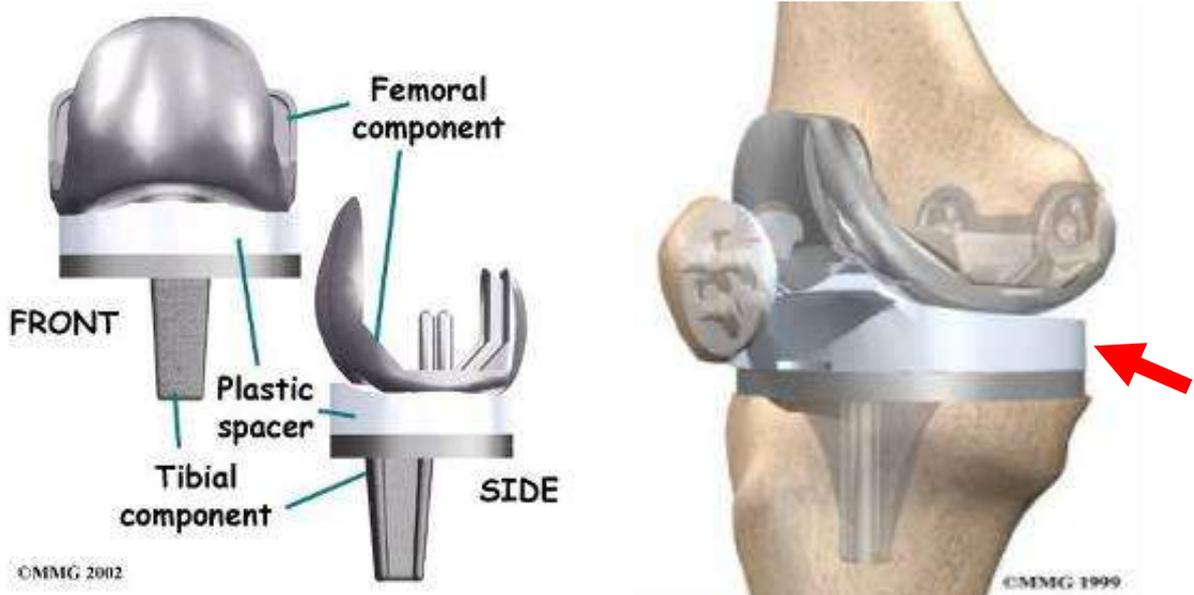


Figura 9.2: Componentes y esquema de una prótesis de reemplazo total de rodilla

El estudio del desgaste en prótesis articulares ha tomado dos grandes caminos: el estudio *in vivo* e *in vitro*. Los estudios *in vivo* se centran en la caracterización de la forma de desgaste que causó la falla de la prótesis, mediante el estudio de las superficies afectadas y las partículas en los tejidos periprostáticos [7,8]. Los estudios *in vitro*, en cambio, intentan generar una simulación acelerada del mecanismo de desgaste encontrado en estudios *in vivo*.

De los estudios *in vivo* surge que la mayoría de las fallas de las prótesis que necesitan revisión dentro de los diez años, se deben a la osteólisis generada, que causa el aflojamiento de la prótesis [7,10]. Los estudios correlacionan la iniciación de la osteólisis con la reacción de los macrófagos a las partículas de UHMWPE desprendidas por desgaste del mismo. La explicación para este mecanismo de desgaste es que, las repetidas cargas y altas sollicitaciones causan sobre la superficie del polietileno tanto fatiga como deformación. La carga cíclica sobre la superficie causa el fisurado y la posterior delaminación del polímero. Por otro lado, el desgaste debido a deformación ocurre mientras la componente metálica causa la acumulación de polietileno en frente de sí. Así, al deslizar sobre el polímero, se genera una deformación en frío que resulta en la formación de pliegues de polímero en la superficie. Eventualmente, ante cargas repetitivas, el pliegue se adelgaza y es arrancado de la superficie [53].

Se conoce que los componentes de polietileno de de las prótesis articulares experimentan mecanismos de desgaste únicos en el cuerpo humano, dado que todos los componentes son afectados no sólo por la complicada composición química del entorno fisiológico sino también por la cinemática multiaxial que caracterizan a las articulaciones. Por ejemplo, las articulaciones de rodilla y cadera, realizan movimientos en tres dimensiones, por lo cual la superficie del polietileno está expuesta a deslizamiento multidireccional durante actividades de la vida diaria. Esto, hace que sea muy difícil poder representar mediante un estudio in vitro, el comportamiento real de la prótesis [7].

Se ha propuesto que para entender el desgaste en prótesis articulares, se deben reconocer cuatro áreas generales: modos, mecanismos, daño y partículas [54,55]. El Modo 1 ocurre cuando las dos superficies deslizantes están articuladas entre sí de la manera esperada por el diseñador de la prótesis (Figura 9.3). El Modo 2 ocurre cuando una de las superficies deslizantes se pone en contacto con una superficie no diseñada para este fin. El Modo 3 ocurre cuando quedan partículas abrasivas atrapadas entre las dos superficies deslizantes. El Modo 4 ocurre cuando se ponen en contacto dos superficies no diseñadas para deslizarse. El menor daño se produce en el Modo 1.

Los mecanismos clásicos de desgaste que afectan las prótesis articulares incluyen adhesión, abrasión y fatiga. El mecanismo dominante depende de cada tipo de prótesis y de la conformidad entre sus partes. Las prótesis de cadera tienen un alto grado de conformidad entre el tallo metálico y el acetábulo polimérico. Esto hace que el mecanismo de daño dominante sea el de desgaste [6] mientras que en las prótesis de rodilla el grado de conformidad es muy bajo y por lo tanto los mecanismos que dominan son el de fatiga y delaminación.

Para un adecuado estudio in vitro, es imperativo que el ensayo de desgaste simule ciertas condiciones a las cuales el polietileno está sometido en el cuerpo humano y, además, debe ser realizado en un tiempo razonable, lo cual implica un ensayo acelerado. Se ha demostrado que a menos que exista una generación de calor por fricción suficiente como para que ocurra el fundido localizado del polímero, la velocidad de deslizamiento del ensayo no afecta en gran medida al desgaste como otros parámetros tales como el entorno químico y

la rugosidad de la contraparte [56,57]. Se encontró que la rugosidad de la contraparte posee un fuerte impacto en la determinación del mecanismo de desgaste predominante y de la cantidad de partículas liberadas durante el mismo [57,58 ,59].

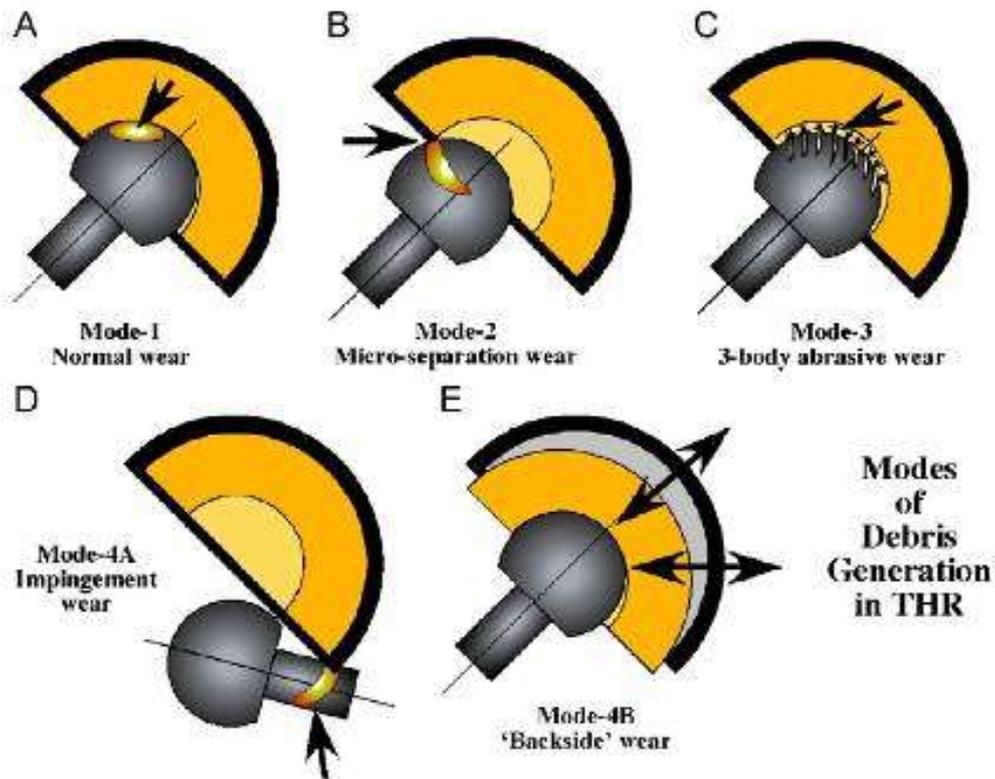


Figura 9.3: Ilustración esquemática de los cuatro modos de desgaste en prótesis de cadera

Estudios in vitro han demostrado que el peor escenario ocurre cuando no existe un buen contacto entre las superficies deslizantes, sumado a cargas cíclicas. Los casos que sólo presentan cargas cíclicas, causan un daño superficial mínimo, generalmente sólo una indentación. Se ha calculado que 10 millones de ciclos en un estudio in vivo, producen un daño superficial equivalente al que se ha observado en una prótesis con cinco años de uso [60].

En resumen, la causa principal del desgaste de un cojinete de polietileno deslizando contra una contraparte suave, está relacionada con la deformación superficial y la falla subsuperficial debida a la fatiga de contacto.

11. REFERENCIAS

- [1] J. Charnley. Arthroplasty of the hip: a new operation. *Lancet* (1961), p. 1129–1132.
- [2] J. Charnley. Low friction principle. *Low friction arthroplasty of the hip: theory and practice*. Berlin: Springer (1979).
- [3] L. Pruitt. *Wear in Total Joint Replacement*. Pdf, class website. University of Berkeley, California, USA. American Academy of Orthopaedic Surgeons (2001).
- [4] L.Pruitt, K. Simis, A. Bistolfi, A. Bellare. The combined effects of crosslinking and high crystallinity on the microstructural and mechanical properties of UHMWPE. *Biomaterials* 27 (2006), p. 1688-1694.
- [5] G. Lewis. Properties of crosslinked UHMWPE. *Biomaterials* 22 (2001), p. 371-401.
- [6] H.A. Khonakdar, J Morshedian, U. Wagenknecht, S.H. Jafari. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of HDPE. *Polymer* 44 (2003), p. 4301-4309.
- [7] S. K. Sinha, B. J. Briscoe. *Polymer Tribology* (2009), Imperial College Press, UK.
- [8] G.W. Blunn, A.B. Joshi, P.A. Lilley, E. Engelbrecht, L. Ryd, L. Lidgren, K. Hardinge, E. Nieder, and Walker P. Polyethylene wear in unicondylar knee prostheses. *Acta Orthop Scand* 63 (1992), p. 247-255.
- [9] P.C. Peters, G.A. Engh, K.A. Dwyer, and T.A. Vinh. Osteolysis after total knee anthroplasty without cement. *Journal of Bone and Joint Surgery, Surgery* 74 (1992), p. 864- 876.
- [10] H. Willert and M. Semlitsch. Reaction to the articular capsule to wear productsof artificial joint prothesis. *Journal of Biomedical Material Research* 11 (1997), p.157-164.
- [11] J.A. Williams. *Engineering Tribology* (1994), Oxford University Press, New York.
- [12] Kato K. Micro-mechanisms of wear- wear modes. *Wear* 153 (1992), p. 77-95.
- [13] N.P. Suh. An overview of the delamination theory of wear. *Wear* 44 (1977), p.1-16.
- [14] L. Pruit. Deformation, yielding, fracture and fatigue behaviour of conventional and highly cross-linked UHMWPE, *Biomaterials* 26 (2005), p. 905-915.

-
- [15] John J. Callaghan. *The Adult Knee* (2003). Lippincott Williams & Wilkins.
- [16] S. Ge et al. Friction and wear behavior of nitrogen ion implanted UHMWPE against ZrO₂ ceramics. *Wear* 255 (2003), p. 1069.
- [17] A. Valenza et al. Characterization of UHMWPE modified by ion implantation. *Polymer* 45 (2004), p. 707.
- [18] K. Jacobson. Cross-linked UHMWPE. Swedish Corrosion Institute.
- [19] P. Bracco, V. Brunella, M.P. Luda, M. Zanetti, L. Costa. Radiation-induced crosslinking of UHMWPE in the presence of co-agents: chemical and mechanical characterization. *Polymer* 46 (2005), p. 10648-10657.
- [20] Kurtz SM, Pruitt LA, Jewett CW, Foulds JR, Edidin AA. Radiation and chemical crosslinking promote strain hardening behavior and molecular alignment in ultra high molecular weight polyethylene during multi-axial loading conditions. *Biomaterials* 20 (1999), p.1449-1462.
- [21] K. Lee, Y. Inoue, H. Sugimura, O. Takai. Correlation between wear resistance and chemical structure of CN_x films synthesized by shielded arc ion plating. *Surface and Coatings Technology* 169-170 (2003), p. 336-339.
- [22] A.R. Merchant, D.G. McCulloch, D.R. McKenzie, Y. Yin, L. Hall, E.G. Gerstner, the effect of annealing on the structure of cathodic arc deposited amorphous carbon nitride films *J. Appl. Phys.* 79 (1996), p. 6914.
- [23] N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, O. Takai, Nanoindentation study on nanomechanical characteristics of a-CN film deposited by shielded arc ion plating *Vacuum* 59 (2000), p.567.
- [24] M. L, Cole D, Hagaman E, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991), p. 1686-1688.
- [25] Fujimoto F, Ogata K, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993), p. L420-L423.
- [26] W. Precht, M. Pancielejko, A. Czyzniewski, Structure and tribological properties of carbon and carbon nitride films obtained by the ARC method, *Vacuum* 53 (1999), p. 109–112.
- [27] V. Hajek, K. Rusnak, J. Vlcek, L. Martinu, H.M. Hawthorne, Tribological study of CN_x films prepared by reactive dc magnetron sputtering, *Wear* 213 (1997), p. 80–89.
- [28] J. Wei, P. Hing, Z.Q. Mo, Structure and tribological behavior of carbon nitride films, *Wear* 225 (1999), p. 1141–1147.
- [29] J. Koskinen, J.-P. Hirvonen, J. Levoska, P. Torri, Tribological characterization of carbon–nitrogen coatings deposited by using vacuum arc discharge, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996), p. 669–673.

-
- [30] X.R. Zou, J.Q. Xie, J.Y. Feng, Structural and tribological characteristics of carbon nitride films deposited by the reactive ionized-cluster beam technique, *Surf. Coat. Technol.* 111 (1999), p.119–122.
- [31] R. Prioli, S.I. Zanette, A.O. Caride, D.F. Franceschini, F.L. Freire, Atomic force microscopy of amorphous hydrogenated carbon–nitrogen films deposited by radio-frequency-plasma decomposition of methane–ammonia gas mixtures, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14 (1996), p.2351–2355.
- [32] J. Neidhardt, L. Hultman, E. Broitman, T.W. Scharf, I.L. Singer. Structural, mechanical and tribological behavior of fullerene-like and amorphous carbon nitride coatings. *Diamond & Related Materials* 13 (2004), p. 1882– 1888.
- [33] E. Broitman, Zs. Czigany, Grzegorz Greczynski, J. Bohlmark, R Cremer and Lars Hultman. Industrial-scale deposition of highly adherent CN_x films on steel substrates. 2010, *Surface & coatings Technology*, (204), 21-22, 3349-3357.
- [34] E. Broitman, N. Hellgrena, O. Wänstrand, M. P. Johansson, T. Berlinda, H. Sjöström, J. E. Sundgren, M. Larsson and L. Hultman. Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering. *Wear* 248, (2001), p. 55-64.
- [35] Jarmila Savkova. Experimental approaches to contact mechanics. Centre des Matériaux, MINES Paris Tech (2010).
- [36] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Research*, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, Vol 7 (1992), p. 1564-1583.
- [37] AC Fischer Cripps, Critical Review of analysis and interpretation of nanoindentation test data, *Surface & Coating Technology* (2005).
- [38] V. Linss et al. Combination of normal and lateral force-displacement measurements as a new technique for the mechanical characterization of surfaces and coatings”, *Thin Solid Films* 494 (2006), p. 179-183.
- [39] S. Wu. *Polymer Interface and Adhesion* (1982). Marcel Dekker, Nueva York, USA.
- [40] Andrew J. Milling. *Surface Characterization Methods: Principles, Techniques, and Applications* (1999). Marcel Dekker, Nueva York, USA.
- [41] Yoshinori SAWAE, Effects of Physiological Factors on Wear of UHMWPE for Joint Prosthesis, Imperial College Press, Chapter 6 in *Polymer Tribology* (2009), p.195-226.

-
- [42] G.A. Collins et. Al. Tribological behavior of PIII treated AISI 316 L austenitic stainless steel against UHMWPE counterface. *Wear* 261 (2006), p. 264-268.
- [43] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaco, B. Saramago, Friction and Wear Mechanisms in Hip Prosthesis: Comparison of Joint Materials Behaviour in Several Lubricants. *Wear* 260 (2006), p. 149-158.
- [44] S. Gokul Lakshmi, D. Arivuoli. Tribological behaviour of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy against UHMWPE. *Tribology International* 37 (2004), p. 627–631.
- [45] H. Unal, U. Sen, A. Mimaroglu. Abrasive wear behaviour of polymeric materials. *Materials and Design* 26 (2005), p. 705–710.
- [46] M.P. Gispert, A.P. Serro, R. Colaco, A.M. Botelho do Rego, E. Alves, R.C. da Silva, P. Brogueira, E. Pires, B. Saramago. Tribological behaviour of Cl-implanted TiN coatings for biomedical applications. *Wear* 262 (2007), p. 1337–1345.
- [47] H. Unal, A. Mimaroglu. Friction and wear behaviour of unfilled engineering thermoplastics. *Materials and Design* 24 (2003), p. 183–187.
- [48] S.K. Young, M.A. Lotito, T.S. Keller. Friction reduction in total joint arthroplasty. *Wear* 222 (1998), p.29–37.
- [49] C.Z. Liu, J.Q. Wu, J.Q. Li, L.Q. Ren, J. Tong, A.D. Arnell. Tribological behaviours of PA/UHMWPE blend under dry and lubricating condition. *Wear* 260 (2006), p. 109–115.
- [50] W. Shi, H. Dong, T. Bell. Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V. *Materials Science and Engineering A291* (2000), p. 27–36.
- [51] P. S. Barbour, J. Fisher. The influence of contact stress on the wear of UHMWPE for total replacement hip prostheses. *Wear* 181 (1995), p. 250-257.
- [52] H. Tian, N. Saka, N.P. Suh, Boundary lubrication studies on undulated titanium surfaces, *Tribology Transactions* 32_1989.289–296.
- [53] W. Rostoker, E.Y.S. Chao, and J.O Galante. The appearance of wear on polyethylene-a comparison of in vivo and in vitro wear surfaces. *Journal of Biomedical Materials Research* 12 (1978), p. 317-335.
- [54] Harry A. McKellop. The lexicon of polyethylene wear in artificial joints. *Biomaterials* 28 (2007), p. 5049-5057.

-
- [55] McKellop HA, Wear modes, mechanisms, damage, and debris. Separating cause from effect in the wear of total hip replacements. In: J. O. Galante, A. G. Rosenberg, J. J. Callaghan, editors. Total hip revision surgery. New York: Raven Press, Ltd.; 1995. p. 21–39.
- [56] J. Fisher, D. Dowson, H. Hamdzah, and H.L. Lee. The effect of sliding velocity on the friction and wear of uhmwpe for use in total artificial joints. *Wear* 175 (1995), p. 219-225.
- [57] T.S. Barret, G.W. Stanchowiak, and A.W. Batchelor. Effect of roughness and sliding speed on the wear and friction of ultra-high molecular weight polyethylene. *Wear* 153 (1992), p. 331-390.
- [58] J.R. Cooper, D. Dowson, and J. Fisher. Macroscopic and microscopic wear mechanisms in ultra-high molecular weight polyethylene. *Wear* 162 (1993), p. 378- 384.
- [59] A. Wang, D.C. Sun, C. Stark, and J.H. Dumbleton. Wear mechanisms of uhmwpe in total joint replacements. *Wear* 181(1995), p.241-249.
- [60] W. Rostoker and J.O Galante. Contact pressure dependence of wear rates of ultra high molecular weight polyethylene. *Journal of Biomedical Materials Research* 13 (1979), p.957-964.