

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Departamento de Física de Materiales



Desarrollo de recubrimientos intermetálicos sobre el acero quirúrgico procesados por inmersión en caliente: caracterización microestructural y mecánica mediante técnicas avanzadas de indentación instrumentada

TESIS DOCTORAL

**EMILIO JOSÉ FRUTOS TORRES**

Director: Jose Luíz González Carrasco



Departamento de Metalurgia Física

**CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS**

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid 2011

Portada: Imagen de microscopía electrónica de barrido de una punta de indentación tipo Berkovich, perteneciente a la casa comercial Hysitron.

*“A mis padres”*



*“Ahora si,  
parece que ya empiezo a entender.  
Las cosas importantes aquí  
son las que están detrás de la piel...  
Después de mucho tiempo aprendí  
que hay cosas que es mejor no aprender...  
No voy a sentirme mal si algo no me sale bien,  
he aprendido a derrapar y a chocar contra la pared...”*

*Fito*



## *Agradecimientos*

---

Este trabajo de investigación se ha llevado a cabo en el Departamento de Metalurgia Física en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM-CSIC) gracias a la financiación aportada por el MEC (proyecto MAT2006-12948-C04-01 y MAT2009-14695-C04-04) bajo la dirección del Dr. Jose Luís González Carrasco. Asimismo quisiera dar las gracias encarecidamente a Jorge del Valle, Gerardo Garcés y Pablo Pérez, así como al resto de profesores del departamento, sin cuyos conocimientos y aclaraciones no habría podido realizar este trabajo de investigación.

Gracias a David Álvarez Díez y Lorena Fernández Noval (Fundación ITMA) por vuestra valiosa ayuda durante la realización del procesado así como por vuestra acogida. Igualmente gracias a Ana Laura Cuevas y Francisco de Paula Martín (Universidad de Málaga) por la oportunidad de realizar parte de la caracterización mecánica en vuestro equipo y sobre todo por el trato que nos brindasteis.

## *Agradecimientos*

---

No obstante, la realización de una tesis doctoral es sin duda el final de una etapa, la cual no comenzó hace cuatro años. Para llegar hasta aquí, primero hay que superar una dura licenciatura como es el caso de *CC Físicas* y sin duda nunca lo hubiese logrado sin la ayuda de profesores y sobre todo de compañeros que tras jornadas maratónicas, en muchas ocasiones de diez horas, se convirtieron en una familia.

Quisiera expresar mi gratitud a los profesores del departamento de Física de Materiales de la Universidad Complutense de Madrid: Enrique Alfonso Macía, de usted aprendí a no rendirme y buscar las puertas o “ventanas” para alcanzar los sueños. A Miguel Ángel González y Miguel Ángel García, siempre les recordare por despertarme la curiosidad por investigar y buscar las respuestas. A los profesores de practicas Oscar Rodríguez y Pedro Hidalgo por saber transmitir esa pasión necesaria durante aquellos laboratorios “sorpresa”, sin duda los supisteis hacer mucho mas didácticos e interesantes.

A esa segunda familia que año tras año de licenciatura fue creciendo, unos gente de la facultad y otros no: José Miguel, María, Rocío, Flavio, Nacho, Andrés, Mónica, Lucia, Daniel, Ángel, Johana, Esteban, Fabián, Sara, Edurne, Patricia, Belén, Inés... A tod@s os tengo tanto que agradecer que no sabría por donde empezar. Gracias por tantos momentos vividos en la facultad y sobre todo fuera de ella. Gracias por estar ahí cuando todo se desmorona, por ser como sois, un tanto locos no en vano muchos de nosotros hemos estudiado Físicas y eso marca. En definitiva, por vuestro cariño y amistad.



Igualmente quiero agradecer a mis compañeros de grupo y departamento, Marta, Silvia, Marcos, Javier, Elvira, Carmen, Paloma por como recibisteis a este, no tan mocoso, recién salido de la facultad.

Marcos, siempre recordaré esas charlas mientras maldecíamos unas probetas que nunca terminaban de pulirse y a ti Elvi, aunque a veces seas una puñetera y mas de una vez haya querido estrangularte por darme aquellos sustos de muerte, a los dos gracias. Little demon, mami Carmen, Corrochano que voy a decir de vosotros, sin duda el café después de comer no hubiese sido lo mismo sin vosotros, este wiki ríe a carcajadas recordando algunos de aquellos cafés. Silvia, Marta mis dos compañeras de despacho gracias a las dos por siempre animarme a continuar y superar la frustración. Sandra Barriuso, Alberto, Florencia, Edurne, Fabiola, Kesman, Sandra Cabezas, Esther, Sandra Carolina, Judit, Mirian, Maiquel, Virginia, Amalia, Enrique, vosotros habéis ido llegando después y ha sido un gustazo poder conocerlos. Con quienes si no, podría haber hablado de griegos y romanos, verdad que si Mirian y Amalia :p. Donde si no, podría haber encontrado a nuevos compañeros de la panda del Mero (Kesman, Elvi) o compañeros y profesoras de salsa con tanta paciencia como para enseñar a este pato mareo... (Barriuso, Carolina). Que puedo decir de vosotros dos Esther y Kes mis parejas de karaoke. Después de cantar la flaca, creo que nunca la volveremos ver Kesman... En fin, todo se resume en un GRACIAS A TODOS por hacerme sentir algo más que un compañero.

En especial, quisiera dar mil gracias a dos personas que se han convertido en dos hermanas. María (*Mery*), Sara (*Peke*) debéis saber que si no hubieseis estado ahí para escucharme, para ofrecerme cariño,

## *Agradecimientos*

---

comprensión,... nunca hubiese podido finalizar esta tesis. No tengo palabras para agradecer a los dos, el que me hayáis devuelto la ilusión.

No quisiera dejar de mencionar a Mario, Daniel, Germán, Javier, Sergio (Milla), Sergio (Budy), Roberto, Orive. Alguno de vosotros os conozco desde hace más de 15 años y eso se nota, a todos vosotros gracias por aventuras, viajes, bromas, carcajadas..., en definitiva por conocernos desde hace tantos años y poder seguir compartiendo tantas cosas juntos.

Por último quisiera dar las gracias a mi familia, en especial a mis padres: M<sup>a</sup> del Carmen Torres y Emilio Frutos, y a mi abuela: Enriqueta Torres. Se que soy bastante rebelde y testarudo, pero nunca os habéis rendido y siempre habéis sabido trasmitirme vuestro aliento, animo, en resumen vuestro cariño en todo lo que he emprendido. Hoy sin duda os he de agradecer el haber llegado hasta aquí y ser quien soy.

## *Resumen*

---

La tesis doctoral se centra en el desarrollo de recubrimientos intermetálicos en el acero inoxidable austenítico 316 LVM de posible interés en aplicaciones médicas. La hipótesis de partida es que estos compuestos intermetálicos tendrían un elevado contenido en *Si* lo que a priori, tal y como se ha observado con otros materiales cerámicos, mejoraría la respuesta biológica del material a través de la modificación de las propiedades físico-químicas superficiales. Los recubrimientos se han obtenido mediante el proceso de inmersión en caliente o “*hot dipping*”, que es una técnica ampliamente usada en zincados o aluminizados de aceros. El proceso es altamente innovador en lo que se refiere a su utilidad en aplicaciones médicas por lo que se ha procedido a una caracterización química, microestructural y mecánica de los recubrimientos, con especial énfasis en la determinación de sus propiedades mecánicas bajo cargas estáticas y cíclicas a partir de medidas de ultramicroindentación instrumentada, empleando para ello puntas de distinta geometría.

Las probetas de acero se han sumergido en aleaciones de Al-Si fundidas a 765 y 780°C, con diferentes contenidos en Si de 12.6 y 25.5 % masa, respectivamente. Los tiempos de inmersión han variado entre 60 y 900 segundos. Los recubrimientos se han procesado inicialmente en las instalaciones del CENIM utilizando un horno convencional de resistencia y posteriormente en el simulador RHESCA ubicado en la Universidad de Gante (Bélgica) y en el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias ITMA. Dicho simulador permite realizar distintas secuencias de tratamientos térmicos en las muestras antes y después de ser introducidas en baños de aleaciones fundidas, además de que las velocidades de inmersión / extracción de las muestras se puede controlar y modificar en cada etapa del procesado, realizándose todo ello en atmósferas inertes. Los recubrimientos así obtenidos constan de una parte externa, correspondiente al remanente de aleación líquida que queda adherida, y a una parte interna, perfectamente definida, densa y compacta. La parte externa puede ser eliminada mediante métodos químicos (medio ácido) o físicos (desbaste), preferentemente combinando ambos.

La aplicabilidad de estas nuevas superficies en implantes y prótesis pasan por cumplir una serie de requisitos, como por ejemplo: desde el punto de vista químico han de ser estables con tasas de corrosión lentas para evitar una elevada liberación de iones. Desde el punto de vista mecánico, la disparidad en los valores de módulo elástico correspondientes al tejido óseo circundante y al recubrimiento intermetálico han de reducirse para evitar el fallo prematuro del implante como consecuencia del “*stress shielding*” y la tenacidad a fractura ha de ser elevada, ya que deberá soportar cargas e impactos. Así pues, estas nuevas superficies requieren de una profunda caracterización microestructural y mecánica seleccionando aquellas

superficies que poseen elevada dureza y tenacidad a fractura para futuros estudios de bioactividad y biocompatibilidad *in vitro*.

La caracterización microestructural (*SEM*, RayosX) ha puesto de manifiesto que los recubrimientos así obtenidos son intermetálicos, monofásicos o bifásicos, y con espesores de hasta 15 micras y una interfaz recubrimiento / acero plana, la cual contrasta con las interfaces tipo “*tongue-like*” observadas cuando son utilizados baños de *Al* puro. Los recubrimientos están firmemente adheridos y no presentan delaminación, incluso cuando son enfriados rápidamente después de la inmersión. Las imágenes de electrones retrodispersados junto con los estudios de *AFM* ponen de manifiesto una microestructura homogénea, sin segregaciones significativas, y tamaños de granos submicrométricos.

La caracterización mecánica de los recubrimientos intermetálicos ha supuesto un reto ya que, la mayor dificultad es diferenciación de las propiedades mecánicas del sustrato de las de los recubrimientos. Por lo tanto a lo largo de esta memoria se ha puesto un gran énfasis en la caracterización mecánica, proponiendo mejoras y aproximaciones a distintos modelos existentes en la literatura para el cálculo de propiedades físicas tales como: módulo de Young, límite elástico, tenacidad a fractura, tensiones residuales, dureza macroscópica, etc. a través de técnicas de indentación instrumentada.

En general se ha observado que las tensiones residuales de compresión, presentes en los recubrimientos como consecuencia del procesado, son las responsables de los elevados valores de dureza manifestados por estas superficies. Así como, de las propiedades elásticas y plásticas de los recubrimientos, tales como el límite elástico, índice de

## *Resumen*

---

plasticidad, tenacidad a fractura y resistencia a impacto y desgaste. Destacar por ejemplo, que dependiendo de las condiciones de procesado los valores correspondientes a los límites elásticos manifestados por estas superficies pueden llegar a alcanzar valores entorno a los  $0.7 \text{ GPa}$ , Los cuales son elevados en el caso de materiales intermetálicos. De manera semejante ocurre con los valores de tenacidad a fractura, los cuales se reducen drásticamente cuando las tensiones residuales de compresión son completamente relajadas pasando de un valor de  $25.79$  a  $7.42 \text{ MPa}\sqrt{m}$ .

# *Índice*

Resumen	i
<b>1.0 PRÓLOGO</b>	<b>1</b>
1.1 EVOLUCIÓN EL CAMPO DE LOS BIOMATERIALES	7
1.2 EVOLUCIÓN DE LA INTERFAZ <i>BIOMATERIAL- BIOFLUIDO</i>	10
1.3 EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES METÁLICOS EN EL CAMPO DE LAS APLICACIONES MÉDICAS	16
1.3.1 Aleaciones base cobalto	18
1.3.2 Ti y aleaciones base titanio	18
1.3.3 El tantalio	21
1.3.4 El acero inoxidable	22
1.4 EVOLUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN EL CAMPO DE LAS APLICACIONES MÉDICAS	24
1.5 REFERENCIAS	28

<b>2.0 INTRODUCCIÓN</b>	<b>35</b>
2.1 CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE 316 LVM	35
2.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SS 316 LVM: DE “BIOTOLERANTE” A “BIOACTIVO”	38
2.2.1 Recubrimientos de HA sobre el SS 316 LVM	39
2.2.2 Recubrimientos de vidrio <i>bioactivo</i> sobre el SS 316 LVM	40
2.3 PAPEL DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS SUPERFICIALES EN LA BIOACTIVIDAD	43
2.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS RICOS EN SI MEDIANTE PROCESOS DE SILICONIZACIÓN EN CALIENTE	46
2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS: CONSIDERACIONES PREVIAS	49
2.5.1 Contacto elástico entre dos cuerpos	49
2.5.2 Contacto elastoplástico entre dos cuerpos	56
2.5.2.1 Factor de constricción	57
2.5.3 Respuesta de los materiales a la indentación	58
2.5.4 Distribución de tensiones elastoplásticas	60
2.5.5 El concepto de dureza	61
2.5.6 Indentación instrumentada	66
2.6 REFERENCIAS	69
<b>3.0 OBJETIVOS</b>	<b>75</b>



---

<b>4.0 MATERIALES, MÉTODOS DE PROCESADO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>79</b>
4.1 MATERIALES	79
4.1.1 Acero <i>SS 316 LVM</i>	79
4.1.2 Aleaciones <i>AlSi</i>	82
4.2 MÉTODOS DE PROCESADO: SILICONIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA ( <i>HOT DIPPING PROCESS</i> )	85
4.2.1 Siliconización del <i>SS 316LVM</i> en <i>Al-12.6wt.%Si</i>	85
4.2.2 Siliconización del <i>SS 316LVM</i> en <i>Al-25.5wt.%Si</i>	86
4.2.3 Preparación metalográfica	87
4.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	89
4.3.1 Preparación metalográfica	89
4.3.2 Técnicas de caracterización microestructural	90
4.3.2.1 <i>Microscopía óptica</i>	90
4.3.2.2 <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	90
4.3.2.2.1 <i>Espectroscopía por dispersión de rayos X</i>	92
4.3.2.3 <i>Microscopía de fuerza atómica</i>	93
4.3.2.4 <i>Difracción de rayos X</i>	96
4.3.2.5 <i>Cálculo de diagramas ternarios</i>	98
4.3.3 Técnicas de caracterización mecánica	98
4.3.3.1 <i>Ensayo de dureza Vickers</i>	98
4.3.3.2 <i>Ensayo de dureza Berkovich</i>	101
4.3.3.3 <i>Medida del módulo de Young</i>	104
4.3.3.4 <i>Determinación del límite elástico</i>	106

4.3.3.5 Contacto cíclico: ensayo de impacto	110
4.3.3.6 Contacto deslizante: ensayo de rayado	111
4.4 REFERENCIAS	113

## **Resultados y discusión**

<b>5.0 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL</b>	<b>117</b>
5.1 RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DE LA SILICONIZACIÓN EFECTUADA EN <i>AISI-12</i>	117
5.1.1 Morfología y microestructura	118
5.1.2 Composición química	124
5.1.3 Fases presentes	131
5.2 RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DE LA SILICONIZACIÓN EFECTUADA EN <i>AISI-25</i>	141
5.2.1 Morfología y microestructura	142
5.2.2 Composición química	150
5.2.3 Fases presentes	155
5.3 EFECTO DEL CONTENIDO DE <i>Fe</i> y <i>Cr</i> EN LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS INTERMETÁLICOS	163
5.4 REFERENCIAS	169

---

<b>6.0 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA I: MEDIDAS ESTÁTICAS</b>	<b>175</b>
6.1 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO DE SILICONIZACIÓN EFECTUADO EN <i>AISI-12</i>	176
6.1.1 Indentación convencional	176
6.1.1.1 Ensayo de dureza Vickers	176
6.1.2 Ensayo de indentación instrumentada	179
6.1.2.1 Determinación del módulo de Young	180
6.1.2.2 Ensayo de dureza Berkovich	181
6.1.2.3 Dependencia de la dureza con la carga aplicada	184
6.1.2.4 Efecto del tamaño de la indentación	186
6.1.2.4.1 Determinación de la densidad de dislocaciones	
6.1.2.4.2 Determinación de la dureza macroscópica	193
6.1.2.5 Determinación de las tensiones residuales: notación, supuestos y aproximaciones	196
6.1.2.5.1 Cálculo de las tensiones residuales	200
6.1.2.6 Determinación del índice de plasticidad	206
6.1.2.7 Determinación del límite elástico	208
6.2 INFLUENCIA DE LOS PRECALENTAMIENTOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS PROCESOS DE SILICONIZACIÓN EFECTUADOS EN <i>AISI-25</i>	218

6.2.1 Ensayos de indentación instrumentada	218
6.2.1.1 <i>Determinación del módulo de Young</i>	218
6.2.1.2 <i>Dependencia de la dureza Berkovich con la carga aplicada</i>	217
6.2.1.3 <i>Efecto del tamaño de la indentación</i>	220
6.2.1.3.1 <i>Determinación de la dureza macroscópica</i>	221
6.2.1.3.2 <i>Determinación de la densidad de dislocaciones</i>	229
6.2.1.4 <i>Determinación del índice de plasticidad</i>	232
6.2.1.5 <i>Determinación del límite elástico</i>	235
6.3 REFERENCIAS	240
<b>7.0 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA II: MEDIDAS DINÁMICAS</b>	<b>245</b>
7.1 NOTACIÓN, SUPUESTOS Y APROXIMACIONES	245
7.1.1 Contacto cíclico: Ensayo de impacto	246
7.1.1.1 <i>Fallo de un recubrimiento por rotura frágil</i>	249
7.1.1.2 <i>Fallo de un recubrimiento por rotura dúctil</i>	249
7.1.1.3 <i>Fallo por delaminación en la interface recubrimiento / substrato</i>	251
7.1.1.4 <i>Fallo por agujereado del recubrimiento</i>	251
7.1.2 Medida de la tenacidad a fractura	253
7.1.3 Contacto deslizante: Ensayo de rayado	265
7.1.3.1 <i>Fricción</i>	271
7.1.3.2 <i>Desgaste</i>	274

---

7.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO DE SILICONIZACIÓN EFECTUADO EN <i>AlSi-12</i>	276
7.2.1 Contacto cíclico: Ensayos de impacto	276
7.2.1.1 <i>Medida de la resistencia al impacto</i>	276
7.2.1.2 <i>Medida de la tenacidad a la fractura</i>	278
7.2.2 Contacto deslizante: Ensayos de rayado	286
7.2.2.1 <i>Medida de la resistencia al desgaste</i>	286
7.2.2.2 <i>Medida del coeficiente de fricción</i>	289
7.2.2.3 <i>Análisis del modo de fallo superficial</i>	290
7.3 INFLUENCIA DE LOS PRECALENTAMIENTOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS PROCESOS DE SILICONIZACIÓN EFECTUADOS EN <i>AlSi-25</i>	294
7.3.1 Contacto cíclico: Ensayos de impacto	294
7.3.1.1 <i>Medida de la resistencia al impacto</i>	294
7.3.1.2 <i>Medida de la tenacidad a la fractura</i>	301
7.3.2 Contacto deslizante: Ensayos de rayado	306
7.3.2.1 <i>Medida de la resistencia al desgaste</i>	306
7.3.2.2 <i>Medida del coeficiente de fricción</i>	310
7.3.2.3 <i>Análisis del modo de fallo superficial</i>	312
7.4 REFERENCIAS	315

*Índice*

---

<b>8.0 CONCLUSIONES</b>	319
<b>APÉNDICES</b>	331
<b>NOMENCLATURA</b>	341
<b>PUBLICACIONES, PATENTES Y CONGRESOS</b>	347







# 1.0

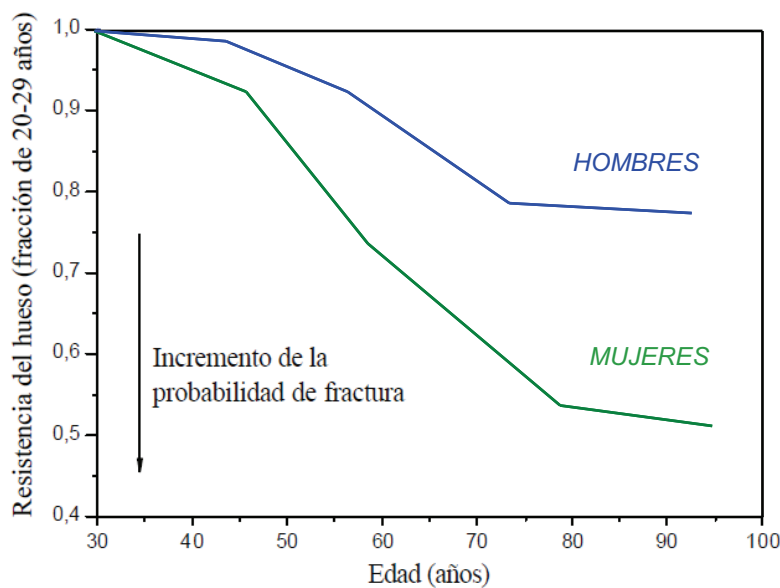
## Prólogo

---

La demanda de materiales para reparar o reemplazar los tejidos está justificada por la degradación de sus propiedades asociada a traumas o a enfermedades. En el caso de tejidos óseos, dicho degradación se traduce en una reducción de hasta el 40 % en la resistencia mecánica ósea de hombres y mujeres con más de 30 años, pudiendo ser aun mayor en el caso de las mujeres (*Fig. 1.1*). Este descenso de las propiedades mecánicas es aun más acusado como consecuencia del desgaste en las articulaciones y la degradación en los tejidos conectivos como cartílagos y tendones [1].

La importancia creciente de materiales para la fabricación de implantes de cadera y rodilla, así como para otras intervenciones quirúrgicas se manifiesta en estadísticas recientes elaboradas en los *EEUU*, tabla 1.1. [2]. Dicha tabla contiene los materiales frecuentemente utilizados en cada caso. En general, su periodo de uso cubre satisfactoriamente las expectativas

de esperanza de vida de los pacientes. Hoy en día, sin embargo, el aumento de la calidad de vida en la población en las sociedades avanzadas, la utilización de antibióticos y vacunas, así como la mejora de las técnicas quirúrgicas, han propiciado un espectacular envejecimiento de la población (Fig. 2.2).



**Figura 1.1.** Efecto de la edad en la resistencia mecánica de los tejidos óseos en hombres y mujeres [1].

Este aumento de la esperanza de vida puede exceder el tiempo útil en servicio del componente haciendo necesario su sustitución. Estas revisiones son técnicamente más complicadas y los resultados clínicos a veces impredecibles. Si tenemos en cuenta que la lista de pacientes se ve incrementada con gente cada vez más joven debido a la práctica de deportes de alto riesgo o accidentes de tráfico, la probabilidad de necesitar una segunda o tercera revisión del implante son muy elevadas. Las expectativas

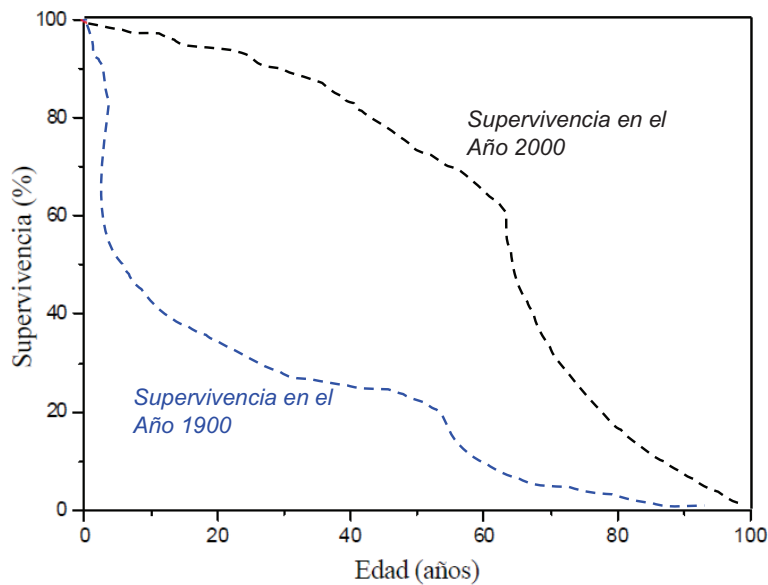
son un aumento del 7 % actual de prótesis de revisión a un 60% en los próximos años, lo que justifica la necesidad de desarrollar *biomateriales* con mejores propiedades que garanticen un mayor tiempo en servicio.

Implantes	Número/año	Biomaterial
Lentes intraoculares	2.700.000	PMMA
Lentes de contacto	30.000.000	Acrílico de silicona
Injerto vascular	250.000	PTFE, PET
Prótesis de cadera y rodilla	500.000	Titanio, Co-Cr, PE
Catéter	200.000.000	Silicona, Teflón
Válvulas cardíaca	200.000	PyC, Ti, C-Cr
Stent	> 1.000.000	SS 316LVM, NiTi, Co-Cr
Prótesis mamarias	192.000	Silicona
Prótesis dentales	300.000	Titanio
Marcapasos	430.000	Poliuretano
Dializador renal	16.000.000	Celulosa

**Tabla 1.1.** Estadísticas sobre la cantidad de prótesis e implantes consumidos en los Estados Unidos en el año 1997 según el National Institute of Health (NIH) [3].

Hasta el siglo XIX, la búsqueda de *biomateriales* adecuados se realizó mediante procedimientos puramente empíricos, utilizando materiales que eran diseñados y fabricados para otras necesidades industriales (por ejemplo, industrias textil, aeronáutica o militar). Frecuentemente, los

resultados clínicos eran impredecibles, mezclándose los resultados entre el éxito y el fracaso. En la primera mitad del siglo XX se producen grandes avances científicos que ponen en manos de los clínicos una gran variedad de materiales con los que experimentar.



**Figura 2.2.** Incremento en la esperanza de vida en los Estados Unidos y Europa durante el siglo XX [2].

Un acontecimiento que tuvo un impacto importante en el desarrollo de los *biomateriales* fue la segunda Guerra Mundial que, a parte de millones de muertos, ocasionó una ingente cantidad de heridos, civiles y militares, que había que rehabilitar. En muchos casos, la observación clínica de la respuesta de los tejidos a los cuerpos extraños alojados en los heridos otorgó a los médicos un criterio empírico para su selección. Desde entonces, comienza una investigación sistemática y planificada de los materiales útiles para la fabricación de prótesis e implantes basándose el desarrollo en criterios científicos, sentando las bases de la Ciencia de los Biomateriales.

El primer simposio de Biomateriales se celebró en 1969 en la Universidad de Clemson (del estado de Carolina del Sur en los EE.UU.), marcando el punto de partida de la necesaria integración de las disciplinas complementarias a la ingeniería y a la medicina para el desarrollo de materiales biomédicos. Desde entonces, la definición de *biomaterial* ha sufrido modificaciones para ser cada vez más coherente con los nuevos conocimientos que han permitido el desarrollo de materiales de naturaleza muy diversa.

Hoy en día existen diferentes concepciones válidas de lo que es un biomaterial. Por una parte, según la *Second Concensus Conference on definitions in Biomaterials, Chester, UK, 1992* se tiene que un biomaterial es **“un material ideado para interactuar con los sistemas biológicos, para evaluar, tratar, aumentar o sustituir cualquier tejido, órgano o función del cuerpo”**. Por sistemas biológicos se entienden moléculas de naturaleza bioquímica, tales como células, tejidos, órganos y fluidos corporales. Por otro lado, hay quienes definen a los *biomateriales* como **“aquellos materiales de origen natural o sintético que se utilizan para dirigir, suplementar o reemplazar alguna función de un tejido vivo”** o como **“una sustancia sistemáticamente y farmacológicamente inerte diseñada para implantación dentro de un sistema vivo o su incorporación a éste”**.

El término *biomaterial* designa a los materiales de origen no biológico utilizados en la fabricación de dispositivos que interactúan con los sistemas biológicos. Dependiendo del grado de reactividad del material se distinguen cuatro respuestas básicas del tejido.

- Si se trata de un compuesto claramente **tóxico**, las células mueren y la respuesta inflamatoria fracasa en su propósito reparador.
  
- Si el material **no es tóxico** y es **biológicamente inactivo** se forma una cápsula circundante de tejido fibroso más gruesa en los materiales llamados biotolerantes, como el acero inoxidable y las aleaciones de *Co*, y más tenue en los **bioinertes** como el titanio y sus aleaciones.
  
- Si se trata de un material **bioactivo** como la hidroxiapatita, se forma una unión interfacial sin interposiciones entre el tejido y el material.
  
- Finalmente, los materiales **biodegradables** y **bioreabsorbibles** desaparecen paulatinamente para ser sustituidos por la proliferación de los tejidos adyacentes.

## 1.1 EVOLUCIÓN EN EL CAMPO DE LOS BIOMATERIALES

Inicialmente, la búsqueda de materiales para ser implantados se basaba en la selección de **materiales biológicamente inertes**. La utilización de estos materiales estaba encaminada a sustituir una parte dañada sin prestar ningún tipo de interés a las interacciones entre el tejido y el material. Únicamente bastaba con que no reaccionase con el organismo y pudiese ser tolerado por este.

Posteriormente, en los años 80 se tomó conciencia de la necesidad de buscar materiales que reaccionasen con los tejidos vivos con el propósito de que generasen respuestas positivas para el organismo. De este modo, se pasó de la utilización de materiales, cuya única finalidad era la de sustitución, a materiales que aunasen sustitución y reparación. Es entonces cuando se comienzan a desarrollar y diseñar **materiales bioactivos y biodegradables** [4,5]. Entendiendo como material bioactivo, aquel material que se capaz de integrarse con moléculas biológicas o células y que además es capaz tanto de regenerar el tejido como de responder a señales provenientes del medio fisiológico induciendo una respuesta específica del tejido biológico circundante [6,7].

Las investigaciones científicas actuales están encaminadas a la reparación de tejidos a partir de substratos que hagan de soporte a las células para que estas desarrollen el trabajo de regeneración. Los desarrollos en **ingeniería tisular** se han fundamentado en la utilización de estructuras en tres dimensiones denominados andamios, confeccionados en su mayoría con materiales cerámicos tenaces o polímeros, o sus compuestos. La utilización de estos andamios requiere de una *biofuncionalización* adecuada para

facilitar la adherencia, proliferación y diferenciación celular. Así pues, la tendencia actual se haya en la exigencia de materiales (o de superficies) bio-funcionales, donde la funcionalidad se refiere a la habilidad del implante para realizar la función para la cual ha sido diseñado.

Dentro de las líneas de investigación que se están abordando para el desarrollo de estos nuevos materiales existen dos claras vertientes:

- La producción de materiales con propiedades que imiten la estructura jerárquica de los órganos que vayan a remplazar o con los que vayan a interactuar. Para ello se busca modular sus propiedades con cambios en la organización de su microestructura a través diferentes escalas de longitud, desde lo macro hasta lo nanométrico.
  
- El desarrollo de materiales *bioactivos* para su uso en ingeniería de tejidos buscando que estos materiales sirvan de soporte para el crecimiento del tejido y que posteriormente sean absorbidos y reemplazados por el tejido biológico.

En el primer caso, la tendencia es pasar de materiales donde las propiedades fisico-químicas son las mismas en todo el volumen a *biomateriales* que presenten gradientes en las propiedades obteniendo propiedades superficiales distintas a las del “*bulk*” [8-10]. En el caso de ingeniería de tejidos, se trabaja con materiales compuestos, generalmente de matriz polimérica donde el refuerzo son partículas cerámicas *bioactivas*. En la actualidad se está investigando la posibilidad de usar aleaciones de magnesio, controlando el grado y la distribución de porosidad con el objetivo de controlar el crecimiento celular. Estas aleaciones se caracterizan



por ser degradables en medios fisiológicos y en concreto el Magnesio se ha constatado que es un material *bioactivo* [11-15].

En el segundo caso, los andamios ideales para ingeniería de tejidos deben proporcionar un soporte mecánico biocompatible, que no introduzca una respuesta adversa y que pueda sostener, de manera temporal, cargas mecánicas. También debe tener una tasa de degradación apropiada, equivalente al proceso de regeneración del tejido y una porosidad interconectada con una distribución de tamaño de poro adecuada que facilite la invasión celular, del tejido y una elevada área superficial que sirva de anclaje celular. Además de las exigencias morfológicas, estos andamios deben proporcionar el reconocimiento biológico, de tal forma que promueva la adhesión, migración y proliferación celular.

Ambas líneas de investigación están encaminadas a controlar la superficie del *biomaterial* [16-23], a través de modificaciones físicas, químicas o topográficas, las cuales sean capaces de inducir una respuesta específica de las células circundantes.

## 1.2 EVOLUCIÓN DE LA INTERFAZ BIOMATERIAL-BIOFLUIDO

La clasificación de los materiales anteriormente descrita pone de manifiesto como la interfaz entre el tejido y el material implantado es de vital importancia de cara al desarrollo de *biomateriales* o dispositivos biomédicos, entendiéndose por interfaz la conexión física entre dos sistemas independientes como son la superficie del implante y el tejido biológico circundante. El estudio de diversas interfaces (implante-hueso, implante-sangre, etc.), así como estudios *in vitro* de la adhesión y proliferación celular sobre diferentes *biomateriales*, ha demostrado que los sistemas biológicos tienen la habilidad de reconocer cualquier detalle a nivel molecular [24-31]. Entre las propiedades fisico-químicas superficiales que afectan a la respuesta celular, se encuentran: la mojabilidad, la energía superficial, la rugosidad, la textura, la composición química, la carga eléctrica superficial y la morfología [32].

La energía superficial es uno de los factores más importantes en lo que se refiere a la adhesión y proliferación celular, sin embargo en cuanto a la orientación celular, la mayor influencia viene determinada por factores puramente morfológicos como son la rugosidad o la textura. No obstante, aún no se ha conseguido correlacionar estas propiedades con la respuesta celular ni con la absorción de proteínas y su conformación en la superficie, que sin duda es determinante en los procesos de diferenciación celular [33-35].

La secuencia de eventos que son encadenados tras la inserción de un material en el interior del cuerpo humano han sido descritos por Kasemo et

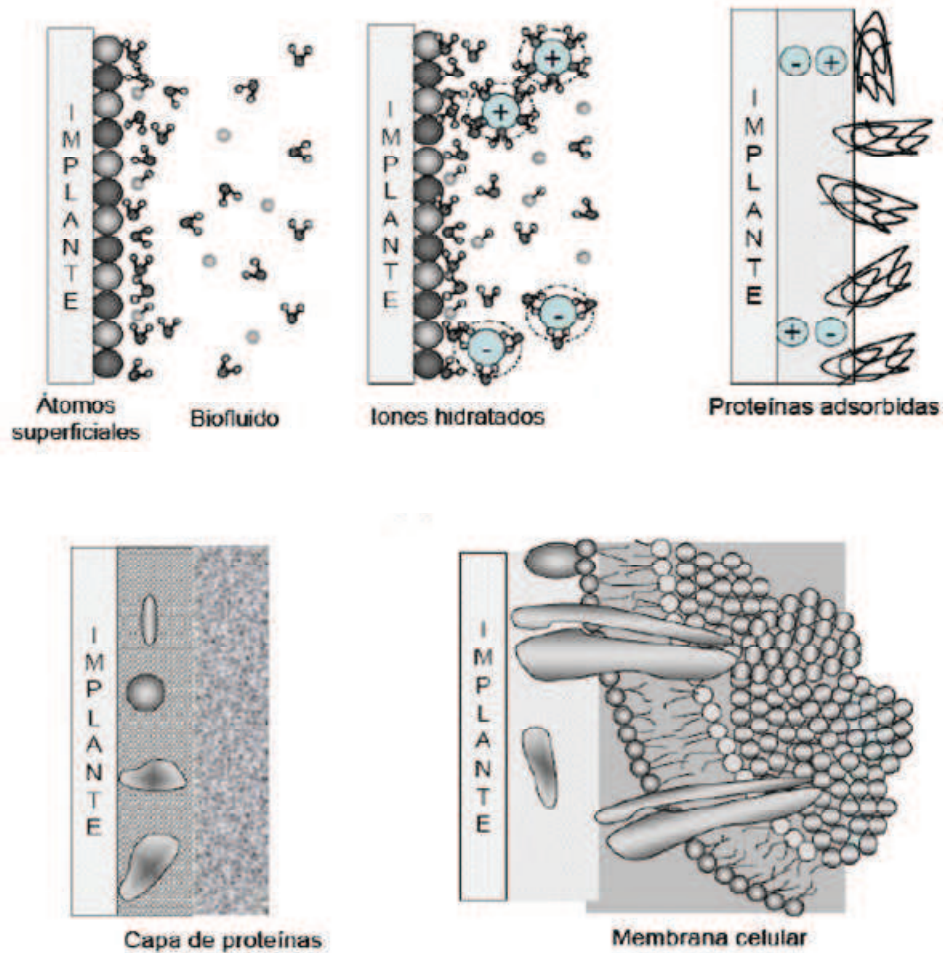
al. [36]. Esta descripción tiene en cuenta las propiedades de los *biofluidos* y su interacción con la superficie a lo largo del tiempo.

1. Las primeras moléculas que alcanzan la superficie son las moléculas de agua, lo cual ocurre en nanosegundos. El agua interacciona de manera diferente con la superficie de acuerdo con la mojabilidad de esta. En una superficie hidrofílica, las moléculas de agua pueden disociarse formando una superficie terminada en grupos  $OH$  o bien se adhieren fuertemente en forma de  $H_2O$ . Sin embargo, en una superficie hidrofóbica las moléculas de  $H_2O$  sin llegar a disociarse son débilmente adheridas a la superficie del material implantado.
2. Seguidamente, los iones hidratados presentes en el medio biológico, tales como  $Na^+$  y  $Cl^-$ , son incorporados a la superficie formando la conocida doble capa cuyo grosor depende de las propiedades electrostáticas entre la solución y la superficie del implante.
3. A continuación, las proteínas son adsorbidas y/o desorbidas por la superficie dependiendo de las propiedades electrostáticas establecidas entre las biomoléculas y la capa de agua. Las proteínas tienen una capa de hidratación superficial y es esta capa la que interactúa con el agua adsorbida en la superficie. El equilibrio termodinámico entre ambas capas, y particularmente de la adsorción previa de las moléculas de agua, son las características que determinarán la configuración final de las proteínas.

4. Por último, la respuesta implante-célula dependerá, en gran medida, del tipo de proteínas y su distribución. El resultado de esta interacción puede ser la integración del implante o bien el encapsulamiento de éste con una capa fibrosa. Otro factor determinante en la respuesta celular es la liberación de iones metálicos debido a procesos corrosivos ya que estos iones pueden desencadenar una respuesta alérgica.

Esta secuencia de procesos, los cuales ocurren en la interfaz implante-tejido (*Fig. 1.3*), pone de manifiesto la existencia de una relación directa entre las propiedades físico-químicas de la superficie con la respuesta celular y por tanto con la *biocompatibilidad* y sobre todo con la *bioactividad* de un material.

En la mayoría de las aplicaciones médicas en las que es necesario realizar una *artoplastia* y por tanto la colocación de prótesis como puedan ser de rodilla, cadera, etc., los *biomateriales* empleados son de naturaleza metálica a pesar de que la *bioactividad* en lo concerniente a la formación de una interfaz entre el hueso y el implante es mucho menor que la de otros compuestos, tales como las *biocerámicas*. Sin embargo, los metales siguen siendo los materiales más utilizados en aquellas aplicaciones donde se requiere el soporte y la transferencia de carga, debido a su alta resistencia mecánica [37]. Los principales metales biocompatibles son acero inoxidable 316 LVM, las aleaciones basadas en cobalto, y aleaciones basadas en titanio. Considerando solamente el material, la *biocompatibilidad* de los metales está principalmente determinada por la toxicidad de los metales individuales presentes, las reacciones químicas superficiales, la corrosión, la rugosidad y la porosidad [17,18,32,38].



**Figura 1.3.** Secuencia de eventos que tienen lugar tras la colocación de un biomaterial metálico en el interior del cuerpo humano [36].

La respuesta *inerte* de los metales es consecuencia del proceso de encapsulamiento que tiene lugar a continuación de la implantación, ya que el metal queda de este modo rodeado y aislado del tejido circundante [39]. Uno de los problemas que plantea la presencia de esta capa fibrosa en tejidos duros es que impide la integración del implante al hueso, debilitando

la unión entre ambas superficies [40-42]. En un implante metálico “*ideal*” la interacción con el hueso se esperaría que fuese diferente; seguidamente a la reacción inflamatoria se debiera iniciar una respuesta reparativa entre los 2-3 días después de la colocación del implante. Pasado este tiempo las células provenientes de la médula ósea se diferenciarían en osteoblastos, formando una capa cerca de la superficie del implante junto con los fibroblastos [43]. Los osteoblastos y fibroblastos penetrarían y rellenarían el hueco existente entre el hueso y el implante con una matriz extracelular rica en colágeno, la cual daría al proceso de mineralización y formación de nuevo tejido óseo [5,44]. Sin embargo, los cambios en el entorno local, tales como: acidez, contenido en oxígeno, carga eléctrica, concentración iónica, enzimas, factores de crecimiento, etc. tienen un fuerte efecto en la diferenciación y migración de las células madre, las cuales son las precursoras de los osteoblastos. La adhesión de estas células precursoras al sustrato metálico, junto con la formación de la matriz extracelular mineralizada son los condicionantes necesarios para la diferenciación de los osteoblastos y dar lugar a la formación de nuevo tejido óseo.

En situaciones óptimas, tal y como se ha observado con el titanio, el hueso se une en gran medida al implante estableciéndose una fijación mas o menos rígida entre el hueso y el implante, la cual se va reforzando progresivamente a medida que se aplica carga al implante [45]. Esta buena *osteointegración* que presenta el titanio y sus aleaciones es debida en gran medida a la formación de una muy delgada capa fibrosa. Sin embargo, el resto de los metales empleados en el campo “*bio*” presentan una capa fibrosa gruesa que, aunque los hace “*inertes*”, no pueden ser considerados materiales que induzcan la *osteointegración*. No obstante, siguen siendo empleados debido a sus excelentes propiedades mecánicas.

En el caso particular de *biomateriales* empleados en la sustitución del hueso se debe tener en cuenta que el material a reemplazar es un tejido denominado “*duro*”, con valores de módulo de Young mucho más bajos que cualquier material metálico empleado en la sustitución ósea (12 a 20 *GPa* [46]) y una resistencia mecánica aproximada de 130 *MPa* [47], de la cual es responsable en gran medida la fase mineral compuesta por hidroxiapatita, la cual es comúnmente denominada como; *OHAp*, *HA* o  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ . Las fibras de colágeno, esencialmente del tipo I, sirven de substrato a la fase mineral, actuando de matriz de manera semejante a cómo actúa un material compuesto. La fase viva del hueso la representan varios tipos de células (osteoblastos, osteoclastos, osteocitos, etc...) en una matriz extracelular compuesta fundamentalmente por colágeno del tipo I. La complejidad de la estructura del hueso es la responsable de su comportamiento mecánico particular: anisótropo, heterogéneo, no lineal, viscoelástico y termoreológicamente complejo [48]. Cabe destacar que las propiedades mecánicas antes mencionadas, corresponden a las del hueso cortical, las cuales son totalmente distintas a las del hueso trabecular o esponjoso. El tejido óseo cortical se sitúa en la parte exterior encapsulando al hueso trabecular, cuyo módulo elástico se encuentra típicamente entre 0.010 y 2 *GPa* [49]. A toda esta complejidad, se debe añadir la presencia de un ambiente fisiológico altamente agresivo.

### 1.3 EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES METÁLICOS EN EL CAMPO DE LAS APLICACIONES MÉDICAS

La elección de los metales y de las aleaciones metálicas esta justificada en aquellas aplicaciones en las que tiene lugar una transferencia de carga de manera continuada o cíclica, ya que estos materiales combinan una elevada resistencia mecánica y tenacidad a fractura [50-52], propiedades que los polímeros o cerámicos son incapaces de ofrecer. Las aplicaciones más usuales donde podemos encontrar el uso de materiales metálicos son en los implantes articulados, como son las prótesis de cadera, rodilla y hombro, o en elementos de fijación tisular como son las placas de osteosíntesis, tornillos, clavos intramedulares, etc (*Fig. 1.4*).

La principal razón que motiva el desarrollo de nuevos *biomateriales* metálicos para su uso como implantes óseos es el aumento de la esperanza de vida de la población, de ahí la necesidad de generar nuevos materiales que sean capaces de cumplir sus especificaciones de diseño durante mas años, ahorrando de este modo costes por nuevas intervenciones quirúrgicas cuyo propósito es la de retirada y colocación de un nuevo implante.

En la actualidad, se trabaja en como aumentar la *bioactividad* y *biocompatibilidad* con el propósito de aumentar la vida útil de estos implantes. Para ello se ha puesto un gran énfasis en el estudio de las interacciones entre la superficie del implante y el medio fisiológico circundante, el cual puede ser extremadamente agresivo con las superficies metálicas. Los parámetros superficiales que han demostrado jugar un papel importante en los estudios de *biocompatibilidad* “*in vitro*” e “*in vivo*” son de tipo geométricos, químicos y eléctricos. Quizás las interacciones más



importantes y menos conocidas sean las propiedades eléctricas y químicas, las cuales están relacionadas con las propiedades de la capa oxidada, que posee morfologías y estructura cristalógraficas propias y distintas a las del material masivo.



**Figura 1.4.** Prótesis de rodilla de acero inoxidable con plato tibial de polietileno de ultra alto peso molecular. El desarrollo del par metal-polímero se ha realizado para disminuir la fricción y el desgaste a lo largo de su vida útil.

Los materiales metálicos comúnmente empleados en el campo de las aplicaciones biomédicas son el acero inoxidable, las aleaciones de base cobalto y el titanio. Cada material posee ventajas y desventajas fruto de sus diferencias en el procesado y en la naturaleza química de los componentes de la capa de pasivado.

### 1.3.1 Aleaciones base cobalto

Las aleaciones de cobalto tienen un elevado contenido en cromo, el cual permite la formación de una capa de pasivado compuesta por  $Cr_2O_3$  y que confiere a la aleación una elevada resistencia a la corrosión. Dos son las aleaciones comúnmente empleadas en la fabricación de implantes de cadera y rodilla. Las aleaciones coladas a la cera perdida, del tipo  $CoCrMo$ , conocidas como Vitallium, poseen propiedades mecánicas inferiores al resto de las aleaciones  $Co-Cr$ . Sin embargo, es muy empleada por su bajo coste y sobre todo por la facilidad a la hora de producir geometrías complejas. El molibdeno es añadido para refinar la microestructura, produciendo de este modo un aumento en la resistencia mecánica. El segundo grupo de aleaciones mayoritariamente empleada son las aleaciones forjadas a las cuales se les ha añadido wolframio y una gran cantidad de níquel con el propósito de mejorar la maquinabilidad y procesabilidad. Poseen elevados valores de resistencia a la fluencia y a la tensión cuando han sido trabajadas en frío.

El mayor contenido de elementos aleantes ( $Ni$ ,  $Fe$  o  $Mn$ ) permite estabilizar la fase  $FCC$ , reduciendo el contenido en  $Cr$  en las aleaciones forjadas (19-21 % masa). Si adicionalmente sometemos esta aleación a procesos de deformación, se produce una transformación de fase desde la cúbica centrada en caras ( $FCC$ ) a la hexagonal compacta ( $HCP$ ), lo que provoca un aumento de las propiedades mecánicas.

### 1.3.2 Ti y aleaciones base titanio

El titanio comercialmente puro ( $cp$ ) posee estructura hexagonal compacta ( $HCP$ ) y se presenta en 4 tipos o grados normalizados para su uso

en implantes quirúrgicos. Las diferencias entre ellos estriban en la cantidad y el contenido de elementos intersticiales, los cuales controlan sus propiedades mecánicas. Cuanto mayor es el contenido de intersticiales mayor es el grado, siendo el grado 4 el que presenta una mayor concentración de impurezas y por tanto el que posee valores de resistencia mecánica superiores (tablas 1.2 y 1.3). Debido a la elevada afección que presenta el titanio por el oxígeno, el procesado a elevada temperatura ha de realizarse en atmósfera inerte o en vacío. El titanio presenta una excelente resistencia a la corrosión y está indicado en aplicaciones donde no es necesaria una elevada resistencia mecánica. Dependiendo de las condiciones de procesado, el tamaño de grano se encuentra en el rango de 10-150  $\mu\text{m}$  de diámetro.

<i>Elemento</i>	<i>Grado 1</i>	<i>Grado 2</i>	<i>Grado 3</i>	<i>Grado 4</i>
<b>Nitrógeno</b>	0.03	0.03	0.05	0.05
<b>Carbono</b>	0.10	0.10	0.10	0.10
<b>Hidrógeno</b>	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125
<b>Hierro</b>	0.20	0.30	0.30	0.50
<b>Oxígeno</b>	0.18	0.25	0.35	0.40
<b>Titanio</b>	Balance	Balance	Balance	Balance

**Tabla 1.2.** Composiciones químicas máximas de los diferentes grados de titanios.

La principal utilización del titanio puro se encuentra en los implantes dentales, ya que presenta una excelente capacidad de osteointegración, biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, cualidad que es

especialmente necesaria ya que la saliva es un fluido altamente corrosivo. Otras de las ventajas que presenta es su módulo elástico entorno a los 110 *GPa*, siendo este valor la mitad que el de los aceros inoxidable o las aleaciones de cobalto. Este menor valor del módulo de Young, más próximo al del hueso natural ( $\approx 20$  *GPa*), permite una mejor transferencia de cargas y esfuerzos entre el metal y el tejido óseo circundante.

<i>Grado</i>	<i>Resistencia Max. (MPa)</i>	<i>Límite elástico 0.2% (MPa)</i>	<i>Alargamiento (%)</i>	<i>Reducción área (%)</i>
<b>1</b>	240	170	24	30
<b>2</b>	345	275	20	30
<b>3</b>	450	380	18	30
<b>4</b>	550	483	15	25

**Tabla 1.3.** Propiedades mecánicas de los distintos grados de titanios.

Las aleaciones de base titanio combinan en distinta proporción las fases  $\alpha$  y  $\beta$ , dependiendo de la concentración de elementos aleantes que estabilizan la presencia de una u otra fase. Así por ejemplo, elementos tales como el *O*, *Al*, *N* y el *C* estabilizan la fase  $\alpha$ ; en cambio el *V*, *Nb*, *Mo* y el *Ta* por debajo de la temperatura de transformación, estabilizan la fase  $\beta$ . Dependiendo de la microestructura, las aleaciones comerciales de titanio son clasificadas en tres grupos:  $\alpha$ ,  $\alpha + \beta$  y  $\beta$ . Las aleaciones tipo  $\alpha + \beta$  normalmente empleadas tienen una fracción en volumen de la fase  $\beta$  comprendida entre el 5 y el 40 %.

Dentro de las aleaciones base titanio, la más empleada es la *Ti6Al4V*. Aunque presenta una resistencia a la corrosión y *biocompatibilidad* menor que el titanio puro, presenta unas propiedades mecánicas superiores. Su principal limitación se refiere al mal comportamiento en desgaste, pudiendo deteriorarse incluso con el rozamiento ocasionado en el contacto con tejidos blandos. Por lo tanto, este material no está aconsejado para su uso en superficies articulares, las cuales están sometidas a constantes procesos de abrasión y desgaste.

La presencia de vanadio en la aleación la hace bifásica ( $\alpha + \beta$ ) y facilita el conformado por deformación plástica. Sin embargo, elementos como el vanadio, níquel o cobalto son en general tóxicos y en muchas ocasiones producen reacciones alérgicas. Este es uno de los motivos por el cual el vanadio de esta aleación está siendo sustituido por otros elementos estabilizadores de la fase  $\beta$ , tales como el *Nb* o el *Fe*, obteniéndose las aleaciones: *T6Al7Nb* y *T5Al2.5Fe*, las cuales poseen una estructura similar al *Ti6Al4V*.

### 1.3.3 El Tantalio

Este es sin duda el metal que presenta mayor *biocompatibilidad* y *bioactividad* [53] junto con una excelente resistencia a la corrosión [54]. Sin embargo, dos limitaciones impiden un mayor uso de este material. La primera de ellas es su elevada densidad ( $16,6 \text{ g/cm}^3$ ) y la segunda son sus bajas propiedades mecánicas. Por estos motivos la aplicabilidad de este material se ha centrado mayoritariamente en forma de recubrimientos con mayor o menor grado de porosidad.

#### 1.3.4 El acero inoxidable

Los aceros inoxidables para implantes pertenecen a la familia de aleaciones cromo-níquel-molibdeno. Dos son los tipos de aceros inoxidables empleados en implantes, el AISI 316 LVM y el SAF 2507. Ambos poseen un contenido en carbono menor al 0.03 (% masa) con el propósito de evitar la precipitación de los carburos de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) y mejorar la resistencia a la corrosión. En la tabla 1.4 se recoge la composición química de ambas aleaciones. Estos aceros requieren de una ruta especial de procesado. En concreto, es necesario realizar la fundición y mezcla de elementos de aleación en vacío. Con esta ruta, se consigue reducir el contenido en carbono desde 0.08 hasta el 0.03 (% masa), incrementando la resistencia a la corrosión por picaduras y el descenso cuantitativo de inclusiones e impurezas no metálicas. Los aceros austeníticos inoxidables se caracterizan por ser relativamente baratos, fáciles de mecanizar y sus propiedades mecánicas pueden ser ampliamente variadas pudiendo optimizar la resistencia y ductilidad fácilmente. Sin embargo, tan solo el 1 % de la producción actual de este tipo de aceros es empleado en aplicaciones biomédicas. El acero 316 LVM es muy utilizado en la fabricación de tornillos, placas de osteosíntesis, clavos intramedulares, varillas y elementos de fijación temporales, y fabricación de instrumental quirúrgico. Su uso en la confección de prótesis de gran envergadura, como son las de cadera, rodilla u hombro ha sido poco a poco desplazado por el *Ti* y sus aleaciones.

Dos son los principales motivos por los que su uso, sobre todo en Europa y Estados Unidos, es cada vez menor. La primera de ellas es la encapsulación de las prótesis a través un grueso tejido fibroso, de unas 200  $\mu\text{m}$ , impidiendo la unión directa entre el tejido óseo circundante y la

superficie metálica. La segunda de las causas es consecuencia de la liberación de sustancias biológicamente activas (iones metálicos) o bien de micropartículas que son arrancadas en los procesos de desgaste [55-58]. Aunque las micropartículas provengan de materiales que en principio no son tóxicos, pueden llegar a disparar una respuesta inflamatoria debido a su tamaño. Estas partículas causan una irritación de las células fagocíticas y las activan, iniciando así la producción de factores inflamatorios, lo que conlleva finalmente a una inflamación crónica, fibrosis, y osteólisis. Estas partículas de desgaste pueden llegar a impedir la formación de una interface entre la prótesis y el tejido óseo circundante, lo que induce la pérdida de la prótesis. En el caso particular del acero *316 LVM*, la liberación del *Ni* puede llegar a crear fuertes reacciones alérgicas [59].

	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>P</i>	<i>N</i>	<i>Mn</i>	<i>S</i>	<i>C</i>	<i>Fe</i>
<b><i>SAF</i></b>	24-	6-8	3-5	0.80	0.50	0.035	0.24-	1.20	0.02	0.03	Bal.
<b><i>2507</i></b>	26			Max	Max	Max	0.32	Max	Max	Max	
<b><i>316</i></b>	16-	10-	2-	1.00	----	0.045	----	2.00	0.03	0.03	Bal.
<b><i>LVM</i></b>	18	15	2.5	Max		Max		Max	Max	Max	

**Tabla 1.4.** Composición química en masa correspondiente a las aleaciones: *SAF 2507* y *316 LVM*.

## 1.4 EVOLUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EN EL CAMPO DE LAS APLICACIONES MÉDICAS

Teniendo en cuenta que la reacción biológica esta principalmente condicionada por las características de la superficie, una estrategia muy extendida es la de modificar o recubrir las superficies de los *biomateriales* metálicos intentando así beneficiarse de las buenas características mecánicas del sustrato.

Las modificaciones superficiales pueden ser agrupadas en tres categorías dependiendo de si la variación superficial tiene por objeto modificar propiedades topográficas, químicas y físicas. Algunas de las *modificaciones topográficas* más simples de realizar son el control y distribución de poros y la rugosidad superficial, ya que las variaciones topográficas, a escala micrométrica y nanométrica, tienen efectos relevantes en el comportamiento celular, particularmente la adhesión celular, la proliferación, diferenciación, morfología y orientación espacial, así como la organización del tejido, e incluso la selección celular [60-66]. Como *modificaciones químicas* más destacables, aquellas que permitan la liberación de especies químicas de manera controlada, como puedan ser medicamentos, y la absorción de biomoléculas, como puedan ser proteínas. De este modo se consigue una superficie activa que interactúe fuertemente con el tejido circundante. Un ejemplo característico es el desarrollo de “stents” con recubrimientos que liberen medicamentos de manera controlada [67-69]. Por último, la *modificación de propiedades físicas superficiales* van encaminadas a la modificación de propiedades micro-mecánicas y viscoelásticas de la superficie con el propósito de aumentar el



tiempo de vida de los implantes a través de mejoras en la resistencia al desgaste y en la distribución de los esfuerzos mecánicos [70].

Las modificaciones superficies orientadas a la formación de capas nanoestructuradas permiten controlar las propiedades mecánicas y topográficas de manera simultánea, siendo estas de gran importancia en el diseño de nuevos *biomateriales* ya que la respuesta biológica de los materiales está principalmente gobernada por su estructura y química superficial [71,72]. Procesados como la nitruración y la implantación iónica destacan por alterar la superficie a través de la modificación química superficial [73,76]. Sin embargo, la generación de capas delgadas a modo de recubrimientos de materiales masivos no solo permite modificar la química superficial del sustrato, sino que también permite la modificación de las propiedades mecánicas a través del control de la microestructura [77,78,47]. Cada una de estas propuestas de modificación superficial, tiene por objeto el desarrollo de biomateriales metálicos con superiores resistencias a la corrosión, fatiga y desgaste. Existe una gran variedad de métodos de modificación superficial, las cuales se recogen en la tabla 1.5.

El aumento del coste de producción de las prótesis e implantes realizados en *Ti* y *Ti6Al4V*, ha hecho resurgir la investigación en el campo de las modificaciones superficiales con el objetivo de generar nuevas superficies metálicas *bioactivas* sobre materiales de menor coste, como es el caso del *SS 316 LVM*. Sin embargo, la mayoría de las modificaciones superficiales realizadas en el *Ti* y en sus aleaciones, no son aplicables en el caso del *SS 316 LVM*. De ahí, la necesidad de desarrollar modificaciones superficiales específicas para este sustrato, aprovechando las ventajas que confiere el empleo de un material metálico que es capaz de soportar las

## *Prólogo*

---

cargas cíclicas y dinámicas, generadas durante la actividad cotidiana de un individuo. Estos mismos requisitos han de ser exigidos a la modificación superficial realizada, ya que estas superficies deben de poseer elevadas resistencias a fatiga, impacto y a desgaste para garantizar que el implante posea una larga vida útil.

<b>Método</b>	<b>Capa modificada</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Técnica</b>
<b>Mecánicos</b>	Modificación de la topografía a escalas micrométricas	Diferentes rugosidades	Polido, Arenado, Desbaste
<b>Litográficos</b>	Modificación de la topografía a escalas micro y nanométrica	Diferentes rugosidades y patrones	Fotolitografía, Láser, haz de electrones, capas coloidales
<b>Químicos</b>	Alteración de la superficie químicamente	“	Inmersiones en ácidos, peróxidos
	Depósito de películas delgadas por Sol-Gel	Propiedades físico-químicas diferentes	Sol-Gel
	Depósito de películas delgadas por evaporación térmica	Propiedades físico-químicas diferentes	CVD, PECVD
	Adsorción y autoensamblado de biomoléculas	“	Métodos bioquímicos SAM's, LB
<b>Físicos</b>	Depósito de películas delgadas e forma de spray	Películas porosas	Spray térmico, flama, sónico
	Depósito de películas delgadas por evaporación física	Películas densas, auras y resistentes al desgaste y corrosión	Sputtering, Arco catódico, Evaporación, haz de iones
	Modificación de las capas superficiales	Implantación iónica	Nitruración, iones de Ca, P, Na, etc.
	Funcionalización	Grupos amino, hidroxilos, carboxilos o epóxidos	Descargas gaseosas

**Tabla 1.5.** Métodos de modificación superficial clasificados de acuerdo al proceso: mecánico, litográfico, químico o físico. Así como el efecto que causa dicha modificación en las propiedades superficiales.

## 1.5 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Hench, L. L., “Bioceramics: From Concept to Clinic”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1487-1510, (1991).
- <sup>2</sup> Hench, L. L. y Jones, J.R., “Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering”, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge, England, (2005).
- <sup>3</sup> “National Materials Advisory Board Newsletter”, en “National Research Council”, (1997).
- <sup>4</sup> Hubbell JA, *Curr. Opin. Biotech.* 1999;10:123-129
- <sup>5</sup> Healy KE, REzania A, Stile RA, *Ann NY. Acad. Sci.* 1999;875:24-35.
- <sup>6</sup> Raghunath J, Rollo J, Sales KM, Butler PE, Seifalian AM. *Biotechnol. Appl. Bioc.* 2007;46:73-84.
- <sup>7</sup> Williams D. *Med. Device Technol.* 1995;6:6-8.
- <sup>8</sup> Popat KC, Daniels RH, Dubrow RS, Hardev V, Desai TA. *J. Orthop. Res.* 2006;24:619-627.
- <sup>9</sup> Morimoto N, Watanabe A, Iwasaki Y, Akiyoshi K, Ishihara K. *Biomaterials.* 2004;25:5353-5361.
- <sup>10</sup> Ratner B.D, Johnston AB, Lenk TJ. *J. Biomed. Mater Res.* 1987;21:59-89
- <sup>11</sup> Braun M, Krause C, Stahl J, Baumer W, Niedorf F, Lenarz T, Bach FW, Kietzmann M. *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharma.* 2008;377:75-75
- <sup>12</sup> Witte F, Ulrich H, Rudert M, Willbold E. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2007;81A:748-756.
- <sup>13</sup> Witte F, feyerabend F, Maier P, Fischer J, Stormer M, Blawert C, Dietzel W, Hort N. *Biomaterials* 2007;28:2163-2174.
- <sup>14</sup> Yuen CK, Hort N, Ip WY. *Tissue Eng. A.* 2008;14:813-813.
- <sup>15</sup> Zhang EL, Yin DS, Xu LP, Yang L, Yang K. *Mater. Sci. Eng. C-Bio. Supramol. Syst.* 2009;29:987-993.
- <sup>16</sup> Ball MD, Prendergast U, O’connell C, Sherlock R., *Exp Mol. Pathol.* 2007;82:130-134.

- <sup>17</sup> Zreiqat H, Valenzuela SM, Nissan BB, Roest R, Knabe C, Radlanski RJ, Renz H, Evans PJ. *Biomaterials*. 2005;26:7579-7586.
- <sup>18</sup> Takamori ER, Cruz R, Goncalvez F, Zanetti RV, Zanetti A, Granjeiro JM. *Artif. Organs*. 2008;32:305-309.
- <sup>19</sup> Hilbig H, Wiener T, Armbruster FP, Bekele A, Kirsten M, Graf HL. *Med. Sci. Monit*. 2005;11:BR111-115.
- <sup>20</sup> Soumetz FC, Pastorino L, Ruggiero C. *J. Biomed. Mater. Res. B-Appl. Biomater*. 2008;84:249-255.
- <sup>21</sup> Vasita R, Shanmugam IK, Katt DS. *Curr. Top. Med. Chem*. 2008;8:341-353.
- <sup>22</sup> Chandra J, Patel JD, Li J, Zhou G, Mukherjee PK, McCormick TS, Anderson JM, Ghannoum MA. *Appl. Environ. Microbiol*. 2005;71:8795-8801.
- <sup>23</sup> Variola F, Vetrone F, Richert L, Jedrzejowski P, Yi JH, Zalzal S, Clair S, Sarkissian A. *Small*. 2009;5:996-1006.
- <sup>24</sup> Anderson Jm, Rodriguez A, Chang DT. *Semin. Immunol*. 2008;20:86-100.
- <sup>25</sup> Peters K, Unger RE, Stumpf S, Schafer J, Tsaryk R, Hoffmann B, Eisenbarth E, Breme J, Ziegler G, Kirkpatrick CJ. *J. Mater. Sci. Mater. Med*. 2008;19:1637-1644.
- <sup>26</sup> Matsuzaka K, Walboomers XF, Yoshinari M, Inoue T, Jansen JA. *Biomaterials*. 2003;24:2711-2719.
- <sup>27</sup> Klement P, Du YJ, Berry L, Andrew M, chan AK. *Biomaterials*. 2002;23:527-535.
- <sup>28</sup> Hallab NJ, Bundy KJ, O'Connor K, Clark R, Moses RL. *J. Long. Term. Eff. Med. Implants*. 1995;5:209-231.
- <sup>29</sup> Curtis AS. *Eur. Cell. Mater*. 2001;1:59-65.

- <sup>30</sup> Van Blitterswijk CA, Bakker D, Hesselting SC, Koerten HK. *Biomaterials*. 1991;12:187-193.
- <sup>31</sup> Zheng ZH, Zhang L, Kong LJ, Wang AJ, Gong YD, Zhang XF. *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2009;89:453-465.
- <sup>32</sup> Meffert RM. *Curr Opin. Periodontol*. 1997;4:104-108.
- <sup>33</sup> McFarland CD, Thomas CH, DeFilippis C, Steele JG, Healy KE.- *J. Biomed. Mater. Res*. 2000;49:200-210.
- <sup>34</sup> Tsukagoshi T, Kondo Y, Yoshino N. *Colloids Surface B: Biointerfaces*. 2007;54:82-87.
- <sup>35</sup> Gray JJ. *Curr. Opin. Struct. Biol*. 2004;14:110-115.
- <sup>36</sup> B. Kasemo, J Gold. *Adv. Dent. Res*. 1999; 13: 8-20.
- <sup>37</sup> Burg KJ, Porter S, Kellam JF. *Biomaterials*. 2000;21:2347-2359.
- <sup>38</sup> Virtanen S. *Corrosion Rev*. 2008;26:147-171.
- <sup>39</sup> Kasemo B. *J. Prosthet. Dent*. 1983;49:832-837.
- <sup>40</sup> Fini M, Giardino R, Borsari V, Torricelli P, Rimondini L, Giavaresi G, Nicoli Alsdini N. *Int. J. Artif. Organs*. 2003;26:520-528.
- <sup>41</sup> Lee TM, Tsai RS, Chang E, Yang CY, Yang MR. *J. Mater. Sci. Mater. Med*. 2002;13:341-350.
- <sup>42</sup> Santavirta S, Gristina A, Konttinen YT. *Acta Orthop. Scand*. 1992;63:225-232.
- <sup>43</sup> Chai C, Leong KW. *Mol. Ther*. 2007; 15:467-480.
- <sup>44</sup> Leonova EV, Pennington KE, Krebsbach PH, Kohn DH. *J. Biomed. Mater. Res*. 2006;79:263-270.
- <sup>45</sup> Larsson C, Emanuelsson L, Thomsen P, Ericson LE, Aronsson BO, Kasemo B, Lausmaa J. *J. Mater. Sci. Mater. Med*. 1997;8:721-729.
- <sup>46</sup> Currey, J., "Cortical Bone", en "Handbook of Biomaterials Properties", Eds. Black, J. y Hastings, G., Chapman and Hall, London, p. 7, (1998).

- <sup>47</sup> P. Yang, N. Huang, Y. X. Leng, J. Y. Chen, H. Sun, J. Wang, F. Chen, P. K. Chu. *Surf. Coat. Tech.* 2002; 156: 284-288.
- <sup>48</sup> Lawrence, K. J., “Mechanics of Hard Tissue”, en “The Biomedical Engineering Handbook”, Ed. Bronzino, J. D., CRC Press-IEEE Press, Boca Raton, p. 273, (1995).
- <sup>49</sup> Keaveney, T. M., “Cancelous Bone”, en “Handbook of Biomaterials Properties”, Eds. Black, J. y Hastings, G., Chapman and Hall, London, p. 15, (1998).
- <sup>50</sup> Davis J.R. *Handbook of Materials for Medical Devices*. J. R. Davis (ed), ASM International, Materials Park, USA, 2003.
- <sup>51</sup> Breme J and Biehl V. *Handbook of Biomaterials Propierties, Part II*, Black J and Hastings G (eds), Chapman & Hall, London, UK, 1998; 135-213.
- <sup>52</sup> Ratner B.D, Hoffman A. L, Schoen F.J and Lemons J.E (eds). *Biomaterials Science. An indrouction to Materials in Medicine*, Elsevier Academic Press, San Diego, CA, 2004.
- <sup>53</sup> Matsuno H, Yokoyama A, Watari F, Uo M, Kawasaki T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafmium, niobium, tantalum and rhenium, *Biomaterials*. 2001;22:1252-1262.
- <sup>54</sup> Zitter H, Plenk H. The electrochemical behaviour of Metallica implant materials as an indicador of their biocompatibility. *J. Biomed. Mater. Res.* 1987;21:881-896.
- <sup>55</sup> Beech IB, Sunner JA, Arciola CR, Cristiani P. *Int. J. Artif. Organs.* 2006;29:443-452.
- <sup>56</sup> Virtanen S. *Corrosion Rev.* 2008;26:147-171.

- <sup>57</sup> Doorn PF, Campbell PA, Amstutz HC. Clin Ortho. Relat. Res. 1996;329:S206-S216.
- <sup>58</sup> Jacobs JJ, Hallab NJ, Urban RM, Wimmer MA. J. Bone Joint. Surg. Am. 2006;88A:99-102.
- <sup>59</sup> Luciane Macedo de Menezes and Cátia Cardoso Abdo Quintao. Seminars in Orthodontics. 2010; 16: 282-292.
- <sup>60</sup> N. D. Gallant, J. L. Charest, W. P. King, A. J. Garcia. J. Nanosci. Nanotechnol. 2007; 7: 803-807.
- <sup>61</sup> M. Jager, C. Zilkens, K. Zanger, R. Krauspe. J. Biomed. Biotechnol. 2007; 2007: 69036.
- <sup>62</sup> A. S. Andersson, F. Backhed, A. Von Euler, A. Richter-Dahlfors, D. Sutherland, B. Kasemo-. Biomaterials 2003; 24: 3427-3436.
- <sup>63</sup> M. Bigerelle, K. Anselme, B. Noel, I. Ruderman, P. Hardouin, A. Iost. Biomaterials. 2002; 23: 1563-1577.
- <sup>64</sup> G. Zhao, A. L. Raines, M. Wieland, Z. Schwartz, B. D. Boyan. Biomaterials. 2007; 28: 2821-2829.
- <sup>65</sup> J. Y. Lim, A. D. Dreiss, Z. Zhou, J. C. Hansen, C. A. Siedlecki, R. W. Hengstebeck, J. Cheng, N. Winograd, H. J. Donahue. Biomaterials. 2007; 28: 1787-1797.
- <sup>66</sup> A. Kurella, N. B. Dahotre. J. Biomater. Appl. 2005; 20: 5-50.
- <sup>67</sup> L. L. Lao, S. S. Venkatraman. J. Control. Rel. 2008; 130: 9-14.
- <sup>68</sup> Y. P. Kathuria, Int. J. Cardiol. 2007; 119: 380-383.
- <sup>69</sup> J. J. Wykrzykowska, Y. Onuma, P. W. Serruys. Expert Opin. Drug Deliv. 2009; 6: 113-126.
- <sup>70</sup> M. T. Raimondi, R. Pietrabissa. Biomaterials. 2000; 21: 907-913.
- <sup>71</sup> P. K. Chu, IEEE T. Plasma Sci. 2007; 35: 181-187.
- <sup>72</sup> P. K. Chu, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B. 2006; 242: 1-7.



- <sup>73</sup> X. M. Liu, L. Wu, Y. L. Chan, P. K. Chu, C. Y. Chung, C. L. Chu, K. W. K. Yeung, W. W. Lu, K. M. C. Cheung, K. D. K. Luk. *J. Biomed. Mater. Res. A.* 2007; 82: 469-478.
- <sup>74</sup> S.N. Nayab, F. H. Jones, I. Olsen. *Biomaterials.* 2007; 28: 38-44.
- <sup>75</sup> P. K. Chu. *J. Vac. Sci. Tech. B.* 2004; 22: 289-296.
- <sup>76</sup> R. Muller, J. Abke, E. Schnell, F. Macionczyk, U. Gbureck, R. Mehrl, Z. Ruszczak, R. Kujat, C. Englert, M. Nerlich, P. Angele. *Biomaterials.* 2005; 26: 6962-6972.
- <sup>77</sup> D. V. Shtansky, N. A. Gloushankova, I.A. Bashkova, M. A. Kharitonova, T. G. Moizhess, A. N. Sheveiko, P. V. Kiryukhantsev-Korneev, A. Osaka, B. N. Mavrin, E. A. Levashov. *Surf. Coat. Tech.* 2008; 202: 3615-3624.
- <sup>78</sup> B. D. Ratner. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1992; 4: 3-11.

*Prólogo*

---

## 2.0

### *Introducción*

---

#### 2.1 CARACTERÍSTICAS METALÚRGICAS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ACERO INOXIDABLE 316

La microestructura del acero 316 LVM esta constituida por la fase austenita cuya estructura cristalina se corresponde con una red cúbica centrada en las caras (FCC), también conocida como fase  $\gamma$ . El elevado contenido en Ni sirve para estabilizar la austenita, evitando de este modo la aparición de la ferrita, conocida como fase  $\alpha$ , la cual es cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y cuya presencia no es deseable desde el punto de vista de resistencia a corrosión. El elevado contenido en Cr (~ 18 % masa) y la presencia de Mo (~ 2 % masa) hace que tenga una elevada estabilidad química contra diferentes forma de corrosión.

A pesar de que el *Cr* provee la calidad de “inoxidable”, también estabiliza la fase ferrítica, más débil que la fase austenítica. El *Mo* aumenta de manera adicional la protección contra la corrosión por picaduras, y el *Si* junto con el *Mn* estabilizan la fase ferrítica. Este acero se caracteriza también por su elevada capacidad de endurecimiento por trabajo en frío y por un comportamiento paramagnético. Las propiedades mecánicas de este acero se recogen en la tabla 2.1.

<i>Tipo</i>	<i>Condición</i>	<i>Módulo de Young (GPa)</i>	<i>Tensión de rotura (MPa)</i>	<i>Límite elástico (MPa)</i>	<i>Alargamiento (%)</i>
<b>316</b>	Recocido	190	515	205	40
	Terminado en frío	190	620	310	35
	Trabajado en frío	190	860	690	12
<b>316L</b>	Recocido	190	505	195	40
	Terminado en frío	190	605	295	34
	Trabajado en frío	190	860	690	12

**Tabla 2.1.** Propiedades mecánicas del acero austenítico inoxidable 316 y 316 L.

Una debilidad manifestada por parte del acero frente al *Ti* y al *Ti6Al4V*, es su mayor susceptibilidad a la corrosión bajo tensión [1-3], que resulta de la combinación de las tensiones aplicadas y la corrosión ambiental, que conducen al fallo mecánico del material aun cuando el medio no es suficientemente agresivo. El comienzo de la rotura ocurre a valores bajos de tensión, situación frecuente en implantes con tensiones residuales de tracción.

Por lo tanto, una hipotética modificación superficial realizada sobre el acero *316 LVM*, no solo ha de ser *biocompatible*, *bioadherente*, *bioactiva* y/o *biofuncional*, también a de ser resistente a la corrosión en el ambiente fisiológico [4]. No obstante, de estas exigencias la *biocompatibilidad* y sobre todo de *bioactividad*, sin duda son las condiciones fundamentales que debe cumplir cualquier modificación superficial realizada.

## 2.2 MODIFICACIÓN QUÍMICA SUPERFICIAL DEL SS 316 LVM: DE “BIOTOLERANTE” A “BIOACTIVO”

El carácter *biotolerante* del SS 316 LVM ha sido descrita en apartados anteriores como la capacidad que tienen algunos *biomateriales* de no inducir una reacción apreciablemente adversa en el tejido circundante, quedando finalmente encapsulado por una capa gruesa de tejido fibroso (fibrosis). La formación de este tejido impide la unión directa entre el metal y el hueso, lográndose una unión exclusivamente mecánica [5]. En cambio los materiales *bioactivos* sí que desarrollan una unión directa con el hueso propiciando “*fijaciones bioactivas*” [5]. Por ejemplo, las capas de hidroxicarbonato de apatita (*HCA*) promueven el enlace con el tejido óseo y favorecen la adhesión de diferentes tipos de células, incluyendo osteoblastos y osteoclastos [6]. La extensión en la reacción de formación de esta capa depende del nivel de reactividad de la superficie con el medio. La unión de la capa de *HCA* con la superficie del metal es de naturaleza química y estructuralmente es equivalente a la fase mineral del hueso. En muchos casos, la resistencia interfacial es equivalente o mayor que la resistencia intrínseca del material implantado o del tejido receptor. Esta buena resistencia mecánica correspondiente a la interfaz tejido-implante se debe a la ausencia del tejido fibroso intermedio, reemplazado por hueso reparado y enlazado directamente al implante. La transferencia de carga a través de la interfaz se realiza en forma de gradiente de tensiones, de manera similar a lo que ocurre en la interfaz fisiológica original.

### 2.2.1 Recubrimientos de HA sobre el SS 316 LVM

Existen distintas técnicas para la realización de recubrimientos de *HA* como la electrofóresis, el sol-gel, técnicas electroquímicas, biomiméticas y de recubrimiento por deposición física en fase vapor (*PVD*). Sin embargo, la técnica más utilizada es la de proyección por plasma [7,8], la cual consiste en emplear un plasma ó gas ionizado como vehículo para depositar las partículas de *HA* sobre el sustrato a recubrir. Las variables involucradas en la proyección por plasma son numerosas, tales como el tipo de gases, los dispositivos eléctricos, la separación entre la boquilla y el sustrato, la naturaleza química de las partículas y su estabilidad térmica, su morfología, tamaño medio de partícula y distribución de tamaño, entre otras [9]. Concretamente, debido a las altas temperaturas y a los cortos tiempos de duración del procesado, el comportamiento del polvo de *HA* es generalmente diferente al esperado. Así, los análisis de difracción de rayos X han mostrado que los recubrimientos de *HA* difieren en cristalinidad (*HA* de baja cristalinidad y otros fosfatos tanto amorfos como cristalinos) y composición (no homogénea, con mayor contenido en fosfato amorfo cerca del sustrato) con respecto al polvo *HA* de partida [10,11]. Teniendo en cuenta que cada fase de fosfato de calcio tiene diferente solubilidad en solución acuosa, la presencia de estas fases compromete la estabilidad de los implantes recubiertos con *HA*, especialmente a medio y largo plazo, como se ha observado en algunas investigaciones [12].

Al igual que los recubrimientos de *HA*, los vidrios *bioactivos* tienen un patrón de osteointegración directa. Sin embargo, el mecanismo de enlace entre el hueso y los biovidrios es completamente diferente al de los recubrimientos de *HA* [13]. El crecimiento de hueso sobre superficies

metálicas recubiertas con *HA* se realiza en forma de cristales epitaxiales, los cuales forman una capa muy delgada entre el hueso adyacente y el implante, mientras que en el caso del vidrio *bioactivo*, la interfaz de unión tiene un espesor considerablemente mayor y por tanto, el crecimiento del hueso en esa zona se desarrolla en forma de aglomerados de cristales. La consecuencia a esta mayor o menor interfaz, es la existencia de un elevado gradiente en el módulo de elasticidad entre la capa de *HA* y el hueso natural que, a la luz de la ley de Wolf [14], se traduce en una mayor o menor remodelación del hueso adyacente.

### 2.2.2 Recubrimientos de vidrio bioactivo sobre el SS 316 LVM

La característica común entre los vidrios *bioactivos* y la *HA*, es la modificación cinética superficial que ocurre una vez se implantan, formando una capa de *HA* carbonatada, biológicamente activa, que promueve el enlace interfacial con el hueso. Sin embargo, un aspecto que diferencia a los vidrios *bioactivos* es la posibilidad de controlar el rango de propiedades químicas y, en consecuencia, la cinética de enlace con el hueso. Esto ha permitido que las composiciones de vidrios *bioactivos* más reactivas, desarrollen un enlace estable con el tejido blando similar al observado en el hueso [15]. Sin embargo, estos vidrios en forma masiva son frágiles, al igual que la hidroxiapatita. Por lo tanto, la utilización de vidrios *bioactivos*, frágiles y con bajas resistencias, está supeditada únicamente en forma de recubrimientos sobre un substrato resistente que permita su aplicación en condiciones de carga.

La generación de esta clase de recubrimientos tienen ventajas añadidas, como son: la protección del metal contra la corrosión en el medio



fisiológico, la protección del tejido receptor de posibles productos de corrosión que puedan generar efectos sistémicos, la mejor fijación de los implantes y, por tanto, la mejor distribución de tensiones en la interface implante-hueso.

Metodologías como la proyección por llama, proyección por plasma y la inmersión rápida en vidrio fundido presentan problemas asociados a las tensiones residuales generadas, como consecuencia de los diferentes coeficientes de expansión térmica del vidrio y el sustrato. Además, la alta reactividad entre ambos materiales genera burbujas y, en algunos casos, fases muy frágiles en la interfaz [16,17]. El resultado en muchos casos es la obtención de recubrimientos altamente fisurados y poco adherentes. Incluso los primeros intentos de Hench y col. [18] por obtener recubrimientos de vidrios *bioactivos* por esmaltado no tuvieron éxito, debido a la presencia de iones en la capa en contacto con el sustrato metálico (*ground coat*), y su difusión hacia la capa externa eliminando la *bioactividad* del recubrimiento. Basándose en la composición química del Bioglass® desarrollado por Hench, el grupo del Dr. Tomsia en el Lawrence Berkeley National Laboratory [16,17] desarrolló una metodología de esmaltado que permite obtener recubrimientos de vidrio, *bioactivos* y *no-bioactivos*, con diferentes composiciones y niveles de integridad estructural. La composición química de los vidrios y las condiciones de calcinación fueron ajustadas con el propósito de mejorar la compatibilidad física entre el recubrimiento y el sustrato, controlando además el efecto nocivo de las reacciones interfaciales. En lo que respecta a las modificaciones en composición química, estas fueron realizadas inicialmente con el propósito de ajustar el coeficiente de expansión térmica del vidrio con el del sustrato, afectando

mínimamente las demás propiedades de importancia como la *bioactividad*, la densificación y la cristalización.

Estas dos formas de realizar una modificación superficial del acero *316 LVM*, a través de recubrimientos, ha demostrado ser una forma efectiva de generar una superficie *bioactiva* sobre un sustrato *biotolerante*. La combinación de ambos materiales proporciona una unión directa del implante con el tejido óseo, así como las propiedades mecánicas necesarias para soportar cargas dinámicas generadas durante el movimiento de una persona en su vida cotidiana. Sin embargo, ¿cuál es la razón de que superficies con composiciones químicas tan distintas como los vidrios o *HA* posean una excelente *bioactividad*?

### 2.3 PAPEL DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS SUPERFICIALES EN LA BIOACTIVIDAD

El distinto comportamiento de los materiales metálicos y los materiales *bioactivos* podría estar relacionado con las propiedades eléctricas superficiales ya que, la inmersión de un material en un electrolito acuoso, como es el caso de los fluidos fisiológicos, conduce a la formación de una doble capa eléctrica, descrita físicamente a través de su potencial zeta. Así pues, el comportamiento superficial de un material puede ser descrito a través de su punto isoléctrico (*p.i.e.*), o de forma equivalente, con el valor de *pH* para el cual su potencial zeta es igual a cero [19]. Para valores de *p.i.e* inferiores al valor del *pH* fisiológico (7.4), las superficies tienden a poseer una distribución de cargas negativas sobre ellas, modificando de este modo su entorno local.

Recientemente un estudio realizado con *HA* polarizada eléctricamente en sueros fisiológicos ha puesto de relieve como el número de cristales tipo apatita es superior en superficies cargadas negativamente [20], confirmando en parte como la mayor o menor *bioactividad* de una superficie puede estar descrita por las propiedades eléctricas superficiales.

En la tabla 2.2, se recogen los valores del punto isoelectrico determinados para una serie de óxidos en suspensión coloidal. Su interés radica en que en aplicaciones biomédicas podemos encontrarlos como materiales masivos, en forma de recubrimientos, o en las capas de pasivado de los *biomateriales* metálicos. A la vista de los valores de *p.i.e* y la *bioactividad* manifestada por estas superficies, se puede deducir que los materiales que obtengan una distribución de cargas negativas en su

superficie tras ser sumergidos en sueros fisiológicos, manifestaran una *bioactividad* mayor tanto en cuanto menor sea el p.i.e.

Los recubrimientos de *HA* han sido utilizados en Ti y sus aleaciones para mejorar la osteointegración [21]. En un estudio reciente [22] se ha podido comprobar como la incorporación de *Si* a la *HA* disminuye la carga neta superficial (de 5.5 a 3.8), dando lugar a una formación más rápida de apatita en ensayos *in vitro*.

<i>Punto isoelectrico</i>	
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8.5-9.5
Cromia (Cr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	7.2
Hematita (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	6.5-7
Rutilo (TiO <sub>2</sub> )	6.2-6.5
Hidroxiapatita	5.5
Sílice (SiO <sub>2</sub> )	2-3

**Tabla 2.2.** Valores de punto isoelectrico de óxidos y compuestos de interés en aplicaciones médicas.

Estas modificaciones superficiales han sido utilizadas con éxito en la mejora de la *bioactividad* del *Ti* y sus aleaciones, mediante recubrimientos tipo sol-gel [23] o mediante técnicas de plasma spray [24]. Sin embargo, en el caso de los aceros inoxidables la realización de modificaciones superficiales encaminadas en la modificación de la distribución eléctrica superficial, y mejorar de este modo la *biocompatibilidad* del substrato dotándole de una mayor *bioactividad*, son escasas. Los recubrimientos de

*HA* y *biovidrios*, realizados sobre el *SS 316 LVM*, han demostrado ser superficies capaces de generar uniones directas entre el tejido y la superficie. Sin embargo, las superficies de estos recubrimientos amorfos o cerámicos, desde el punto de vista mecánico, no satisfacen las exigencias ya que el denominador común es su elevada fragilidad. Una alternativa muy poco explotada, utilizando como sustrato el *SS 316 LVM*, es la realización de recubrimientos metálicos buscando, no solo modificar la *biocompatibilidad*, sino proporcionar superficies con prestaciones mecánicas superiores a los recubrimientos anteriormente descritos.

## 2.4 RECUBRIMIENTOS METÁLICOS RICOS EN SI MEDIANTE PROCESOS DE SILICONIZACIÓN EN CALIENTE

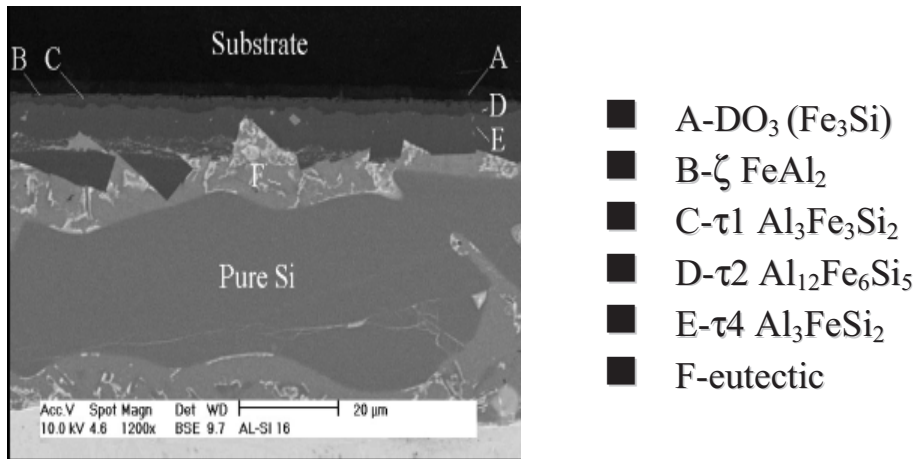
Anteriormente se ha señalado los problemas que puede presentar la liberación de iones metálicos por parte del *SS 316 LVM* y por el *Ti* y sus aleaciones, los cuales pueden ser tóxicos al disolverse en los fluidos fisiológicos como consecuencia de la corrosión [25,26]. Cada metal tiene su propia toxicidad intrínseca con las células, pero es la corrosión quien controla la concentración existente de estos iones. De este modo, la *biocompatibilidad* de las aleaciones metálicas esta determinada por la resistencia a la corrosión y la toxicidad de los iones liberados. Así pues, parece evidente que la forma de evitar la corrosión del *SS 316 LVM* es la de recubrirlo con una capa nanoestructura protectora y *biocompatible*, rica en *Si* para que la capa de pasivado esté en parte compuesta por sílice, la cual ha demostrado poseer el menor punto isoeléctrico. Así pues, la deposición de este recubrimiento rico en *Si* a priori, no solo aumentaría la *bioactividad* superficial por si mismo, sino que también permitiría la introducción de modificaciones superficiales específicas que permitiesen la funcionalización de la superficie a fin de elevar aun más la *bioactividad*.

La generación de recubrimientos sobre materiales metálicos a través de procesos de inmersión en aleaciones fundidas es una técnica de bajo coste que ha sido ampliamente utilizada en los procesos de galvanizados de aceros, ya que estos recubrimientos permiten aumentar la resistencia a la corrosión. Recientemente se han empleado baños de aleaciones fundidas de Al-Si para generar recubrimientos sobre aceros ferríticos con el objetivo de

minimizar las pérdidas energéticas en los procesos de imanación y desimanación bajo corriente alterna [27,28]. Tal como se observa en la figura 2.1, sobre el sustrato de acero ferrítico se forma una serie de estratos bien definidos y diferenciados, constituidos por compuestos intermetálicos bien adheridos tanto al sustrato metálico, como entre si.

A diferencia de los aceros ferríticos siliconizados, el *SS 316 LVM* tiene estructura *FCC* junto con alto contenido en *Ni* y *Cr*. Ambos factores podrían afectar a la estabilidad de las fases constituyentes del recubrimiento, a su morfología, así como a los espesores de los recubrimientos desarrollados a partir de la inmersión en las aleaciones *Al-12.6wt.%Si* y la *Al-25.5wt.%Si*.

Desde el punto de vista mecánico la superficie de estos recubrimientos también ha de cumplir una serie de exigencias mecánicas para su uso en aplicaciones médicas. Estas superficies han de ser duras, con bajos coeficientes de fricción para unas mayores tenacidades tanto a fractura como a desgaste, y además han de poseer un módulo elástico bajo para reducir el efecto del apantallamiento de carga o “*stress shielding*”. Este efecto aparece como consecuencia de la elevada disimilitud entre las propiedades elásticas del hueso cortical y cualquier material metálico, produciendo una ineficaz transferencia de cargas entre el metal y hueso, dando como resultado la osteólisis del tejido óseo en contacto con la prótesis metálica. Así pues, propiedades mecánicas como son el módulo elástico, límite elástico, dureza, tenacidad a fractura y a desgaste, etc. son propiedades que han de ser caracterizadas, sin embargo la medida de estas propiedades en el caso particular de recubrimientos no es trivial.



**Figura 2.1.** Imagen de las distintas capas de intermetálicos que constituyen el recubrimiento de un acero ferrítico tras un procesamiento por Hot-Dipping, correspondiente a los autores: T. Ros-Yañez and Y. Houbaert *Department of Metallurgy and Materials Science, Ghent University, B-9052 Zwijnaarde, Belgium.*



## 2.5 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS: CONSIDERACIONES PREVIAS

En las dos últimas décadas se han desarrollado distintas técnicas de indentación para la caracterización de las propiedades mecánicas en la escala micro, sub-micro y nanométrica, resolviendo de este modo parte de las dificultades existentes en la caracterización de recubrimientos. Estas técnicas, que en su origen fueron diseñadas para obtener la dureza de un material, hoy en día son capaces de proporcionar información de las propiedades elásticas tales como el módulo de Young y el límite elástico, a partir de la extrapolación del contacto elástico o plástico entre un indenter, denominado indentador, y la superficie del material bajo estudio.

### 2.5.1 Contacto elástico entre dos cuerpos

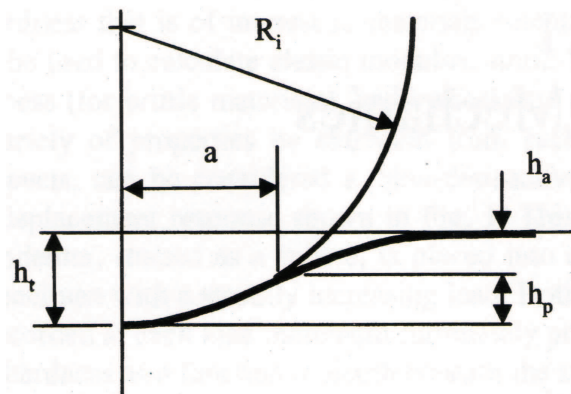
El aumento de las tensiones y deflexiones en el contacto entre dos sólidos elásticos son de particular interés para la comprensión de los ensayos de indentación instrumentada. La situación más habitual es el contacto entre una esfera rígida y una superficie plana, tal y como se muestra en la figura 2.2.

Hertz [29,30] encontró que el radio de contacto del círculo,  $R$ , y la carga empleada en los ensayos de indentación,  $P$ , están relacionados con las propiedades elásticas de los materiales puestos en contacto a través de la expresión:

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E^*} \quad (2.1)$$

Siendo  $E^*$  el valor correspondiente al módulo de Young reducido, el cual combina el módulo correspondiente al indentador y al de superficie indentada a través de la expresión [31]:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1-\nu^2)}{E} \quad (2.2)$$



**Figura 2.2.** Esquema del contacto realizado entre un indentador rígido esférico y una superficie plana con módulo elástico  $E$ . El radio del contacto circular es  $a$ , y la profundidad total de penetración es  $h_f$ . La profundidad  $h_a$  se corresponde con la profundidad que alcanza el contacto circular, y  $h_p$  es la distancia desde la parte superior y la parte final en el contacto circular.

El primer término en esta igualdad se corresponde con las propiedades elásticas del indentador. Se debe hacer hincapié en que las deformaciones en

el contacto entre el indentador y la superficie son de carácter local y que las ecuaciones de Hertz no son por tanto válidas para deformaciones macroscópicas ni para el estado de tensiones asociadas generadas en dos cuerpos puestos en contacto en los cuales se producen grandes volúmenes de deformación. La profundidad correspondiente a la flexión de la superficie original en la vecindad de una indentación viene dada por:

$$h = \frac{1}{E^*} \frac{3}{2} \frac{P}{4a} \left( 2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \quad r \leq a \quad (2.3)$$

Es fácil de comprobar por medio de esta expresión que la profundidad en el contacto circular bajo la superficie es la mitad del desplazamiento elástico total. Esta distancia se corresponde con la profundidad en la que el valor del radio de contacto es el correspondiente para la carga máxima empleada en el ensayo,  $h_a = h_p = h_t/2$ .

La distancia entre dos puntos próximos entre si correspondientes al indentador y a la muestra se calcula de la siguiente manera:

$$\delta^3 = \left( \frac{3}{4E^*} \right)^2 \frac{P^2}{R} \quad (2.4)$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación 2.1, la distancia entre dos puntos próximos entre si se puede expresar como:

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (2.5)$$

Para el caso de un indentador no rígido, el contacto puede ser descrito a través del radio  $R$  perteneciente a la punta del indentador. En esta situación el valor de  $\delta$  se corresponde con la profundidad máxima de penetración  $h_f$  bajo la superficie libre de la muestra. De este modo la ecuación 4 se puede reformular como:

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h_f^{3/2} \quad (2.6)$$

Sin embargo, la sustitución del módulo  $E^*$  como si fuese el de la muestra y asociarlo a la utilización de un indentador rígido de radio  $R$  puede satisfacer la mecánica del contacto para la situación dada por las ecuaciones 2.1 a 2.6, es decir, válidas únicamente para un indentador rígido. En cambio, la deformación real experimentada por la muestra es la obtenida para un contacto con un indentador rígido de mayor radio  $R^+$ , tal y como se muestra en la figura 2.3. Este radio mayor puede ser calculado a través de la ecuación 2.1 siempre y cuando el valor de  $E'$  sea conocido a través de la ecuación 2.2. En términos del radio correspondiente a un contacto circular  $a$ , el radio equivalente correspondiente a un indentador rígido viene dado por [32]:

$$R^+ = \frac{4a^3 E}{3(1-\nu^2)P} \quad (2.7)$$

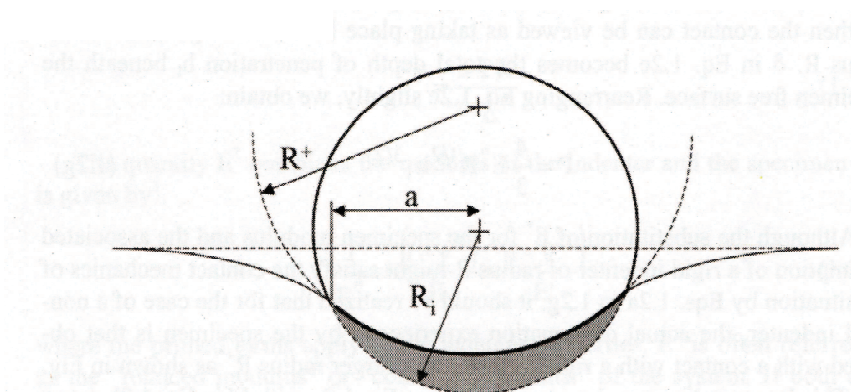
La presión media en el contacto,  $p_m$ , viene dada por la carga del indentador dividida por el área del contacto.

$$P_m = \frac{P}{\pi a^2} \quad (2.8)$$

Combinando la ecuación 2.1 y la ecuación 2.8, se obtiene:

$$P_m = \left( \frac{4E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (2.9)$$

La presión media en el contacto a menudo es referida como la tensión en la indentación y el cociente  $a/R$  como la deformación en la indentación. Esta relación entre  $p_m$  y  $a/R$  asume la existencia de una respuesta similar a las curvas tensión-deformación correspondiente a las de un ensayo de compresión uniaxial. En ambos casos, la respuesta lineal se corresponde con un comportamiento completamente elástico hasta alcanzar el valor del límite elástico. Sin embargo, debido a la naturaleza localizada en el campo de tensiones aplicado, la relación existente entre la tensión y la deformación en una indentación aporta información simultánea de las propiedades elásticas y plásticas del material indentado.



**Figura 2.3.** Contacto realizado entre un indentador no rígido y la superficie plana de una muestra con módulo  $E$ , en términos de la distancia de

aproximación mutua, del radio del círculo de contacto, y de carga empleada en la indentación, tal y como ocurriese en un indentador rígido de radio  $R_i$  y radio de contacto  $a$ , según la ecuación 2.1.

En cambio, para un indentador cónico, se aplican ecuaciones similares donde el radio correspondiente al círculo de contacto está relacionado con la carga aplicada por el indentador a través de [33]:

$$P = \frac{\pi a}{2} E^* a \cot \alpha \quad (2.10)$$

La profundidad en el perfil de la superficie deformada dentro del área de contacto es:

$$h = \left( \frac{\pi}{2} - \frac{r}{a} \right) a \cot \alpha \quad r \leq a \quad (2.11)$$

donde  $\alpha$  se corresponde con el semiángulo apical del cono. La cantidad  $a \cot \alpha$  representa la profundidad de penetración  $h_p$  medida en el contacto circular. Sustituyendo la ecuación 2.11 dentro de la ecuación 2.10 con  $r = 0$ , se obtiene:

$$P = \frac{2E^* \tan \alpha}{\pi} h_f^2 \quad (2.12)$$

donde  $h_f$  es la profundidad de penetración de la punta del indentador dentro del material indentado.

En los ensayos de indentación, las geometrías de los indentadores mas usados son la esférica, donde las ecuaciones de Hertz son aplicables directamente, y los indentadores piramidales. Dentro de la geometría piramidal, se puede distinguir entre pirámides de cuatro lados, como es el caso de puntas tipo *Vickers*, o de tres lados, como en el caso de puntas tipo *Berkovich* o *Cube-corner*. De particular interés en los ensayos de indentación instrumentada es el área de contacto proyectada, la cual se corresponde con el área encerrada por el perímetro de la huella realizada en el indentación. Para un indentador esférico, el radio del contacto circular viene dado por:

$$a = \sqrt{2R_i h_p - h_p^2} \approx \sqrt{2R_i h_p} \quad (2.13)$$

donde  $h_p$  es la profundidad del contacto circular tal y como se muestra en la figura 2.3. La ecuación anterior es aplicable en el caso de deformaciones pequeñas, es decir, cuando la profundidad  $h_p$  es pequeña en comparación con el radio  $R_i$ .

En el caso de un indentador tipo cónico, el radio del contacto circular posee la forma:

$$a = h_p \tan \alpha \quad (2.14)$$

En los ensayos de indentación, los indentadores con geometría piramidal son generalmente tratados como indentadores cónicos con un ángulo equivalente, el cual genera la misma área proyectada que la correspondiente a la generada por la geometría real del indentador

empleado. Esta aproximación permite el uso de simetría elástica axial a través de las ecuaciones 2.10 a 2.12 siendo aplicables a contactos en los que intervienen indentadores sin simetría axial. Las áreas de contacto en función de las profundidades para las geometrías más empleadas en ensayos de indentación instrumentada se recogen en la tabla 2.3.

<i>Indentador</i>	<i>Área proyectada</i>	<i>Semiángulo apical</i>	<i>Ángulo efectivo</i>
<i>Esfera</i>	$A \approx 2\pi R h_p$	----	----
<i>Berkovich</i>	$A \approx 3\sqrt{3} h_p^2 \tan^2 \theta$	62.27°	70.3°
<i>Vickers</i>	$A \approx 4 h_p^2 \tan^2 \theta$	68°	70.3°
<i>Cube Corner</i>	$A \approx 3\sqrt{3} h_p^2 \tan^2 \theta$	35.26°	42.28°
<i>Cono</i>	$A \approx \pi h_p^2 \tan^2 \theta$	$\alpha$	$\alpha$

**Tabla 2.3.** Áreas proyectadas para varios tipos de indentadores, así como los semiángulos apicales y los ángulos efectivos para las distintas geometrías correspondientes a los indentadores.

### 2.5.2 Contacto elastoplástico entre dos cuerpos

Los ensayos de indentación en la mayoría de los casos produce de manera simultánea deformaciones tanto elásticas como plásticas. Para materiales frágiles, como es el caso de cerámicos, la deformación plástica introducida en una indentación se consigue normalmente con indentadores puntiagudos tales como *Vickers*. En el caso de materiales dúctiles, la deformación plástica puede ser inducida a través de indentadores romos, es decir sin filo como es el caso de una esfera o incluso a través de geometrías



planas como un cilindro. A través de estos volúmenes deformados plásticamente a partir de ensayos de indentación instrumentada es posible obtener información acerca de la dureza de los materiales. Sin embargo geometrías pirámides tipo *Berkovich*, *Cube-Corner*, *Vickers*, etc. pueden ser empleadas para investigar otras propiedades mecánicas de los materiales, como puedan ser la resistencia, la tenacidad a fractura y la presencia de tensiones residuales.

Las indentaciones estáticas realizadas con indentadores esféricos fueron las usadas inicialmente para formular las primeras teorías acerca de la dureza de un material. El criterio más conocido es el de Hertz, quien postuló que un valor absoluto de dureza pueda ser obtenido a partir de un valor de presión a partir del cual se genera una deformación plástica en el punto central del área de contacto circular. Tratamientos posteriores formulados por Auerbach[34], Meyer[35] y Hoyt[36] fueron encaminados en resolver algunas de las dificultades prácticas del modelo de Hertz.

### 2.5.2.1 Factor de constricción

Los ensayos de indentación realizados de manera estática normalmente consisten en la aplicación de una carga sobre una superficie por medio de un indentador esférico o piramidal. El valor de la presión media  $p_m$  localizada bajo la superficie en el punto central del radio de contacto entre el indentador y la superficie no se ve modificada con el incremento de la carga aplicada durante el ensayo. Por lo tanto, el valor de este parámetro puede ser atribuido como el valor de dureza,  $H$ , correspondiente al material bajo estudio. Para los métodos de dureza que emplean áreas de contacto proyectadas, el valor de dureza,  $H$ , está dado

directamente a través del valor de la presión media  $p_m$  dividido por el área proyectada,  $A_p$ . Distintos experimentos han mostrado la existencia de una relación de proporcionalidad entre la presión media y el límite elástico del material,  $Y_s$ , la cual viene dada por:

$$H \approx CY_s \quad (2.15)$$

La presión media en el contacto realizado en un ensayo de indentación es mayor que el requerido para iniciar la deformación plástica, y por tanto superar el valor de  $Y_s$  en un ensayo de compresión uniaxial. La tensión máxima de cizalla es igual a la mitad de la diferencia entre el máximo y mínimo de las tensiones principales. Sin embargo, en el campo de tensiones producido en una indentación existe una considerable componente hidrostática, ya que posee una componente perpendicular a la dirección de aplicación de la presión. Esta es la razón por la que la presión media necesaria para superar el límite elástico e iniciar la deformación plástica en el material es mayor en los ensayos de indentación que en los ensayos de compresión uniaxial. Por esta razón,  $C$  en la ecuación anterior es conocido como el factor de constricción. Su valor depende de la material indentado, de la geometría del indentador y de otros parámetros. Para materiales metálicos, donde el cociente  $E/Y_s$  toma valores elevados, el valor de  $C$  es aproximadamente de 3.

### 2.5.3 Respuesta de los materiales a la indentación

La dureza de un material esta inmediatamente relacionado con el valor medio de la presión en el contacto,  $p_m$ , cuyo valor máximo se alcanza bajo

la punta del indentador. La información referente a las propiedades elásticas o plásticas pueden ser obtenidas a través de indentadores esféricos entonces la presión media en el contacto, o la tensión inducida en la indentación, puede ser representada frente al cociente  $a/R$ , correspondiente a la deformación realizada en la indentación. La curva tensión-deformación en una indentación refleja el comportamiento elástico y plástico de un sólido y puede ser dividido en tres estadios, los cuales dependen del valor del límite elástico  $Y$  del material [37]:

1. Si el valor de  $p_m < 1.1Y$ , la respuesta del material es completamente elástica y por lo tanto, no se produce una huella residual una vez retirada la carga..
2. Si el valor de  $1.1Y < p_m < CY$ , la deformación plástica tiene lugar debajo de la superficie pero es contenida por el volumen del contorno el cual se deforma de manera elástica.
3. Si el valor de  $p_m = CY$ , la deformación plástica tiene lugar y esta se extiende a la superficie de la muestra y continua creciendo en tamaño mientras el área proyectada en la indentación se incrementa.

El primer estadio tiene lugar en los instantes iniciales durante la aplicación de la carga  $P$ , la respuesta del material es completamente elástica y puede ser predicha a partir de la ecuación 9. Esta ecuación asume un comportamiento puramente elástico y no tiene en cuenta el límite elástico del material. Para una respuesta completamente elástica, el valor correspondiente a la tensión de cizalla en una indentación realizada con un punta esférica es aproximadamente 0.47 veces el valor de  $p_m$  y tiene lugar a

una profundidad de unas 0.5 veces el valor de  $a$  [38]. Una vez aplicado el criterio de Tabor [37], los criterios de Tresca o von Mises para la tensión de cizalla pueden ser empleados una vez que tiene lugar el flujo plástico para un valor aproximado:  $\tau \approx 0.5Y$ . La deformación plástica se espera que tenga lugar, en una muestra sometida a indentación con un indentador esférico, cuando el valor de la presión media en el contacto alcanza un valor próximo:  $p_m \approx 1.1Y$ . El tratamiento teórico de los sucesos que tienen lugar en el régimen segundo es difícil, ya que el tamaño y forma de la zona plástica es una incertidumbre. En cuanto al tercer estadio, grandes volúmenes de deformación en la indentación tienen lugar y son dependientes de la geometría del indentador utilizado.

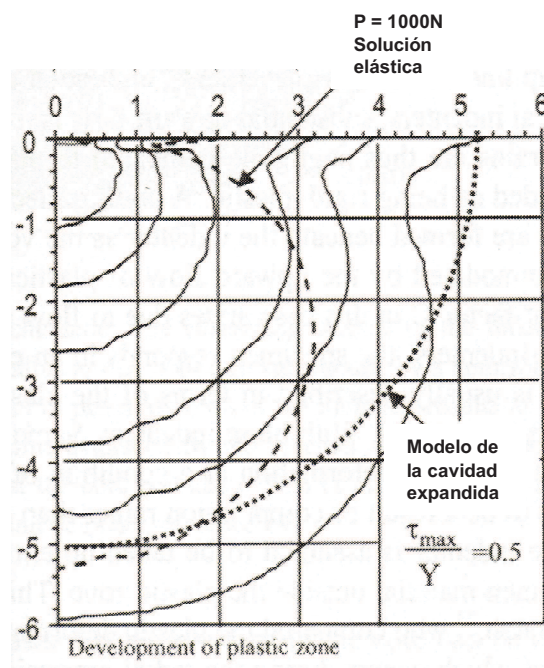
#### 2.5.4 Distribución de tensiones elastoplásticas

Las ecuaciones para el contacto elástico comentadas anteriormente son la base para el análisis de los ensayos de indentación instrumentada, incluso si se realiza una deformación plástica en la muestra. El análisis original de Hertz fue desarrollado para una distribución de presiones en un contacto realizado con un indentador esférico y cuya forma posee:

$$\frac{\sigma_z}{p_m} = -\frac{3}{2} \left( 1 - \frac{r^2}{a^2} \right)^{1/2} \quad (2.16)$$

Cuando la deformación plástica ocurre, la distribución de presión se modifica y llega a ser más uniforme. Las simulaciones de elementos finitos realizados para un contacto elastoplástico se pueden ver en la figura 2.4. A pesar de que no existe una teoría analítica que describa la distribución de

tensiones bajo la superficie tras una indentación en la cual se ha realizado una transición elástica-plástica, estas simulaciones han sido usadas para estudiar la evolución de la zona plástica, dentro de la cual la tensión de cizalla es constante.



**Figura 2.4.** Simulación de elementos finitos mostrando el desarrollo de la zona de deformación plástica en términos del contorno de la máxima tensión de cizalla  $\tau_{max}/Y = 0.5$  para un acero aleado.

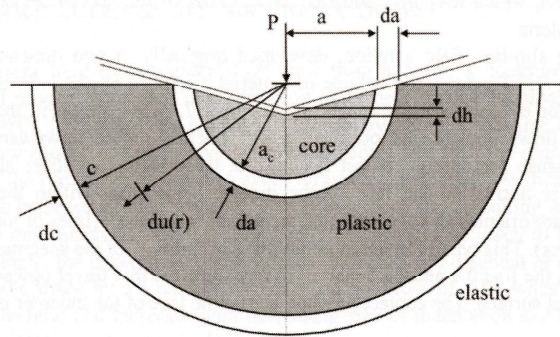
### 2.5.5 El concepto de dureza

El desarrollo de escalas cuantitativas de dureza y métodos de medida para la caracterización de propiedades de los materiales es bastante reciente, aproximadamente 100 años. La primera técnica moderna para medir la

dureza de los metales fue propuesta por Brinell. El ensayo diseñado por Brinell consiste en presionar una bola de acero duro contra la superficie de un material (en su mayoría metálicos). Se han desarrollado otros ensayos de dureza estándar, como los ensayos *Vickers*, *Berkovich*, *Knoop* y *Rockwell*. Generalmente, todos ellos consisten en empujar un indentador de una geometría dada y un tipo de material, como una esfera, un cono o una pirámide fabricada en acero o diamante, contra una superficie plana de un sólido. Una vez finalizado el ensayo, se procede al examen de la depresión causado de manera permanente en el material con un microscopio. El valor de dureza se define como la proporción de la carga de indentación y la superficie o el área proyectada de las indentaciones residuales, aunque la profundidad en la indentación también puede ser usado como una medida de dureza cualitativa. Particularizando, en ciencia de los materiales los ensayos de dureza mas usados son los de dureza *Brinell* y *Vickers*. En ambos métodos el valor de dureza se determina dividiendo la carga empleada en la indentación por el área de la huella residual. De este modo, las unidades de la dureza son las mismas que la de la presión (*GPa*). No obstante, las definiciones sobre el concepto de dureza pueden ser distintas de acuerdo a las características del indentador y a la respuesta del material al ser indentado. Existen varios modelos semiempíricos los cuales describen experimentalmente los fenómenos observados en los valores correspondientes al volumen deformado en una indentación o cerca de la condición en la que la zona plástica se encuentra completamente desarrollada [39-52]. Estos modelos describen la respuesta de los materiales en términos de planos de deslizamiento, desplazamientos elásticos y compresiones radiales. Para indentadores piramidales o cónicos, se observa un incremento sustancial en el flujo plástico, ya que las deformaciones elásticas son despreciables frente a las deformaciones plásticas. De este

modo, la muestra puede considerarse como un sólido rígido que sufre una transición plástica. Un mecanismo de corte está involucrado en la formación de la superficie bajo el indentador así como en el volumen desplazado por el indentador, el cual es acomodado a través del flujo plástico ascendente dentro del material. El factor de constricción  $C$  en estos casos aumenta debido al flujo y como consecuencia de las distintas tasas de deformación plásticas realizables [40]. Para indentadores romos, la muestra responde de manera elástoplastica y el flujo plástico normalmente es descrito en términos de la constricción elástica manifestada por el material de alrededor. Samuel y Mulhearn [43] señalaron que el modo de deformación plástica está condicionada al desarrollo de una zona plástica, la cual es el resultado de la compresión más que de la componente cortante. Este volumen desplazado en la indentación se supone que es asumido a través de deformaciones elásticas en el interior del material más allá de la zona plástica. A esta idea se le dio mayor importancia por parte de Marsh [42], quien comparó la deformación plástica en la vecindad del indentador con la que ocurriría durante una expansión radial de una cavidad esférica sometida a presiones internas. El tratamiento mayoritariamente aceptado es el que formuló Johnson [45,52], quien reemplazó la expansión de la cavidad con la de un núcleo hemisférico e incompresible sujeto a presiones internas. En este caso, la presión central está directamente relacionada con la presión media de contacto,  $p_m$ . Este modelo es comúnmente conocido como el modelo de la cavidad expandida.

En el modelo de cavidad expandida, la superficie puesta en contacto con el indentador es encerrada por una hidrostática de un núcleo de radio  $a_c$ , el cual es a su vez rodeado por una zona plástica hemisférica de radio  $c$ , tal y como se muestra en la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Esquema correspondiente al modelo de cavidad expandida.

El incremento en la profundidad indentada resulta en una expansión del núcleo y el volumen desplazado por el indentador es acomodado a través del movimiento de partículas en la frontera del núcleo, lo que a su vez hace que la zona plástica aumente su radio  $c$ .

Usando este modelo, Johson mostró que la presión en el núcleo puede ser calculada a través de la expresión:

$$\frac{P}{Y} = \frac{2}{3} \left[ 1 + \ln \left( \frac{(E/Y) \tan \beta + 4(1-2\nu)}{6(1-\nu^2)} \right) \right] \quad (2.17)$$

donde  $P$  representa la presión dentro del núcleo y  $\beta$  es el ángulo de inclinación del indentador con respecto a la superficie.

El valor medio correspondiente a la presión es por tanto:



$$P_m = P + \frac{2}{3}Y \quad (2.18)$$

A partir de esta ecuación es posible obtener un valor para el factor de constricción  $C$ . Cuando la superficie libre comienza a sentir los efectos de la forma de la zona plástica y por tanto, el material plastificado no se encuentra completamente contenido de manera elástica, el volumen del material desplazado por el indentador es acomodado, incrementándose hacia afuera el flujo plástico alrededor del indentador. Este aumento en el flujo plástico refleja como el límite elástico de un material depende de una tensión crítica de cizalla, la cual puede ser calculada usando el criterio de von Mises o el de Tresca.

La descripción del contacto realizada entre un indentador y la respuesta elástica o plástica del material indentado es aplicable a indentaciones en la escala macroscópica y en la microscópica, cuyo rango de cargas oscila entre los 15 gr y los 2 Kg. La dureza del material es posible calcularla conociendo el tamaño del área de contacto, la cual es medida una vez retirada la punta a través de un microscopio óptico. Sin embargo la utilización de indentadores para la caracterización mecánica de recubrimientos, dentro de la escala micrométrica, a veces no es posible. La limitación fundamental se encuentra en el grosor del recubrimiento y en la rigidez del material a indentar. Se puede dar el caso de tener que emplear niveles de carga mucho más bajos de 15 gr, para producir volúmenes de deformación, durante la indentación, que estén recogidos únicamente en el grosor del recubrimiento y extraer de este modo información de las propiedades elastoplásticas pertenecientes únicamente al recubrimiento y no a la combinación de substrato y recubrimiento. Por esta razón se han

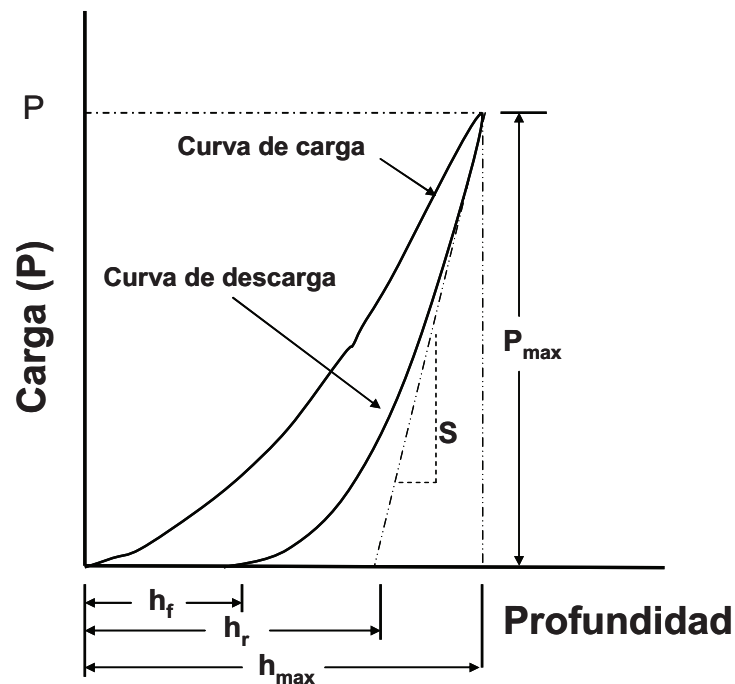
desarrollado técnicas de indentación instrumentada en la escala nanométrica con el propósito de extraer información cuantitativa de sistemas, empleando volúmenes de deformación dentro de la escala nano. Sin embargo, distintos artefactos afectan a las medidas de indentación realizadas en esta escala, pudiendo llegar a falsear por ejemplo los valores de dureza obtenidos.

### 2.5.6 Indentación instrumentada

Esta técnica está basada en instrumentos de alta resolución que continuamente registran las cargas y desplazamientos del indentador, obteniéndose curvas de carga *versus* profundidad de desplazamiento (*Fig. 2.6*). En las cuales el indentador en contacto con la superficie bajo estudio, comienza a carga desde cero con una resolución en el desplazamiento de 2 nm, hasta el valor de carga fijado en el ensayo. Una vez alcanzado este valor, la punta del indentador se retira de la superficie a la misma velocidad o distinta con la que ha realizado la curva de carga, permitiendo que el material recupera la deformación elástica. La medida del módulo elástico del material es obtenido durante esta recuperación elástica. No obstante, estas curvas no solo contienen información elástica, sino también plástica, de la tenacidad a fractura y el “*creep*” o fluencia del material, y puede usarse para derivar varias propiedades mecánicas, normalmente, la dureza y el módulo elástico, a partir del modelo de Oliver & Pharr [53].

Una ventaja obvia del ensayo de indentación instrumentada respecto al ensayo de dureza convencional es que, conociendo la geometría del indentador (tabla 2.3), se puede determinar el área de contacto directamente de la curva de carga-profundidad de penetración sin que sea necesario el uso de un microscopio. De este modo es posible realizar indentaciones a niveles

de carga suficientemente bajos, extrayendo información de manera muy localizada y pudiendo realizar, por ejemplo, indentaciones en fases diferenciadas. Por esta razón, uno de los principales usos de la indentación instrumentada es la determinación de propiedades mecánicas en películas delgadas o recubrimientos. Las propiedades mecánicas de un recubrimiento pueden ser medidas sin necesidad de retirar el sustrato como sucede con otros métodos de caracterización. La distribución espacial de propiedades, tanto laterales como en profundidad, pueden ser medidas en una gran variedad de películas delgadas y recubrimientos obtenidos por medio de implantación iónica, deposición química o física a través de evaporadores o sputtering, tratamientos térmicos realizados con láser, etc.



**Figura 2.6.** Perfil correspondiente a una curva de carga *versus* profundidad de indentación.

La principal dificultad a la hora de realizar ensayos de indentación instrumentada en recubrimientos o capas delgadas es la de poseer la seguridad de que las propiedades mecánicas extraídas sean únicamente del recubrimiento y no del sistema recubrimiento más sustrato. Para evitar la contribución del sustrato a las medidas realizadas en recubrimientos, la profundidad máxima de indentación realizada no debe exceder el 10 % del espesor total de la capa. Al limitar la profundidad de indentación se pretende extraer información únicamente del volumen de deformación plástico generado dentro del espesor del recubrimiento y que por tanto las dimensiones de la cavidad expandida generada en la indentación no interactúen con la interfaz recubrimiento / sustrato.

## 2.6 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> Pohler O. Failures of Metallic Orthopedic Implant. ASM Handbook. 9 Edition. 1993.
- <sup>2</sup> Kovaks P. Electrochemical Techniques for Studing the corrosion behaviour of Metallica implant materials. Techniques for corrosion measurements symposium NACE. 1992. pp 5-1 a 5-14.
- <sup>3</sup> Fraker A. Corrosion of Metallic Implants and Prosthetic Devices. Metals Handbook. 1993.
- <sup>4</sup> Breme, J. y Biehl, V., “Metallic Biomaterials” en “Handbook of Biomaterials Properties”, Eds. Black, J. y Hastings, G., Chapman and Hall, London, p. 135, (1998).
- <sup>5</sup> Hench, L. L. y Best, S., “Ceramics, Glasses and Glass- Ceramics”, en “Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine”, 2da Ed., Eds. Ratner, P. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J. y Lemons, J. E., Elsevier Academic Press, California, p. 154, (2004).
- <sup>6</sup> Bery, E., Le Geros, R. Z. y Lynch, K. L., “Tissue Response to Biphasic Calcium Phosphate Ceramics: Ultrastructural and Physical-chemical Characterization”, en “Handbook of Bioactive Ceramics Vol. II”, Eds. Yamamuro, T., Henc h, L. L. y Wilson, J., CRC-Press, Boca Raton, (1990).
- <sup>7</sup> Cook, S. D., Thomas, K. A., Hadd, R. J. Harcho, M. y Kay, J., “Hydroxylapatite-

Coated Titanium for Orthopaedic Implant Applications”, *Clin. Orthop.*, 232, 225-

231, (1988).

<sup>8</sup> Cook, S. D., Thomas, K. A., Dalton, J. E., Volkman, T. S., Whitecloud, T. y Kay,

J. E., “Hydroxylapatite Coatings of Porous Implants Improves Bone Ingrowth and

Interface Attachment Strength”, *J. Biome. Mater. Res.*, 26, 989-1001, (1992).

<sup>9</sup> Lacefield, W. R., “Hydroxylapatite Coatings”, en “An Introduction to Bioceramics”, Eds. Hench, L. L. y Wilson, J., World Scientific Pub. Co., London,

p. 223, (1993).

<sup>10</sup> Le Geros, R. Z., “Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine”, Monographs in Oral Science, Vol. 15, Eds. Myer, H. y Karger, S., Basel, (1991).

<sup>11</sup> Le Geros, J. P. y Le Geros, R. Z., “Characterization of calcium Phosphates

Coatings on Implants”, en “The 17th Annual Meeting of the Society for Biomaterials”, Scottsdale, Arizona, Abstract No. 192, (1991).

<sup>12</sup> Liao, H. Fartash, B. y Liu, J., “Stability of Hydroxylapatite-coatings on Titanium

Oral Implants (IMZ). 2 Retrieve cases”, *Clinical Oral Impl. Res.*, 8, 68-72, (1997).

<sup>13</sup> Jarcho, M., “Calcium Phosphates Ceramics as Hard Tissue Prosthetics”, *Clin.*

*Orthp. Relat. Res.*, 157, 259-271, (1981).

- <sup>14</sup> Wolff, J., “The Law of Bone Remodelling”, Eds. Maguet, R. y Furlong, R., Springer-Verlag, Berlin, (1986).
- <sup>15</sup> Wilson, J., Piggot, G. H., Schoen, F. J., Hench, L. L., “Toxicology and Biocompatibility of Bioglass”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 15, 805-815, (1981).
- <sup>16</sup> Pazo, A., Saiz, E. y Tomsia, A. P., “Silicate Glass coatings on Ti-Based Implants”, *Acta Mater.*, 46, 2551-2558, (1998).
- <sup>17</sup> Gómez-Vega, J. M., Saiz, E. y Tomsia, A. P., “Glass-Based Coatings on Titanium Implant alloy”, *J. Biomed. Mater. Res.*, 46, 549-559, (1999).
- <sup>18</sup> Hench, L. L. y Anderson, Ö., “Bioactive Glass Coatings”, en “An Introduction to Bioceramics”, Eds. Hench, L. L. y Wilson, J., World Scientific Pub. Co., London, p. 223, (1993).
- <sup>19</sup> R. Thull, *Biomolecular Engineering* 19 (2002), 43.
- <sup>20</sup> K. Yamashita, N. Oikawa, T. Umegaki, *Chem Matter* 8 (1996) 2697.
- <sup>21</sup> K. de Groot, J.G.C. Wolke, J.A. Jansen, *Proc Inst Mech Engrs* 212 (1998) 137.
- <sup>22</sup> C. M. Botelho, M.A. Lopes, I. R. Gibson, S. M. Best, J. D. Santos, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13 (2002) 1123.
- <sup>23</sup> Gallardo J. ; Galliano P. ; Duran A., Bioactive and protective sol-gel coatings on metals for orthopaedic prostheses, *Journal of sol-gel science and technology*, 2001, vol. 21, no 1-2 , pp. 65-74
- <sup>24</sup> Yaran Niu, Suanyong Liu, Chuansian Ding, *Materials Science and Engineering C* 28 (2008) 1132-1137.
- <sup>25</sup> D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, M. M. Sanders, J. M. Schakenraad, J. R. Van Horn. *Biomaterials*. 1997; 18: 1115-1120.

- <sup>26</sup> J. C. Wataha, P. E. Lockwood, A. Schedle. *J. Biomed. Mater. Res.* 2000; 52: 360-364.
- <sup>27</sup> T. Ros-yañez, Y. Houbaert. *J. Appl. Phys.* 2002; 91: 7857.
- <sup>28</sup> T. Ros-Yañez, Y. Houbaert. O. Schneeweiss, J. Asensio and M. Prado *Rev. Metal. Madrid* 2000; 36: 339.
- <sup>29</sup> H. Hertz, “On the contact of elastic solids” *J. Reine Angew. Math.* 92, 1881, pp. 156-171.
- <sup>30</sup> H. Hertz, “On hardness” *Verh. Ver. Beförderung Gewerbe Fleisses* 61, 1882, p- 410.
- <sup>31</sup> S. Timoshenko and J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 2<sup>nd</sup> Ed. McGraw-Hill, N.Y 1951.
- <sup>32</sup> A. C, Fisher-Cripps, “The use of combined elastic modulus in the analysis of thepht sensing indentation data” *J. Mater. Res.* 16 11, 2001, pp. 3050-3052.
- <sup>33</sup> I. N. Sneddon, “Boussinesq’s problem for a rigid cone” *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 44. 1948, pp. 492-507.
- <sup>34</sup> F. Auerbach, “Absolute Hardness”, *Ann. Phys. Chem (Leipzig)* 43, 1891, pp. 61-100. Translated by C. Barus, Annual Reposrt of the Board of Regents of The Smith-sonian Institution, July 1, 1890 – June 30 1891, reproduced in “Miscellaneous documents of the House of Respresentatives for the Firsts Session of the Fifty-Second Congress”, Government Printing Office, Washington, D. C., 43, 1891-1892, pp.207-236.
- <sup>35</sup> E. Meyer, “Untersuchungen über Harteprüfung und Harte”, *Phys. Z.* 9, 1908, pp. 66-74.
- <sup>36</sup> S. L. Hoyt, “The ball indentation hardness test”, *Trans. Am. Soc. Steel Treat.* 6, 1924, pp. 396-420.
- <sup>37</sup> D. Tabor, *The hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1951.



- <sup>38</sup> M. T. Huber, “Contact of solid elastic bodies,” *Ann. D. Physik*, 14 1, 1904. pp. 153-163.
- <sup>39</sup> M. V. Swain and J. T. Hagan, “Indentation plasticity and the ensuing fracture of glass” *J. Phys. D: Appl. Phys.* 9, 1976, pp. 2201-2214.
- <sup>40</sup> R. Hill, E. H. Lee and S. J. Tupper, “Theory of wedge indentation of elastic-plastic solids”, *Proc. Roy. Soc. A*188, 1947, pp. 273-289.
- <sup>41</sup> R. Hill, *The Mathematical Theory of Plasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1950.
- <sup>42</sup> D. M. Marsh, “Plastic flow in glass” *Proc. Roy. Soc. A*279, 1964, pp. 420-435.
- <sup>43</sup> L. E. Samuels and T. O. Mulhearn, “An experimental investigation of the deformed zone associated with indentation hardness impressions” *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, pp. 125-134.
- <sup>44</sup> T.O. Mulhearn “The deformation of metals by Vickers-type pyramidal indenters” *J. Mech. Phys. Solids*, 7, 1959, pp. 85-96.
- <sup>45</sup> K. L. Johnson “The correlation of indentation experiments” *J. Mech. Phys. Solids*, 5, 1957, pp. 115-126.
- <sup>46</sup> M. C. Shaw and D. J. DeSalvo “A new approach to plasticity and its application to blunt two dimension indenters” *J. Eng. Ind. Trans. ASME*, 92, 1970, pp. 469-479.
- <sup>47</sup> M. C. Shaw and D. J. DeSalvo “On the plastic flow beneath a blunt axisymmetric indenter” *J. Eng. Ind. Trans. ASME*, 92, 1970, pp. 480-494.
- <sup>48</sup> C. Hardy, C. N. Baronet and G. V. Tordion “The elastic-plastic indentation of a half-space by a rigid sphere” *Int. J. Numer. Methods Eng.* 3, 1971, pp. 451-462.
- <sup>49</sup> C. M. Perrott “Elastic-plastic indentation: Hardness and fracture” *Wear* 45, 1977, pp. 293-309.

<sup>50</sup> S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans “The response of solids to elastic/plastic indentation. 1. Stresses and residual stresses” J. Appl. Phys. 53 1, 1982, pp. 298-311.

<sup>51</sup> S. S. Chiang, D. B. Marshall and A. G. Evans “The response of solids to elastic/plastic indentation. 2. Fracture initiation” J. Appl. Phys. 53 1, 1982, pp. 312-317.

<sup>52</sup> K. L. Johnson. Contact Mechanics, Cambridge University Press, Cambridge, 1985.

<sup>53</sup> Oliver W.C and Pharr G.M. J. Mater. Res. 1992;7:1564.

## 3.0

### Objetivos

---

La exigencia de bioactividad a una superficies metálica es necesaria de cara a la creación y proliferación de células formadores de hueso (osteoblastos) para que en su posterior etapa de mineralización, induzcan una unión directa entre esta superficie metálica y el tejido circundante, evitando de este modo la encapsulación del implante por parte de un tejido fibroso. En el caso particular del *SS 316LVM*, este tejido fibroso puede alcanzar las 200  $\mu\text{m}$  de espesor, el cual puede afectar a la estabilidad química superficial del acero y a la estabilidad mecánica del implante en su conjunto. De ahí, la necesidad de realizar modificaciones superficiales encaminadas en la eliminación o reducción de este tejido fibroso y aprovechar las propiedades mecánicas de este metal, lo que favorecería largas vidas útiles en los implantes colocados en las artroplastias que conllevan una sustitución ósea.

## Objetivos

---

El trabajo desarrollado en esta memoria de investigación tiene por objeto el estudio y desarrollo de recubrimientos ricos en *Si* como propuesta de nuevas superficies metálicas *bioactivas*, con propiedades mecánicas específicas de acuerdo a su aplicación. La generación de estos recubrimientos sobre el *SS 316 LVM* se ha llevado a cabo a través de procesos de inmersión en aleaciones fundidas Al-Si con distinta concentración de *Si*, en concreto: *12.6 y 25.5 % masa Si*. El uso de estos recubrimientos como *biomaterial* requiere de una caracterización química, microestructural, mecánica, y biológica tanto “*in vitro*” como “*in vivo*”. Tal y como se ha indicado en la introducción, la información existente sobre la generación de estos recubrimientos en el acero inoxidable es inexistente por lo que ha sido necesario identificar los parámetros de procesado que pueden afectar a la composición y microestructura de los recubrimientos. Asimismo, la caracterización mecánica de los recubrimientos ha sido un punto de especial interés, ya que las técnicas de medida convencionales, desarrolladas en su mayoría para materiales masivos, en general no son aplicables a recubrimientos delgados. De ahí, la necesidad de usar técnicas de indentación instrumentada y profundizar en el análisis de los resultados facilitados por el equipo, con modelos existentes o proponiendo mejoras en los mismos.

Los objetivos específicos a cumplir a lo largo de esta tesis doctoral se resumen en:

- Estudio de la viabilidad de los tratamientos de inmersión en aleaciones Al-Si fundidas como ruta de procesado para la obtención de recubrimientos ricos en *Si* sobre el *SS 316 LVM*.

- Evaluación de la estabilidad microestructural del recubrimiento y su composición en función de las condiciones de procesado (baño, pretratamientos, tiempos de inmersión)
- Estudio de la relación entre las condiciones de procesado (baño, pretratamientos, tiempos de inmersión) y las propiedades mecánicas (dureza y módulo elástico) del recubrimiento.
- Estudio de la dependencia de la dureza del recubrimiento con la carga aplicada y determinación de la dureza macroscópica.
- Determinación de tensiones residuales en el recubrimiento mediante técnicas de microindentación instrumentada utilizando un indentador de geometría piramidal (*Berkovich*)
- Evaluación del índice de plasticidad como parámetro indicativo de las propiedades elásticas y su correlación con el límite elástico a partir de medidas de indentación instrumentada.
- Determinación de la tenacidad a fractura a partir de ensayos de impacto cíclico realizados con un indentador de geometría piramidal (*Cube-Corner*).
- Evaluación de la resistencia a desgaste junto con los distintos modos de fallo superficiales durante un contacto deslizante

Para cubrir alguno de dichos objetivos se han seleccionado condiciones de procesado (baño, pretratamientos, tiempos de inmersión) representativos.

## *Objetivos*

---

## 4.0

### *Materiales, métodos de procesado y técnicas experimentales*

---

#### 4.1 MATERIALES

##### 4.1.1 Acero *SS 316 LVM*

El acero es una aleación de hierro, *Fe*, y carbono, *C*, que para considerar inoxidable ha de contener como mínimo un 10.5 % en masa de cromo, *Cr*. Además, si contienen más de un 7 % en masa de níquel, *Ni*, estos aceros se denominan austeníticos, ya que tienen una estructura en estado recocido formada básicamente por austenita. Este tipo de aceros pueden ser endurecidos hasta en un 60 %, a través de procesos de deformación.

Los aceros inoxidable austeníticos proporcionan una buena combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión. Los tipos más utilizados, referidos como grados austeníticos estándares, son según la denominación *AISI* el 304 y el 316. Las versiones de estos mismos grados con bajo contenido en carbono son los *AISI 304L* y el *316L*. A todos los aceros inoxidable, se les puede añadir un pequeño porcentaje de molibdeno (~ 2 % en masa) para mejorar su resistencia a la corrosión por picaduras.

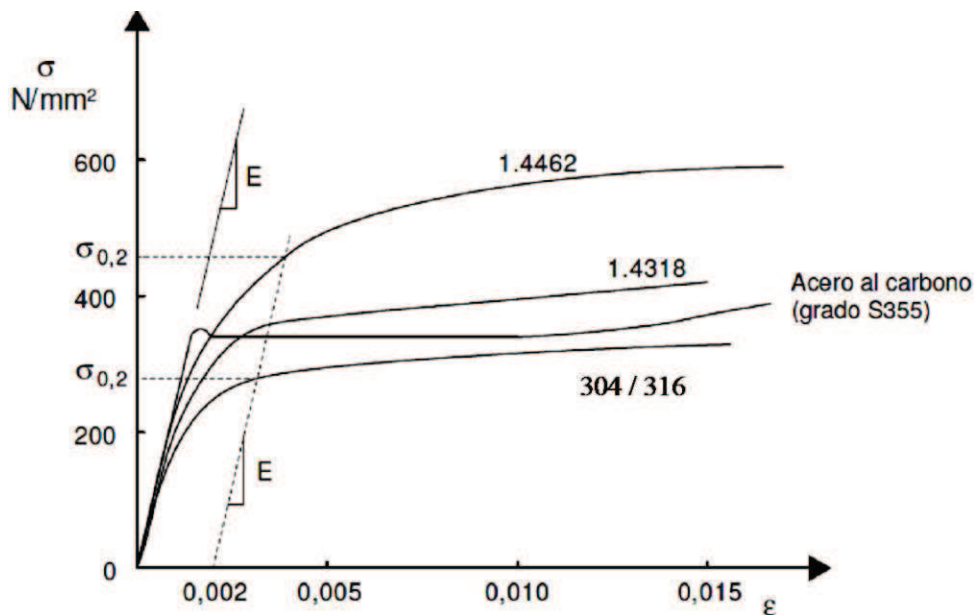
Las curvas tensión deformación correspondientes a ensayos de tracción uniaxial difiere del comportamiento manifestado del acero al carbono en varios aspectos. Mientras el acero al carbono exhibe un comportamiento elástico lineal hasta su límite elástico y una zona plana antes del endurecimiento por deformación, el acero inoxidable presenta una curva tensión deformación con forma más redondeada sin límite elástico definido, tal y como se muestra en la figura 4.1.

Debe señalarse que el acero inoxidable puede absorber impactos considerables sin que se produzca la fractura, gracias a la elevada ductilidad que presentan estas aleaciones y a su capacidad de endurecimiento por deformación ( $n \approx 0.5$ ).

Dentro de los distintos tipos de tratamientos termomecánicos realizables al acero, el acero inoxidable forjado *SS 316 LVM* (Stainless Steel 316 Low Vacuum Melting) es el más utilizado dentro de las aplicaciones médicas debido fundamentalmente a la combinación de su bajo coste y a su fácil mecanización, junto con una razonable buena biocompatibilidad [1,2]. Su aplicación está muy extendida, además de para prótesis de cadera, en



aplicaciones de uso temporal, tales como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos y fijadores, entre los más importantes.



**Figura 4.1.** Curvas tensión-deformación típica para aceros inoxidables y para un acero al carbono en estado recocido.

La composición química nominal del *SS 316 LVM* y la determinada mediante fluorescencia de rayos X se recoge en la tabla 4.1. La característica principal de este acero es su bajo contenido en *C* junto con un contenido en *Mo* entorno a un 2 % en masa. Sin embargo, el elevado contenido en *Ni* de este tipo de acero puede provocar reacciones adversas, ya que recientemente se ha estimado la hipersensibilidad hacia este elemento en alrededor de un 1 % de los pacientes implantados [3]. Seguidamente los elementos que mas provocan sensibilidad son el *Co* y el *Cr* [4,5]. Estas razones han suscitado un elevado aumento por el desarrollo

de aceros sin que contengan *Ni* aumentando el contenido de nitrógeno por encima del 4.2 at.% y del manganeso por encima del 23 at.% [6-8]. Resultados satisfactorios han sido obtenidos a través del desarrollo de recubrimientos o por medio de modificaciones superficiales. Sin embargo, la mayoría de los métodos desarrollados para el *Ti* y sus aleaciones no son aplicables al acero [9].

<i>Composición</i>	<i>Elemento</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Fe</i>
<i>Nominal</i>	<i>% masa</i>	0,03	1,00	----	2,00	16-18	10-14	2-3	<i>Bal.</i>
<i>Fluorescencia</i>	<i>% masa</i>	0.027	0.68	0.24	1.79	17.34	14.11	2.86	<i>Bal.</i>

**Tabla 4.1.** Rangos de composición química (% masa) según *AISI* para el acero *SS 316 LVM* y la determinada a través de medidas de fluorescencia de rayos X.

#### 4.1.2 Aleaciones *AlSi*

Las aleaciones *AlSi* son ampliamente usadas en automoción, estructuras aerospaciales y aplicaciones militares. Esto es debido a que combinan buenas propiedades mecánicas, baja densidad, buena soldabilidad, buena conductividad térmica, relativamente alta resistencia a alta temperatura, excelente resistencia a la corrosión y son fácilmente colables [10]. Las aleaciones empleadas a lo largo de esta memoria han sido: *Al-12.6wt.%Si* y la *Al-25.5wt.%Si*. La primera de ellas fue seleccionada porque dentro del diagrama binario Al-Si, se corresponde con un punto eutéctico a 577 °C, siendo esta temperatura la menor a la cual se puede encontrar en estado líquido. En cambio, la segunda aleación

empleada posee casi el doble de contenido en *Si*, siendo por tanto una aleación hipereutéctica. Observando el diagrama de equilibrio Al-Si (Fig. 4.2) se ve claramente como la temperatura de fusión es mucho más elevada, entorno a los 765 °C.

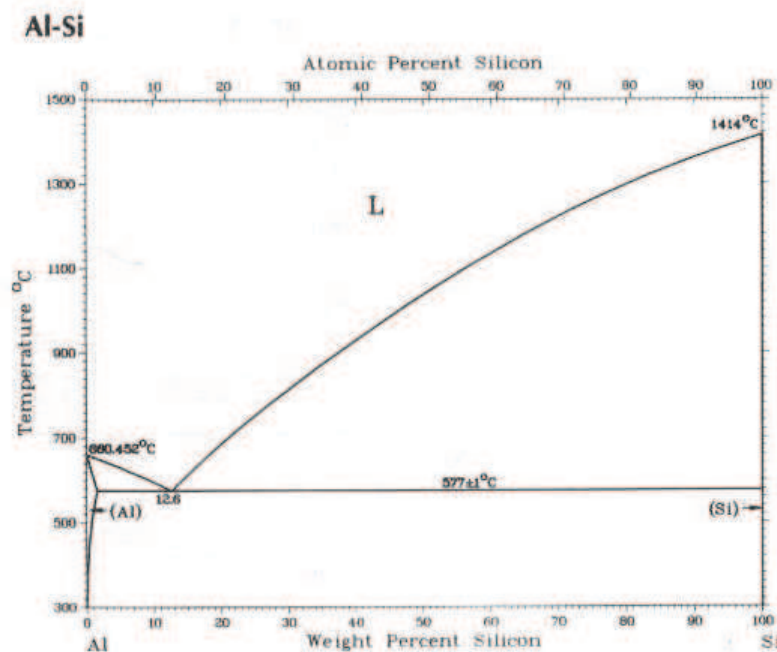


Figura 4.2. Diagrama binario Al-Si.

A la hora de realizar la siliconización del *SS 316 LVM* en aleaciones fundidas de *AlSi* es una ventaja cuanto menor sea la temperatura de fusión correspondiente a la aleación elegida. Sin embargo, uno de los objetivos de esta memoria es la de generar recubrimientos ricos en *Si* sobre el *SS 316 LVM*, con lo cual, cuanto mayor sea la concentración de *Si* en la aleación de partida a priori, mayor será el porcentaje de *Si* presente en el recubrimiento. De ahí, la necesidad de encontrar un compromiso entre las dificultades

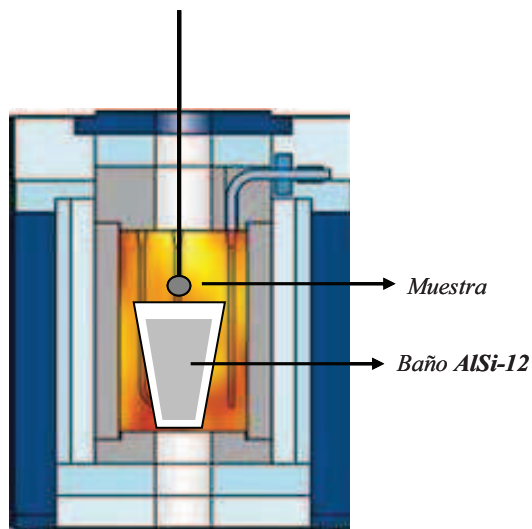
técnicas de fundir aleaciones con un alto contenido en Si, debido a sus elevadas temperaturas de fusión, y la de generar recubrimientos con la mayor concentración de este elemento.

## 4.2 MÉTODOS DE PROCESADO: SILICONIZACIÓN EN FASE LÍQUIDA (HOT DIPPING PROCESS)

Antes de proceder al “*Hot-Dipping*”, las muestras de acero *SS 316 LVM* fueron sumergidas en una disolución al 40% de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) durante 10 minutos con el propósito de limpiar la superficie y facilitar la difusión de elementos en la intercara metal-recubrimiento. A continuación las probetas metálicas fueron lavadas y sonicadas en etanol durante 2 minutos.

### 4.2.1 Siliconización del *SS 316 LVM* en *Al-12.6wt.%Si*

El proceso de siliconización ha sido llevado a cabo en el interior de un horno vertical capaz de alcanzar y mantener temperaturas de caldo superiores a los 950 °C (*Fig. 4.3*).

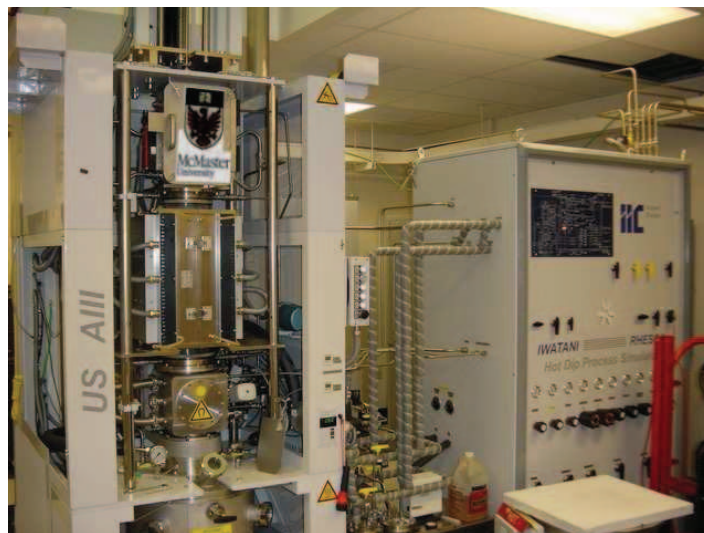


**Figura 4.3.** Diagrama correspondiente al horno de resistencia convencional empleado en la siliconización del *SS 316 LVM*.

En este horno se ha alojado un crisol de mullita con una capacidad de 410 cm<sup>3</sup>. Una vez alcanzada la temperatura de 765 °C en el caldo de *AlSi*, las muestras fueron introducidas en el interior del crisol sin ningún tipo de precalentamiento. Los tiempos de inmersión utilizados se encuentran entre los 60 y los 900 s. Finalizado el tiempo inmersión, las probetas de acero fueron extraídas dejándolas enfriar fuera del horno, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

#### 4.2.2 Siliconización del *SS 316 LVM* en *Al-25.5wt.%Si*.

Para la siliconización efectuada en la aleación de *AlSi* hipereutéctica fue necesario el uso de un simulador de procesos de galvanizado en continuo, denominado Rhesca (*Fig. 4.4*) y ubicado en el Instituto Tecnológico de Materiales de Asturias (*ITMA*).



**Figura 4.4.** Imagen del simulador de procesos de galvanizados en continuo Rhesca.

La principal ventaja que ofrece el uso de este simulador es la de realizar distintos tratamientos térmicos, antes y / o después de la inmersión en el baño de aleación fundida. Una vez que las chapas de acero son introducidas en la columna del Rhesca se introduce a lo largo de toda la cámara una atmosfera protectora, la cual puede ser de nitrógeno,  $N_2$ , o de argon,  $Ar$ . Otra de las ventajas que ofrece la utilización de este equipo es la posibilidad de controlar en todo momento la velocidad de inmersión y extracción de las chapas metálicas en el interior del baño fundido. Las dimensiones de las chapas introducidas son secciones de  $12 \times 20 \text{ cm}^2$  y 2 mm de espesor.

A diferencia de la siliconización realizada en el horno de resistencia convencional, las planchas de acero *SS 316 LVM* fueron introducidas en el baño de *Al-25,5wt.%Si*, el cual se encontraba  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ , de manera directa y realizando precalentamientos a través un horno equipado con lámparas infrarrojas y en presencia de atmosfera protectora de  $N_2$ . Las temperaturas de tratamiento, al igual que los tiempos de inmersión seleccionados, fueron dos. En concreto se han realizados siliconizaciones durante 60 s de inmersión en *Al-25,5wt.%Si* con y sin tratamientos térmicos a  $660 \text{ }^\circ\text{C}$ . Del mismo modo, se realizaron siliconizaciones a 120 s con tratamientos térmicos a  $660$  y  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  en *Al-25,5wt.%Si*.

### 4.2.3 Preparación superficial

Finalizados los procesos de siliconización, la preparación superficial de los recubrimientos, fue llevada acabo a través de ataques químicos y desbaste mecánico con el fin de eliminar los restos de las aleaciones *AlSi*. Este exceso de aleaciones “*madre*” solidifica sobre el recubrimiento, siendo

necesaria su completa eliminación a fin de realizar la caracterización microestructural y mecánica de los recubrimientos. Inicialmente se empleó distintas disoluciones de  $HCl$  en agua desionizada, ya que este ácido disuelve fácilmente el  $Al$ . Sin embargo, el acabado superficial de los recubrimientos presentaba zonas parcialmente disueltas por la acción del ácido. Posteriormente, se empleó disoluciones en agua con  $NaOH$ , para eliminar el exceso de aleación “madre”. Sin embargo, la velocidad de disolución del exceso de aleación fue demasiado lenta. Así pues se optó por la combinación de disoluciones de  $NaOH$  al 20 % en masa y una posterior preparación metalográfica superficial por medio de papel de carburo de silicio y paños de pulido mecánicos.



## 4.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 4.3.1 Preparación metalográfica

Las probetas seleccionadas fueron cortadas con el objetivo de realizar la caracterización microestructural y mecánica tanto en las secciones transversales, como en las superficies. Para ello la preparación metalográfica requerida ha sido: un progresivo desbaste con papel de carburo de silicio con distintos grados de rugosidad. Se comenzó con el papel de tamaño más grueso (320), y por tanto el más abrasivo, a continuación se usó el papel de tamaño medio (600) y por último se finalizó con el papel de tamaño fino (1200). En cada paso de lija, la dirección de lijado debe ser perpendicular a la dirección de lija anterior. El objetivo de este procedimiento es la preparación de la superficie transversal de cara al posterior pulido de la muestra.

El pulido de ambas superficies, la “*top*” y la sección transversal, se ha realizado mediante el uso de pulidoras automáticas, empleando para ello un paño de 9  $\mu\text{m}$  y como agente abrasivo: pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ . Los siguientes pasos de pulido han sido: paños de 3 y 1  $\mu\text{m}$  junto con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$  respectivamente. Finalmente se usó un paño de 1  $\mu\text{m}$  y sílice coloidal para dar el acabado especular. Una vez finalizado el proceso de pulido, las probetas fueron lavadas con abundante agua y finalmente sonicadas en etanol de elevada pureza.

### 4.3.2 Técnicas de caracterización microestructural

#### 4.3.2.1 Microscopía óptica

La caracterización microestructural de los recubrimientos ha sido inicialmente realizada a través de un microscopio óptico OLYMPUS BH2-UMA equipado con una cámara OLYMPUS C-35AD-4. Con las imágenes obtenidas a partir de esta técnica se estudiaron las secciones transversales de probetas pulidas, con el propósito de medir los espesores en los recubrimientos obtenidos, así como de verificar la ausencia de grietas o fallos en la adherencia del recubrimiento al sustrato. Dado que el tamaño de grano en los recubrimientos obtenidos no ha podido ser resuelto con el uso de microscopía óptica, ha sido necesaria la utilización de técnicas con mayor resolución como son la microscopía electrónica de barrido o la de fuerza atómica.

#### 4.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy) se ha utilizado con el propósito de determinar la composición química y la morfología del recubrimiento. El microscopio electrónico de barrido consiste básicamente en un filamento, que emite un haz de electrones con energías de hasta 40 KV, y un sistema de lentes electromagnéticas que se utilizan para condensar el haz. La última lente es un sistema de bobinas cuya misión es deflectar el haz para que éste lleve a cabo el barrido de la superficie de la muestra.

La interacción de los electrones acelerados sobre la muestra da lugar a una serie de procesos que proporcionan diferentes tipos de información. Parte de los electrones son retrodispersados, y otros ionizan los átomos del material, lo que origina la emisión de electrones secundarios, Auger, radiación X, etc. Las imágenes obtenidas con electrones secundarios proporcionan una imagen real de las secciones transversales, mostrando de este modo la topografía de las superficies estudiadas. En cambio el contraste asociado a las imágenes de electrones retrodispersados está asociado con el número atómico del material (a mayor número atómico medio, mayor intensidad). Adicionalmente, en condiciones de bajo voltaje puede obtenerse un contraste asociado con las distintas orientaciones cristalográficas. Por lo tanto, diferencias en el contraste dan cuenta del tamaño de los granos y de la presencia de más de una fase. Para verdaderamente distinguir la presencia de más de una fase en el recubrimiento, se debe inclinar la muestra. Si el contraste en la imagen se ve modificado no se trata de una segunda fase, si no de un grano con una orientación distinta a la contigua. Un requisito obligado para la realización de este tipo de observaciones es la ausencia de deformación plástica en la superficie bajo estudio, por lo que las muestras deben ser electropulidas o pulidas de manera convencional acabando con sílice coloidal.

A través del análisis de la radiación X procedente de la muestra como consecuencia de la interacción con el haz, se puede conocer la composición cuantitativa del material con una precisión aproximada del 1% en composición atómica, siendo el tamaño del volumen analizado del orden de  $1 \mu\text{m}^3$ . La técnica que se ha utilizado para determinar la composición del recubrimiento en este trabajo se conoce como *EDX* o *EDS* ( Electron Dispersion Spectroscopy). Este método consiste en analizar la energía del

fotón de rayos X, que se determina a partir de la ionización que produce al incidir sobre un monocristal semiconductor.

La caracterización microestructural de las secciones transversales pulidas ha sido llevada a cabo a través de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución (SEM) JEOL JSM 6500, equipado con un cátodo de emisión de campo tipo schottkey, detectores de electrones secundarios y retrodispersados (4 diodos), infrarrojos y un analizador de dispersión de energía de rayos X (*EDX*).

#### *4.3.2.2.1 Espectroscopia por dispersión de rayos X*

El análisis de los rayos X característicos de las muestras es una de las diversas técnicas con las que analizar su composición. La técnica *EDX* (Energy Dispersive X-Ray Microanalysis) permite detectar la presencia de un elemento cuya concentración sea de algunos cientos de partes por millón (ppm). Esta técnica analiza los fotones de rayos X generados por la muestra, al incidir sobre ella el haz electrónico del *SEM*. Para ello se emplea un analizador multicanal que discrimina los fotones de rayos X en función de su energía. En el análisis de los resultados deben tenerse en cuenta el número atómico *Z* de los elementos estudiados, así como la absorción de rayos-X y los fenómenos de fluorescencia. Dichas correcciones, conocidas como *ZAF*, se realizan de modo automático en el sistema comercial empleado.

#### 4.3.2.3 Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerzas atómicas (*AFM*; Atomic Force Microscopy) se basa en la detección y estudio de las fuerzas que experimenta una punta afilada colocada en el extremo de una micropalanca o cantilever, al interaccionar con la superficie de la muestra. Un sistema óptico compuesto por un láser y un fotodiodo, se encarga de monitorizar las deflexiones que estas fuerzas provocan en la micropalanca al recorrer la superficie de estudio. El posicionamiento tridimensional de la punta y la muestra se lleva a cabo mediante un sistema de piezoeléctricos similar al empleado en un *STM*. Con ayuda de un circuito de retroalimentación y una unidad electrónica de control, se consiguen obtener imágenes topográficas que pueden alcanzar resolución atómica. Esta técnica permite alcanzar una resolución vertical de décimas de angstroms, y una resolución lateral algo mayor.

Las fuerzas aparecidas entre la punta y la muestra dependen de ambos materiales y de la distancia relativa a la que se encuentren (*Fig. 4.5*), de modo que pueden aparecer fuerzas elásticas repulsivas (en contacto) o atractivas de corto y largo alcance (capilares, de adhesión, Van der Waals, magnéticas). El estudio de estas fuerzas permite completar la información topográfica. Atendiendo al tipo de fuerzas detectadas por el *AFM* y a la distancia punta - muestra, pueden distinguirse dos modos principales de trabajo denominados modo de contacto y modo de no contacto [11].

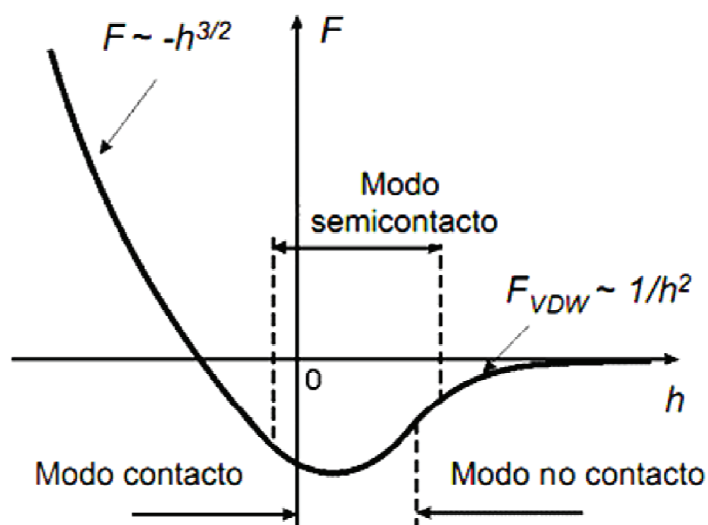
- Modo de contacto. En este primer caso, la punta mantiene el contacto físico con la muestra mientras recorre y estudia su superficie. Aparecen por tanto fuerzas de carácter repulsivo entre la

punta y la muestra, que dependerán de sus propiedades elásticas. Durante el proceso de barrido, puede mantenerse constante la altura entre punta y muestra, o la fuerza detectada entre ambas, obteniendo en ambos casos una imagen de topografía con ayuda del sistema de detección óptico, el circuito de retroalimentación y los piezoeléctricos. En el caso de emplear puntas conductoras, esta técnica permite además analizar las propiedades eléctricas de la superficie.

- Modo de no contacto. Este nuevo modo de trabajo, también denominado modo dinámico, fue desarrollado por Albrecht [12] en 1991, tras estudiar la interacción entre la muestra y una punta colocada en una micropalanca oscilante a una frecuencia y amplitud determinadas. Este modo, al igual que el modo contacto, consigue alcanzar resolución atómica [13]. Al no existir contacto alguno entre punta y muestra durante el estudio de su superficie, esta técnica permite ampliar la posibilidad de estudio a muestras blandas (polímeros, material biológico...).

La amplitud, fase o frecuencia de vibración de la micropalanca son parámetros sensibles a la interacción entre la punta oscilante y la muestra, pudiendo utilizar el circuito de retroalimentación cualquiera de ellos como variable a partir de la que estudiar la topografía durante el barrido de la superficie de la muestra [14]. Normalmente se emplean la frecuencia (*FM-AFM*; Frequency Modulation Atomic Force Microscopy) o la amplitud (*AM-AFM*; Amplitude Modulation Atomic Force Microscopy). La técnica *AM-AFM* (también denominado “modo tapping”) ha sido el modo comúnmente empleado en la obtención de las imágenes que se muestran en

el presente trabajo de investigación. En este caso, se hace vibrar la micropalanca con su frecuencia de resonancia, provocando una elevada amplitud de oscilación que servirá como parámetro al circuito de retroalimentación del microscopio. Esta amplitud varía dependiendo de la constante de fuerza del cantilever  $k$  y el voltaje aplicado a los piezoeléctricos que provocan la oscilación inicial. Al aproximarse e interactuar el sistema micropalanca-punta con la muestra, aparecen diversas fuerzas capaces de modificar la amplitud de oscilación inicial. Por lo general estas fuerzas suelen ser de tipo Van der Waals (atractivas de carácter intermolecular). El circuito de retroalimentación se encarga de mantener constante esta amplitud de oscilación, mientras la punta recorre la muestra, registrando así una imagen de topografía de la superficie.



**Figura 4.5.** Perfil correspondiente al potencial de interacción entre la punta y la muestra en la que se recoge la variación de la fuerza experimentada por la punta en los distintos modos de interacción con la superficie de la muestra.

#### *4.3.2.4 Difracción de rayos X*

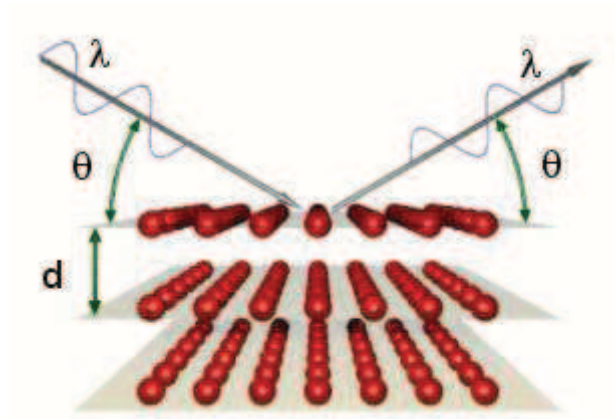
La difracción de rayos X (*XRD*) es una técnica no destructiva muy potente para la caracterización estructural de materiales. Aporta información sobre las estructuras, las fases, la orientación preferencial y otros parámetros como el promedio del tamaño de los granos cristalinos, el grado de cristalinidad, tensiones presentes en la muestra y defectos cristalinos. Los picos que se obtienen en los perfiles de difracción de rayos X provienen de la interferencia constructiva de un haz monocromático de rayos X al ser dispersado por el conjunto de planos de la red paralelos al plano de difracción para ángulos específicos (*Fig. 4.6*).

Los ángulos para los que se produce esta interferencia constructiva pueden deducirse geoméricamente considerando que la diferencia de caminos entre los haces de rayos X tiene que ser un número entero de veces su longitud de onda. Esto está expresado en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta$$

De esta forma, la posición de los picos de difracción depende directamente de la distancia interplanar de los planos que se encuentren paralelos al plano de difracción. Como cada material tiene una estructura cristalográfica diferente, un patrón de difracción de rayos X es único y característico, permitiendo por tanto identificar que fases forman la muestra a estudiar.





**Figura 4.6.** Conjuntos de planos de red paralelos al plano de difracción en una interferencia constructiva de haces de rayos X.

Los difractogramas de rayos X mostrados a lo largo de este trabajo de investigación han sido realizados sobre las superficies de los recubrimientos una vez retirada las capas exteriores, correspondientes a las aleaciones *Al-12.6wt.%Si (AlSi-12)* y *Al-25.5wt.%Si (AlSi-25)*. La adquisición de los difractogramas han sido realizados en un difractómetro Bruker AXS D8 equipado con una fuente de excitación de *Co* junto con un espejo óptico Goebel para obtener haces paralelos y monocromáticos de rayos X. Para limitar la información obtenida a las fases presentes en los recubrimientos se ha procedido a realizar incidencia rasante ( $\theta = 2^\circ$ ). El uso de esta técnica ha sido fundamental tanto para la caracterización cristalina como para la identificación de posibles transformaciones de fases con el incremento de los tiempos de inmersión.

#### *4.3.2.5 Cálculo de diagramas ternarios*

Los diagramas ternarios son una herramienta útil ya que predicen la evolución de un sistema multicomponente en función de la temperatura. A partir del análisis de secciones isotermas podemos visualizar los dominios de fases y las estructuras cristalográficas termodinámicamente estables a una temperatura determinada.

Con el propósito de determinar la fase o fases constituyentes del recubrimiento, se determinó la sección isoterma del sistema ternario Al-Fe-Si a distintas temperaturas empleando el software *MTDATA*.

#### *4.3.3 Técnicas de caracterización mecánicas*

##### *4.3.3.1 Ensayo de dureza Vickers*

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación permanente. Los ensayos de dureza son un método de inspección muy común, que se utilizan para conocer las propiedades mecánicas de un material, debido a la relación que existe entre la dureza y otras propiedades mecánicas del material. Frente a un ensayo de tracción, el cual mide la resistencia de un material a ser alargado o comprimido, su módulo elástico, su límite elástico y su tenacidad, la medida de dureza es un prueba de simple aplicación y relativamente no destructiva.

La dureza no es una propiedad fundamental de un material. La dureza solamente tiene un valor cuantitativo en términos de la deformación local

producida por un indentador de forma específica, con una carga aplicada y para un tiempo aplicado. Sin embargo, a la hora de evaluar las propiedades mecánicas de un recubrimiento, se vuelve en una herramienta muy potente, ya que las interacciones elastoplásticas entre el material y la punta del indentador pueden ser sustraídas en un ensayo de microindentación.

Hay diversos métodos de indentación diferenciándose entre dinámicos y estáticos. Los métodos estáticos, son los métodos convencionales que se han utilizado y se utilizan en nuestros días en aplicaciones metalúrgicas. En estos ensayos un indentador de geometría determinada penetra en la superficie de una muestra cuando se aplica sobre él una fuerza conocida. La dureza,  $H$ , se evalúa a partir de la magnitud de la deformación plástica o permanente observada sobre el material cuando el indentador es retirado. La superficie deformada se determina mediante la medida de la penetración del indentador o bien midiendo directamente el área de la huella residual sobre la superficie del material. La dureza se calcula de acuerdo a la expresión:

$$H = \frac{P}{A} \quad (4.1)$$

donde  $P$ , es la fuerza normal aplicada al indentador y  $A$ , es el área superficial de la huella residual.

El estudio de las propiedades mecánicas en esta memoria ha sido efectuado empleando un microdurómetro convencional, equipado con una punta tipo *Vickers* y un equipo de microindentación instrumentada, equipado con puntas piramidales de distinta geometría (*Berkovich*, *Cube-Corner*). Las indentaciones *Vickers* han sido realizadas en las secciones

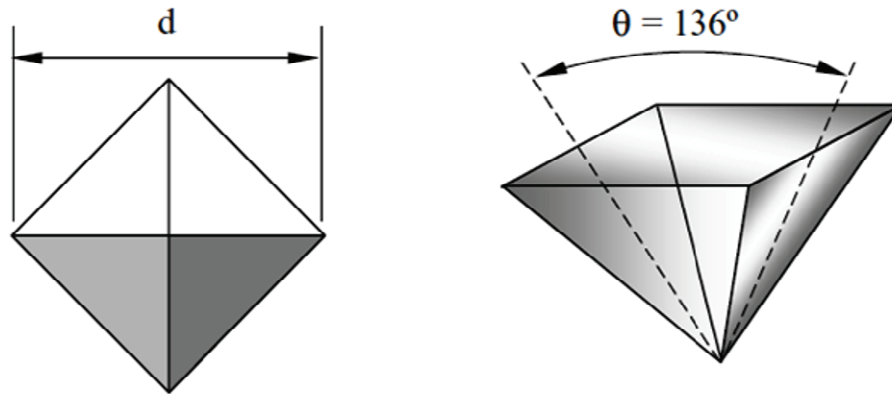
transversales pulidas a lo largo de líneas perpendiculares a la superficie recubierta. Estas indentaciones fueron llevadas a cabo en un equipo Wilson usando cargas de 10 g durante 15 s. La medida de las huellas efectuadas se llevó a cabo con un microscopio óptico acoplado al indentador, utilizando un objetivo de 400 aumentos.

El método *Vickers* se desarrolló en 1925 y continúa siendo el más utilizado en la actualidad. El indentador de diamante *Vickers* (Fig. 4.7) tiene la forma de una pirámide de base cuadrada con un ángulo apical de  $136^\circ$  entre las caras.

La dureza *Vickers* se calcula usando la carga del indentador  $P$  y el área superficial de la impresión permanente. La presión de contacto medida  $p_m$  está dada por la carga dividida por el área proyectada de la impresión. La dureza *Vickers* se calcula mediante:

$$HV = \frac{2P}{d^2} \operatorname{sen} \frac{136^\circ}{2} = 1.86 \frac{P}{d^2} \quad (4.2)$$

Siendo  $d$  (mm) la longitud de la diagonal medida sobre la huella residual una vez retirado el indentador tipo *Vickers*. En la práctica el valor de la diagonal que se utiliza es la media aritmética de las dos diagonales medidas. Debido a que el vértice de la pirámide del indentador de diamante *Vickers* puede ejecutarse muy agudo, es posible realizar indentaciones de pequeña profundidad (décimas de micra), por lo que la dureza *Vickers* suele denominarse microdureza. La determinación del tamaño de la indentación debe efectuarse mediante microscopía óptica, por lo que el indentador suele estar montado en el cuerpo de un microscopio metalográfico.



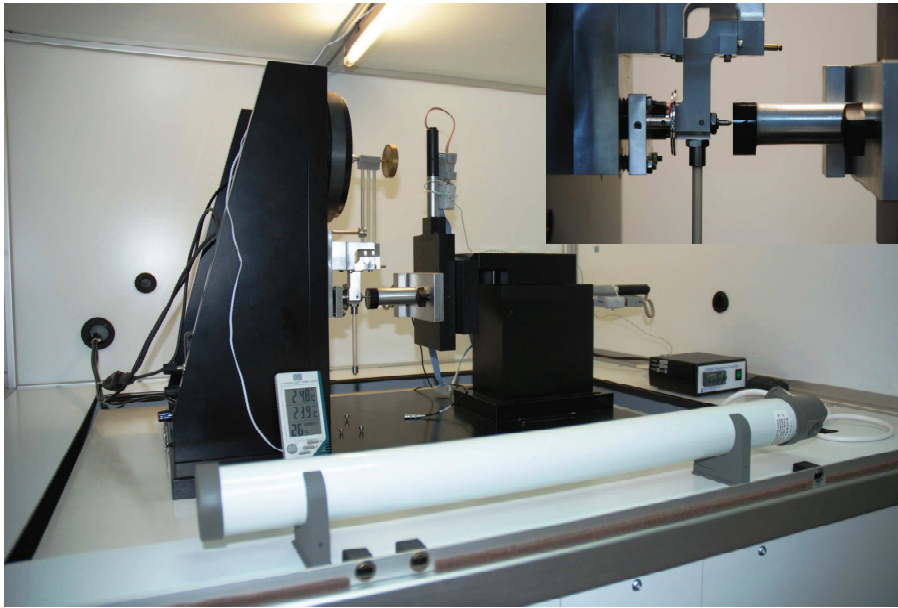
**Figura 4.7.** Geometría de una punta *Vickers*.

#### 4.3.3.2 Ensayo de dureza Berkovich

El segundo de los indentadores empleados, consiste en un ultramicroindentador instrumentado Nanotest 600 de la casa comercial Micromaterials (*Fig. 4.8*), el cual permite realizar ensayos dinámicos obteniendo distintos parámetros a partir de los cuales se pueden obtener distintas propiedades mecánicas, como el módulo de Young, el coeficiente de endurecimiento por deformación, el límite elástico, etc.

En los ensayos de indentación instrumentada, el área de contacto es inferida a partir de los datos obtenidos en las curvas de carga versus desplazamiento ( $P-h$ ) y de la geometría del indentador empleado. La curva  $P-h$  obtenida permite calcular, entre otras propiedades, la dureza, y el módulo de Young. En la figura 4.9 se muestra el perfil típico de una curva  $P-h$  correspondiente a un ensayo de indentación instrumentado, así como los parámetros más importantes para la obtención del área de contacto

correspondiente al valor de carga máxima registrado durante el ensayo. A continuación se muestra una breve descripción de estos parámetros, tal y como fueron desarrollados por Oliver y Pharr [15].



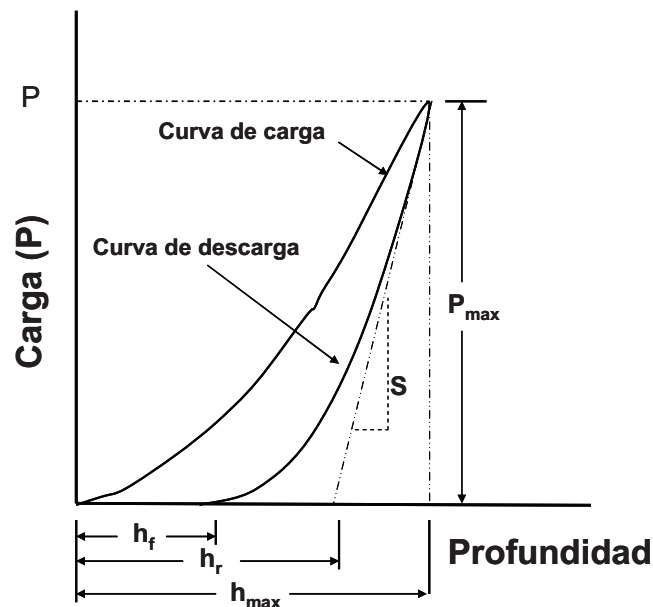
**Figura 4.8.** Ultramicroindentedor instrumentado Nanotest 600, el inset corresponde al detalle de la posición del a punta con respecto a la muestra.

La curva de descarga depende del tipo de deformación. Si se trata de una deformación elástica, la curva de descarga es igual a la de carga, en cambio, si la deformación es elastoplástica, las curva de carga y descarga son diferentes. Oliver & Pharr relacionaron la carga,  $P$ , con el desplazamiento,  $h$ , a través de la profundidad de contacto:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (4.3)$$

donde  $\varepsilon$  es una constante, la cual depende de la geometría de la punta. Para una punta *Berkovich* o esférica  $\varepsilon$  es igual a 0.75, mientras que para una cónica es igual a 0.72. La rigidez en el contacto,  $S$ , a profundidad máxima se define como:

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{\max}} \quad (4.4)$$



**Figura 4.9.** Perfil correspondiente a una curva de carga *versus* profundidad de indentación.

La dureza,  $H$ , se define como la presión media que el material soporta durante la carga ejercida durante el ensayo en el punto de carga máxima.

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (4.5)$$

donde los parámetros  $P_{\max}$  y  $A(h_c)$  representan la carga máxima y el área de contacto proyectada entre el indentador y la muestra, respectivamente.

#### *4.3.3.3 Medida del módulo de Young*

Los valores del módulo de Young han sido obtenidos analizando el tramo de descarga en las curvas de carga *versus* profundidad indentada, empleando para ello el método descrito por Oliver y Pharr. El módulo elástico efectivo se expresa como:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}}, \quad (4.6)$$

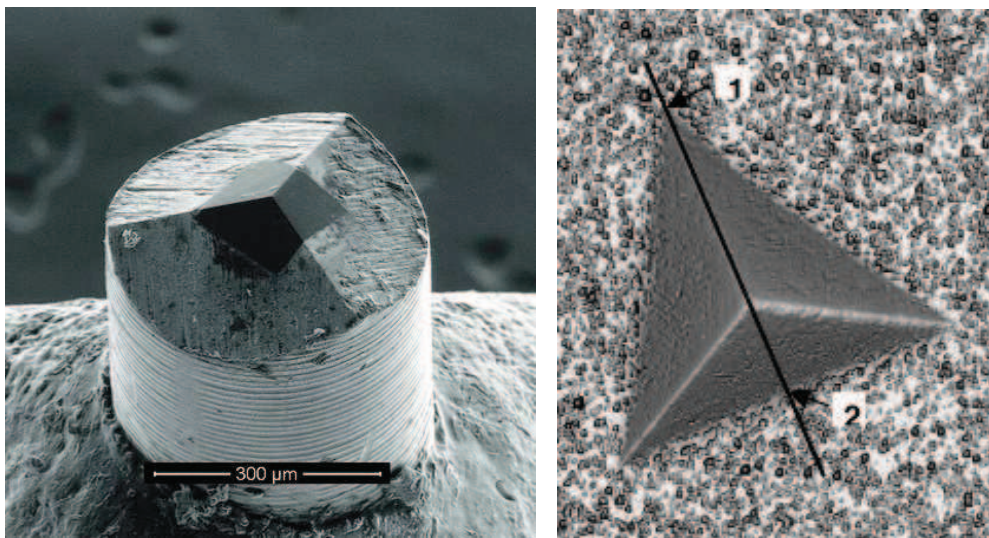
donde  $\beta$  es una constante que depende de la geometría de la punta. En el caso de la punta *Berkovich* esta constante considera que no hay simetría. El módulo elástico efectivo considera el módulo elástico del material pero también el del indentador.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4.7)$$

$\nu$  y  $\nu_i$ , denotan la relación de Poisson y  $E$  y  $E_i$ , el módulo de Young de la muestra y el indentador, respectivamente.  $E_r$  se refiere al módulo de Young efectivo determinado por el software Nanotest (2) perteneciente a la



empresa Micromaterials. Para los experimentos se utilizó una punta con geometría tipo *Berkovich* (Fig. 4.10) cuyo módulo de Young ( $E_i$ ) y coeficiente de Poisson ( $\nu_i$ ) son 1141 GPa y 0.07, respectivamente.



**Figura 4.10.** Geometría de una punta *Berkovich* junto con una imagen de una huella residual tras un ensayo de indentación instrumentada realizada con una punta *Berkovich*.

Las indentaciones realizadas en esta memoria a través del indentador instrumentado Nanotest 600, han sido llevadas a cabo sobre las superficies pulidas una vez retirado el exceso de las aleaciones empleadas en la siliconización. Las cargas empleadas en los ensayos de indentación instrumentado se encuentran comprendidas entre los 60 y los 160 *mN*. No obstante, el uso de cargas tan bajas, incrementa la dificultad a la hora de determinar la dureza del material indentado, ya que las medidas de dureza experimentan variaciones con el descenso en la carga aplicada. La mayor o

menor variación de la dureza viene determinada por el grosor de los recubrimientos bajo estudio. Cuanto menor es el espesor del recubrimiento bajo estudio, mas pequeño es el rango de cargas de indentación disponibles, ya que debemos usar siempre cargas que no indenten a profundidades superiores al 10 % del espesor total del recubrimiento bajo estudio. Sin embargo, cuanto menor es el rango de cargas disponibles, efectos como el tamaño de la indentación, *ISE*, son mucho más acusados y por tanto los valores de dureza pueden llegar a ser extremadamente elevados y no ser representativos del material. De ahí la necesidad de calcular un valor de dureza macroscópico para los recubrimientos o capas delegadas, a partir de indentaciones realizadas en pequeños rangos de carga.

#### *4.3.3.4 Determinación del límite elástico*

La literatura recoge un gran número de trabajos donde se han explorado la posibilidad de realizar medidas del límite elástico con indentadores de distintas geometrías [16-18]. Desde el punto de vista de la teoría elástica clásica los primeros en correlacionar la dureza y el límite elástico a través de ensayos de dureza fueron Hertz [19] y mas recientemente Sneddon [20]. En este modelo, a los materiales se les atribuye un comportamiento elástico lineal y el indentador es considerado como un cuerpo rígido. La deformación producida por el indentador es considerada como puramente elástica y por tanto es aplicable la teoría elástica propuesta por Hertz. Normalmente, este modelo sobreestima la dureza de los materiales, tales como los metales y aleaciones metálicas, donde la relación  $E/\sigma_y$  es elevada. Así pues, en la práctica este modelo sólo es aplicable en materiales donde este cociente es muy bajo y la geometría del indentador es esférica.

Con posterioridad a este modelo elástico, se consideró la deformación realizada en una indentación como puramente plástica. Este modelo está basado en la teoría de campo de líneas de deslizamiento, teoría inicialmente propuesta por Prandtl [23] y posteriormente generalizada por Hill y col. [21]. Muchos de estos modelos se han basado en la relación existente entre la dureza  $H$  y el flujo de tensión  $\sigma_f$  inicialmente propuesta por Tabor [22]:

$$H = C_\phi \sigma_f \quad (4.8)$$

donde el flujo de tensión,  $\sigma_y$ , se define para un valor característico de deformación plástica,  $C_\phi$  representa a un factor de restricción y depende del semiángulo apical  $\theta$ . Este factor fue propuesto originalmente por Prandtl [23] quien aplicó la teoría de deslizamiento de líneas a un indentador de punta plana, encontrando el valor de 2.57 para el criterio de deformación de Tresca y 2.97 para el de von Mises. En este modelo, los materiales son considerados rígidos y la deformación no tiene lugar hasta que se alcanza el límite elástico, después del cual ocurre el flujo plástico del material. Por esta razón, estos valores son solo aplicables a materiales que muestran una transición rígido-plástico, es decir, materiales con una relación  $E/\sigma_y$  muy elevada. Normalmente el valor que toma este factor  $C_\phi$  en los materiales metálicos, cuando la deformación es completamente plástica, se encuentra en el rango de 2.6-3.0 [22,24]

Atkins y Tabor realizaron estudios de indentación con puntas con distintos semiángulos apicales, pudiendo constatar que la dureza obtenida a través de estos ensayos de indentación dependía del semiángulo apical del indentador. Así pues, si se dispone de una serie de indentadores con

distintos semiángulos y conociendo la deformación característica asociada a cada uno de estos indentadores, es posible construir la curva tensión deformación a través de la relación existente entre la dureza y la tensión propuesta por Tabor. No obstante, puede darse el caso en que el factor  $C_\phi$  sea dependiente de la relación  $E/\sigma_y$ , tal y como sugirió Johnson en su modelo de cavidad expandida [17]. Inicialmente este modelo fue propuesto por Bishop y col. [25] y posteriormente desarrollado por Johnson para indentadores con geometría cónica y piramidal. Este modelo asemeja la deformación introducida por un indentador con geometría cónica o piramidal al volumen de una cavidad esférica o cilíndrica cuando se produce una transición en el material de rígido a plástico. Johnson extrapola una relación entre la dureza,  $H$ , y la relación  $\frac{E}{\sigma_y} \cdot \cot \theta$ , y pudo comprobar que este modelo funciona razonablemente bien cuando el cociente  $E/\sigma_y$  toma valores moderados y asume que el volumen desalojado en la indentación es empujado hacia el interior, de manera elástica, y acumulado bajo la punta del indentador. Para un cono con semiángulo apical,  $\theta$ , la relación anterior toma la forma:

$$\frac{H}{\sigma_y} = \frac{2}{3} \left( 1 + \ln \left( \frac{E \cot \theta}{3\sigma_y} \right) \right) \quad (4.9)$$

Johnson observó que cuando la deformación introducida durante la indentación no alcanzaba el régimen de plasticidad total y por lo tanto, el nivel de deformación introducido en el material se encontraba en la región de transición elastoplástica,  $C_\phi$  incrementaba su valor a medida que la

relación  $E/\sigma_y$  se incrementaba y descendía cuando el semiángulo apical del indentador aumentaba de acuerdo con la expresión:

$$C_\phi = \frac{2}{3} \left[ 1 + \text{Ln} \left( \frac{E}{\sigma_y} \cdot \cot \theta \right) \right] \quad (4.10)$$

Sin embargo, esta formulación asume que el límite elástico permanece constante al considerar que la indentación no introduce endurecimiento por deformación. Así por tanto, la formulación actual de la cavidad expandida no es aplicable a materiales con elevados coeficientes de endurecimiento, ya que pueden experimentar un elevado endurecimiento por deformación.

Hoy en día, con el desarrollo de los nanoindentadores y microindentadores, los cuales permiten realizar indentaciones con cargas en el rango de los  $\mu N$  y  $mN$  han permitido extraer información del flujo plástico de los materiales a través de pequeños volúmenes, y por tanto, realizar la caracterización de capas delgadas y de recubrimientos. Sin embargo, la obtención de las curvas tensión deformación a través de ensayos de indentación instrumentada, dependiendo de la geometría del indentador empleado, puede llegar a ser un ejercicio nada trivial [18]. Muyas son las dificultades y limitaciones que se han señalado a la hora de extraer propiedades del flujo plástico en capas delgadas o recubrimientos, y de si verdaderamente el límite elástico,  $\sigma_y$ , y el coeficiente de endurecimiento,  $n$ , poseen una relación unívoca con el valor de la dureza  $H$  y con el módulo de Young,  $E$ , obtenidos a partir de ensayos de indentación instrumentada [26,27]. A diferencia de las indentaciones realizadas con indentadores esféricos, para los cuales existen soluciones analíticas y modelos bien

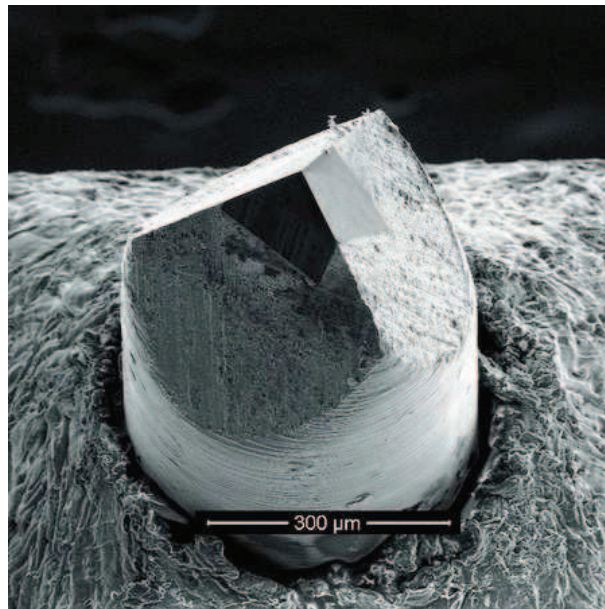
desarrollados, los indentadores tipo *Berkovich* o *Vickers* presentan limitaciones debido a las imperfecciones en la geometría de la punta y con la fuerte dependencia de  $\sigma_y$  y de  $n$  con el conocimiento preciso del radio de la punta [28].

#### *4.3.3.5 Contacto cíclico: ensayo de impacto*

En esta memoria se propone evaluar la resistencia superficial a impacto y la determinación de la tenacidad a fractura de los distintos recubrimientos a través de ensayos de impactos cíclicos.

La realización de los ensayos de impacto se han llevado acabo con un equipo Nanotest 600 (*Micro Materials*) empleando para ello la configuración de impacto consecutivos [29,30]. Como temporizador se ha empleado un solenoide conectado a un relé, el cual ha sido usado para producir los impactos consecutivos sobre la superficie. El indentador empleado en este tipo de ensayos ha sido una punta de diamante con geometría *Cube-Corner* (*Fig. 4.11*), la cual fue acelerada desde una distancia de perpendicular a la superficie de  $12 \mu m$ , produciendo sucesivos impactos con una carga de  $5 mN$ .

La duración total de los ensayos fue de 600 s, durante los cuales la frecuencia de los sucesivos impactos fue cada 4 s (150 impactos en cada ensayo). Se realizaron 20 ensayos en diferentes localizaciones en la superficie de los distintos recubrimientos investigados, recogiendo en cada ensayo las curvas correspondientes profundidad alcanzada por el indentador en función del número de impactos.



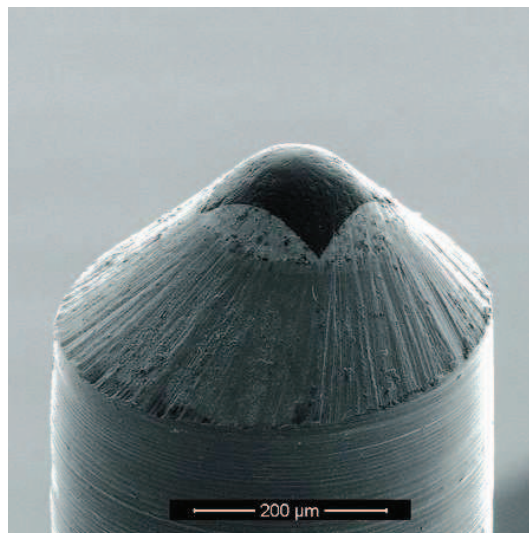
*Figura 4.11.* Imagen de electrones secundarios perteneciente a una punta de indentación con geometría Cube-Corner de la casa comercial Hysitron.

#### 4.3.3.6 Contacto deslizante: Ensayo de rayado

En este trabajo de investigación se propone evaluar la resistencia al desgaste, así como la determinación del coeficiente de fricción, los valores de carga crítica ( $L_C$ ) para los cuales se presentan los diferentes daños, y determinar los distintos modos de fallo manifestados en la superficie de los distintos recubrimientos obtenidos.

La realización de los ensayos de rayado se ha llevado acabo con un equipo Nanotest 600 (*Micro Materials*) empleando para ello rampas de carga creciente desde 0 hasta 200 mN a lo largo de un desplazamiento de

200  $\mu\text{m}$ . Para la realización de un rayado la punta del indentador Knoop (*Fig. 4.12*) realiza tres pasadas, siendo en la segunda donde verdaderamente se realiza el ensayo. Al menos tres ensayos fueron realizados en diferentes localizaciones de la superficie correspondiente a los distintos recubrimientos investigados, recogiendo en cada ensayo información acerca del incremento de la fuerza de fricción con el desplazamiento, así como el perfil provocado por la punta sobre la superficie en función del desplazamiento.



**Figura 4.12.** Imagen de electrones secundarios perteneciente a una punta de indentación con geometría Knoop de la casa comercial Hysitron.



#### 4.4 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> C. Schmidt, A. A. Ignatius. L. E. Claes. Proliferation and differentiation parameters of human osteoblasts on titanium and steel surfaces. *J. Biomed Mater. Res.* 2001; 54: 209-215.
- <sup>2</sup> K. Anselme, B. Noël, P Hardouin. Human osteoblast adhesion on titanium alloy, stainless steel, glass and plastic substrates with same surface topography. *J. Mater Sci Mater Med.* 1999; 10: 815-819.
- <sup>3</sup> K. Merritt, J. J. Rodrigo. Immune response to synthetic materials. Sensitization of patients receiving orthopaedic implants. *Clin. Orthop. Relat. Res.* 1996; 326: 71-79.
- <sup>4</sup> D. A. Basketter, G. Briatico-Vangosa, W. Kaestner, C. Lally, C. Bonthick, W. J. Nickel. Cobalt and chromium in consumer products: a role in allergenic contact dermatitis? *Contact Dermatitis.* 1993; 28: 15-25.
- <sup>5</sup> A. Yamamoto, Y. Kohyama, T. Hanawa. Mutagenicity evaluation of forty-one metal salts by the umu test. *J. Biomed Mater Res.* 2002; 59: 176-183.
- <sup>6</sup> J. Menzel, W. Kirschner, G. Stein. High nitrogen containing Ni-free austenitic steels for medical applications. *ISIJ Int.* 1996; 36: 893-900.
- <sup>7</sup> A. Yamamoto, Y. Kohyama, D. Kuroda, T. Hanawa. Cytocompatibility evaluation of ni-free stainless steel manufactured by nitrogen adsorption treatment. *Mater Sci Eng C.* 2004; 24: 737-743.
- <sup>8</sup> M. Fini, N. Aldini, P. Torricelli, G. Giavaresi, V. Borsari, H. Lenger, J. Bernauer, R. Giardino, R. Chiesa, A. Cigada. A new austenitic stainless steel with negligible nickel content: an in vitro and in vivo comparative investigation. *Biomaterials.* 2003; 24: 4929-4239.
- <sup>9</sup> X. Liu, P. K. Chu, C. Ding. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R.* 2004; 47: 49-121.

- <sup>10</sup> M. M. Haque, M. A. Malaque. « Effect of process variables on structure and properties of aluminium-silicon piston alloy”. *Journal of Materials Processing Technology*. 77. pp. 122-128. 1998.
- <sup>11</sup> Y.Martin, C.C.Williams y H.K.Wickramasinghe. *J. Appl. Phys.* 1987; 61: 4723.
- <sup>12</sup> T.R.Albrecht, P.Grüter, D.Horne y D.Rugar. *J. Appl. Phys.* 1991; **69**: 668.
- <sup>13</sup> F.J.Giessibl, *Science* 1995; **267**: 68.
- <sup>14</sup> R.García y R.Pérez. *Surf. Sci. Reports* 2002; **47**: 197.
- <sup>15</sup> Oliver W.C and Pharr G.M. *J. Mater. Res.* 1992;7:1564.
- <sup>16</sup> J. R. Cahoon, W. H. Broughton, A. R. Kutzak. The determination of yield strength from hardness measurements. *Metallurgical Transactions*. 1970; 2: 1971.
- <sup>17</sup> K. L. Johnson. Extraction of flow properties of single-crystal silicon carbide by nanoindentation and finite-element simulation. *J. Mech, Phys Solids* 1970; 18: 115.
- <sup>18</sup> S. Shim, J. Jang, G. M. Pharr. Extraction of flow properties of single-crystal silicon carbide by nanoindentation and finite-element simulation.
- <sup>19</sup> H. Hertz. *J reine und angewandte Mathematik*. 1882; 92: 156.
- <sup>20</sup> I. N. Sneddon. *Int. J. Engin. Sci.* Pergamon Press. 1965; 3: 47
- <sup>21</sup> R. Hill, E. H. Lee, S. J. Tupper. *Proceedings of the Royal Society, London A*. 1947; 188: 273-289.
- <sup>22</sup> D. Tabor. *The hardness of metals*. Oxford: Oxford Univeristy Press; 1951.
- <sup>23</sup> L. Prandtl. *Nachr Ges Wiss, Gottingen. Math Phys K1* 1920:74.
- <sup>24</sup> A. G. Atkins, D. Tabor. *J. Mech Phys Solids* 1956; 13: 149.
- <sup>25</sup> R. F. Bishop, R. Hill, N. F. Mott. *Proc. Phys. Soc.* 1945; 57: 149.
- <sup>26</sup> M. Dao, N. Chollacoop, K. J. Van Vliet, T. A. Venkatesh, S. Suresh. Computational modelling of the forward and reverse problems in instrumented sharp indentation. *Acta Mater.* 2001; 49: 3899.

<sup>27</sup> O. Casals, J. Alcalá. The duality in mechanical property extractions from Vickers and Berkovich instrumented indentation experiments. *Acta Mater.* 2005; 53: 3545.

<sup>28</sup> E. G. Herbert, W. C. Oliver, G. M. Pharr. *Philos Mag.* 2006; 86: 5521.

<sup>29</sup> B. D. Beake, S. P. Lau, J. F. Smith, R. Madani, C. A. Rego, R. I. Cherry, T. Wagner. *Diam. Relat. Mater.* 2002; 11: 1606.

<sup>30</sup> B.D. Beake, S. P. Lau, J. F. Smith. *Surf. Coat. Technol.* 2004; 177: 611.



## 5.0

### *Caracterización microestructural*

---

Las aleaciones de aluminio seleccionadas para realizar el procesado de siliconización en fase líquida son *Al-12.6wt.%Si* y *Al-25.5wt.%Si* denominadas respectivamente como *AlSi-12*, *AlSi-25*. Tal y como se describe en la parte experimental, el primer procesado se realizó utilizando una inmersión convencional, mientras que el segundo se realizó en el simulador Rhesca. En ambos procesos se han optimizado parámetros de procesado distintos, tal y como se recoge a continuación.

#### 5.1 RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DE LA SILICONIZACIÓN EFECTUADA EN *AlSi-12*

El proceso de siliconización ha sido realizado a distintos tiempos de inmersión a fin de conocer los cambios en la microestructura y composición del recubrimiento depositado, así como la evolución de la intercara acero /

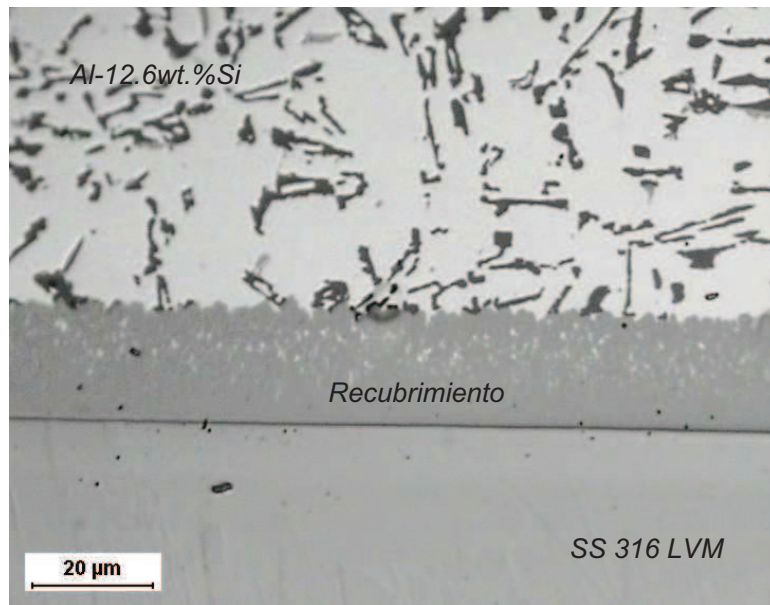
recubrimiento. Los tiempos de inmersión empleados han sido desde los 60 hasta los 900 s. Este rango tan amplio en la coordenada temporal ha servido para realizar un estudio básico sobre el efecto del tiempo de inmersión en las características del recubrimiento. Los resultados más relevantes se resumen a continuación.

### 5.1.1 Morfología y microestructura

Tras el proceso de siliconización se forma sobre la superficie del acero un recubrimiento homogéneo, denso y compacto, firmemente adherido al sustrato. La figura 5.1 muestra la sección transversal correspondiente a la siliconización realizada tras un tiempo de inmersión de 60 s. En esta imagen se pueden diferenciar claramente tres zonas. En primer término: el sustrato de *acero*, a continuación el recubrimiento propiamente dicho, con un espesor entorno a las 17  $\mu\text{m}$  y por último, cristales de aluminio primario junto a agujas de silicio eutéctico (gris oscuro), correspondientes a remanentes de la aleación *AlSi-12* que no ha reaccionado con los elementos difundidos desde el acero.

La interfaz recubrimiento/acero es plana y continua, lo que contrasta con las observadas en procesos de galvanizados o aluminizados con *Al* puro, donde la morfología que presenta el recubrimiento es en forma de “lengüetas”, las cuales crecen hacia el interior [1,2,3]. Dichas intrusiones del recubrimiento se producen tras una elevada difusión del *Al* hacia el interior del sustrato metálico, formando intermetálicos del tipo *FeAl<sub>3</sub>* y *Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>*. Estas estructuras a modo de columnas crecen en la dirección de difusión del *Al*, perpendicular a la superficie del sustrato, y actúan como

concentradores de tensiones pudiendo llegar a producir la rotura o descohesión del recubrimiento [4].



**Figura 5.1.** Imagen de microscopía óptica realizada en la sección transversal correspondiente a un proceso de siliconización efectuado durante 300 s.

Eggeler y col. [1] investigaron la influencia que ejerce la adición de *Si* en el crecimiento de recubrimientos desarrollados sobre aceros de baja aleación en baños de aluminio puro. Eggeler encontró que bastaba con incorporar un 2 % en masa de *Si* al baño de aluminio para reducir la tasa de crecimiento del recubrimiento, así como su espesor, tal y como pusieron de manifiesto Gitting y col. [5]. No obstante, en la figura 5.1 se ha podido constatar la ausencia de lengüetas en la morfología del recubrimiento desarrollado sobre el *SS 316 LVM*, evidenciando que la incorporación de *Si* a las aleaciones de aluminio, modifica el modo de crecimiento del recubrimiento desde el acero hacia el baño con independencia de si el acero

posee una estructura *FCC* [3] o *BCC* [5]. La reducción en la tasa de crecimiento, así como, el cambio en el modo de crecimiento del recubrimiento, favorecen la estabilidad de la interfaz.

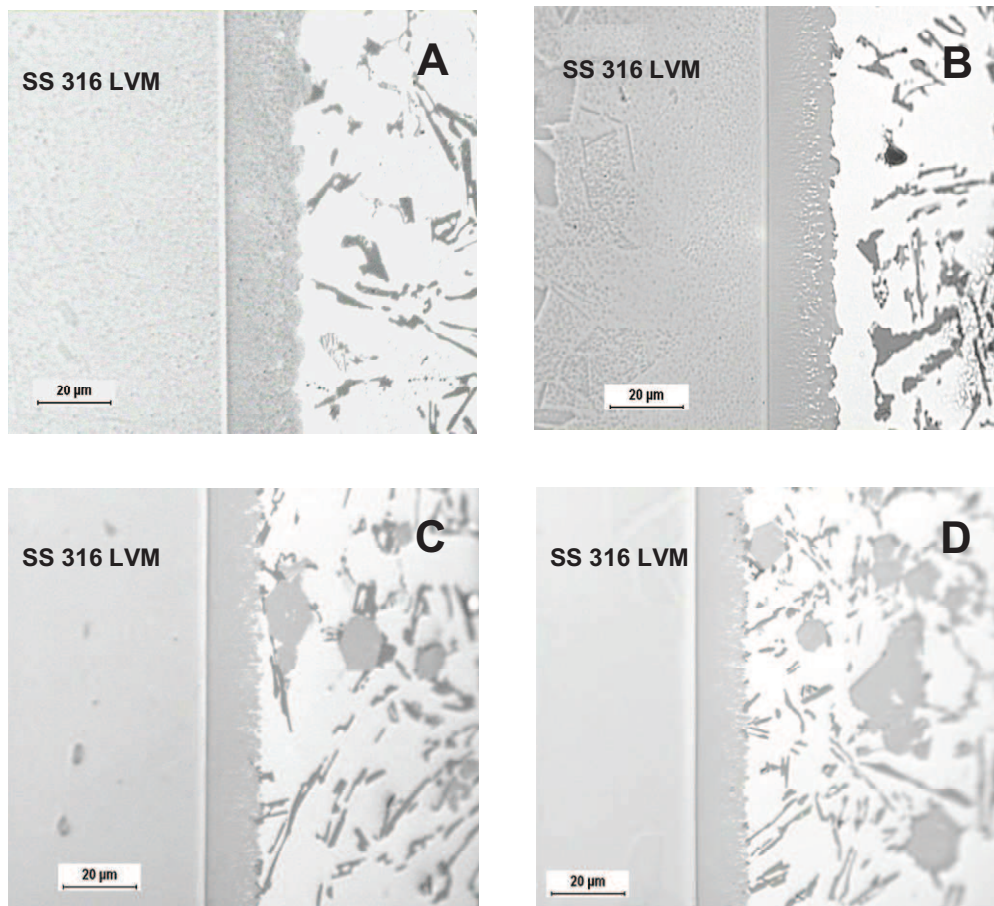
Como se puede apreciar en las imágenes de microscopía óptica (*Fig. 5.2*), todos los tiempos estudiados muestran idéntica morfología en el recubrimiento sin producirse cambios en la morfología de la interfaz acero / recubrimiento. Sin embargo, los espesores en el recubrimiento si que muestran una evolución con el tiempo. A medida que el tiempo de inmersión aumenta se puede apreciar un descenso en el grosor del recubrimiento (Imágenes C y D) junto con la precipitación de grandes islas de *Si* en el exceso de aleación *AlSi-12*.

La figura 5.3 muestra la variación del espesor del recubrimiento en función del tiempo de inmersión. Puede apreciarse como a tiempo superiores a 300 s se produce una disminución acusada del espesor, tal y como ponen de manifiesto las imágenes C y D en la figura 2 como consecuencia de que las interfaz substrato / recubrimiento y recubrimiento / baño alcanzan el equilibrio térmico y el flujo de calor, y por tanto la transferencia de calor cesa (apéndice A-1). La disolución de la parte externa del recubrimiento, la cual se encuentra en contacto con el exceso de la aleación *AlSi-12*, y la formación y crecimiento de cristales de *Si* están correlacionados. El proceso de crecimiento de estos cristales de silicio es semejante al de un proceso de esferoidización del *Si* (Apéndice A-2).

La microestructura en forma de granos columnares en el recubrimiento presenta ciertas similitudes con la de las aleaciones coladas enfriadas en el interior de un molde. Dado que las probetas de *SS 316 LVM* se encuentran a

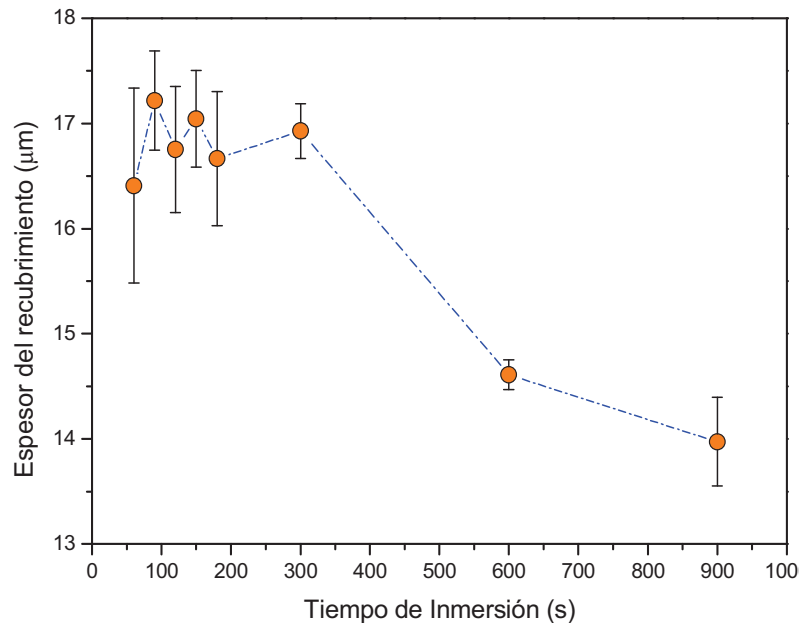


temperatura ambiente (20 °C) cuando son introducidas en el baño *AlSi-12*, el cual se encuentra a una temperatura de 765 °C, el comportamiento que presentan es semejante al de las paredes de un molde durante la solidificación de una colada. La elevada diferencia de temperaturas entre el substrato y el caldo, junto con la elevada conductividad térmica del *SS 316 LVM* [6], favorece una elevada tasa de enfriamiento, propiciando de este modo, la rápida nucleación y crecimiento de cristales columnares con estructura dendrítica.



**Figura 5.2.** Imágenes de microscopía óptica realizadas en las secciones transversales correspondientes a distintos tiempos de inmersión en el baño

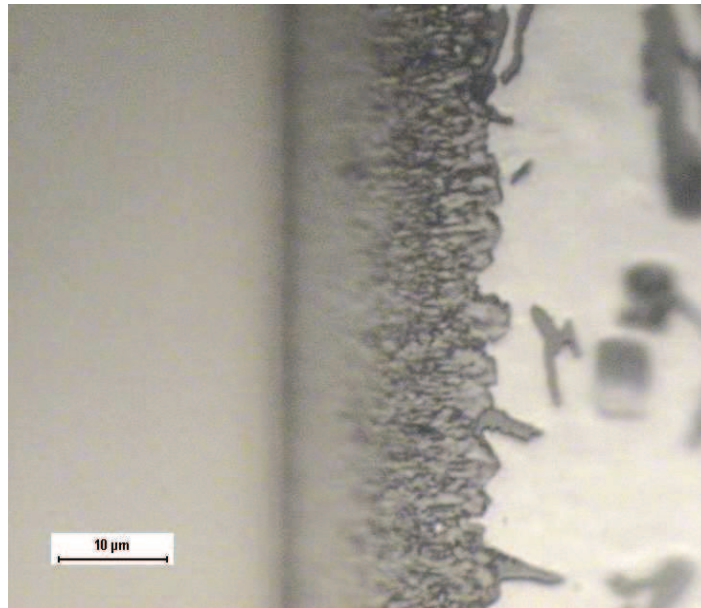
*AlSi-12*. Las metalografías A, B, C y D corresponden a tiempos de inmersión de 60, 90, 600 y 900 s.



**Figura 5.3.** Variación del espesor del recubrimiento obtenido tras un proceso de siliconización en *AlSi-12* en función del tiempo de inmersión.

El origen dentrítico en la morfología del recubrimiento (*Fig. 5.4*) es debido a dos factores; el primero de ellos es consecuencia del elevado gradiente de temperaturas existente entre el *SS 316 LVM* y el baño fundido, y el segundo es el propio contenido de *Si* en la aleación constituyente del baño. El gradiente térmico promueve la rápida solidificación del recubrimiento sobre el sustrato, ya que solo al subenfriar la temperatura del baño por debajo de la temperatura de fusión, la nucleación heterogénea del recubrimiento puede dar comienzo sobre la superficie metálica. Cuanto mayor sea la diferencia de temperaturas entre la superficie del *SS 316 LVM*

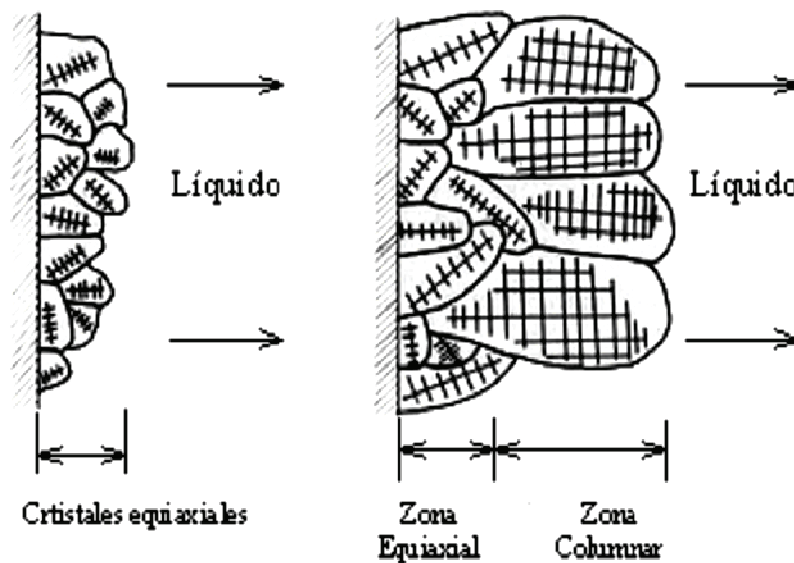
y el baño, mayor será la tasa de enfriamiento, dando lugar a una nucleación heterogénea, con tamaños de grano finos, sobre la superficie del sustrato.



**Figura 5.4.** Micrografía óptica correspondiente a la sección transversal del *SS 316 LVM* siliconizado tras la siliconización llevada a cabo a 765 °C durante el tiempo de inmersión de 120 s. Esta imagen muestra claramente el crecimiento dendrítico presente en el recubrimiento con un tamaño de grano menor de 1  $\mu\text{m}$ .

El crecimiento del recubrimiento se desarrolla a partir de estos cristales pequeños submicrométricos, más o menos equiaxiales, lo cuales serán de menor tamaño cuanto mayor sea la tasa de enfriamiento. Estos cristales dan lugar a una región más densa y compacta dentro del espesor del recubrimiento. A continuación, se produce una segunda zona donde el crecimiento es direccional, con sentido contrario al flujo de calor en el

interior de las muestras de *SS 316 LVM*. La morfología presente en esta segunda región son granos de mayor tamaño con estructura dendrítica tipo columnar (*Fig. 5.5*).



**Figura 5.5.** Esquema del crecimiento del recubrimiento que consta de una zona interna de granos equiaxiales submicrométricos, seguido de una zona de granos columnares cuya longitud depende del gradiente de temperaturas existentes en la interfaz baño / substrato y del tiempo de inmersión.

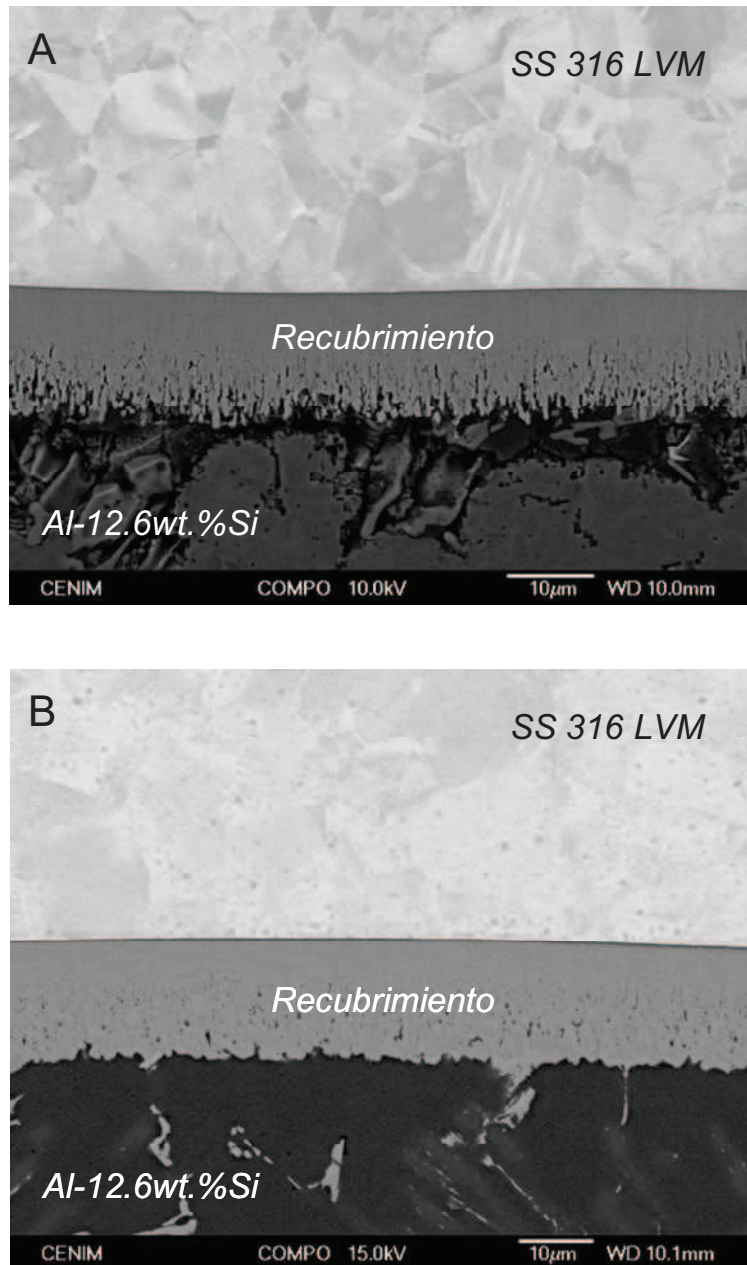
### 5.1.2 Composición química

En la parte más externa del recubrimiento se puede apreciar la presencia de cristales de aluminio ocluidos en los resquicios interdendríticos, siendo esta zona del recubrimiento menos densa y compacta que la anterior.

Anteriormente se ha mencionado como las elevadas tasas de enfriamiento propician el desarrollo de recubrimientos con tamaños de grano fino. Sin embargo, el propio contenido de *Si* del baño quizás sea la mayor causa del afino en el tamaño de grano, ya que este elemento posee una elevada afinidad electrónica con el *Fe* permitiéndole por tanto formar numerosos compuestos intermetálicos [7]. Así pues, cuanto mayor sea la tasa de enfriamiento, mayor será la difusión y solubilidad del *Si* hacia la interfaz *SS 316 LVM / AISi-12* para una concentración de *Fe* difundido desde el acero hacia el baño. De este modo se consigue que disminuya el tiempo de homogeneización del recubrimiento, evitándose la difusión del *Al* y del *Si* hacia el interior del sustrato metálico, lo que favorece el desarrollo de una interfaz plana [8-15].

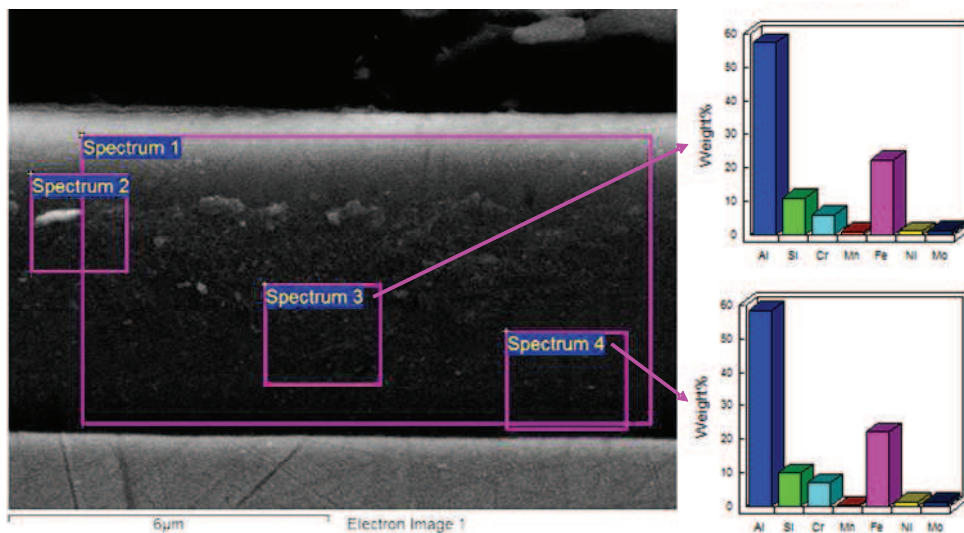
Las imágenes de microscopía óptica mostradas hasta el momento permiten caracterizar los espesores desarrollados en cada uno de los tiempos de inmersión realizados y la morfología dendrítica del recubrimiento. La microscopía electrónica de barrido (*MEB*) permite resolver con mayor precisión el número de fases presentes en el recubrimiento y su composición.

La ausencia de contraste en las imágenes de electrones retrodispersados (*Fig. 5.6*), refleja previsiblemente la constitución del recubrimiento por una única fase. Con el propósito de corroborar esta hipótesis, se seleccionaron distintas áreas para la realización de espectroscopia de difracción de rayos X. Así mismo, también se han realizado perfiles punto a punto en la dirección perpendicular a la interfaz acero / recubrimiento para comprobar la existencia o no de gradientes composicionales.



**Figura 5.6.** Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la sección transversal de una siliconización llevada a cabo durante 120 s (A) y 300 s (B) de inmersión en *AlSi-12*.

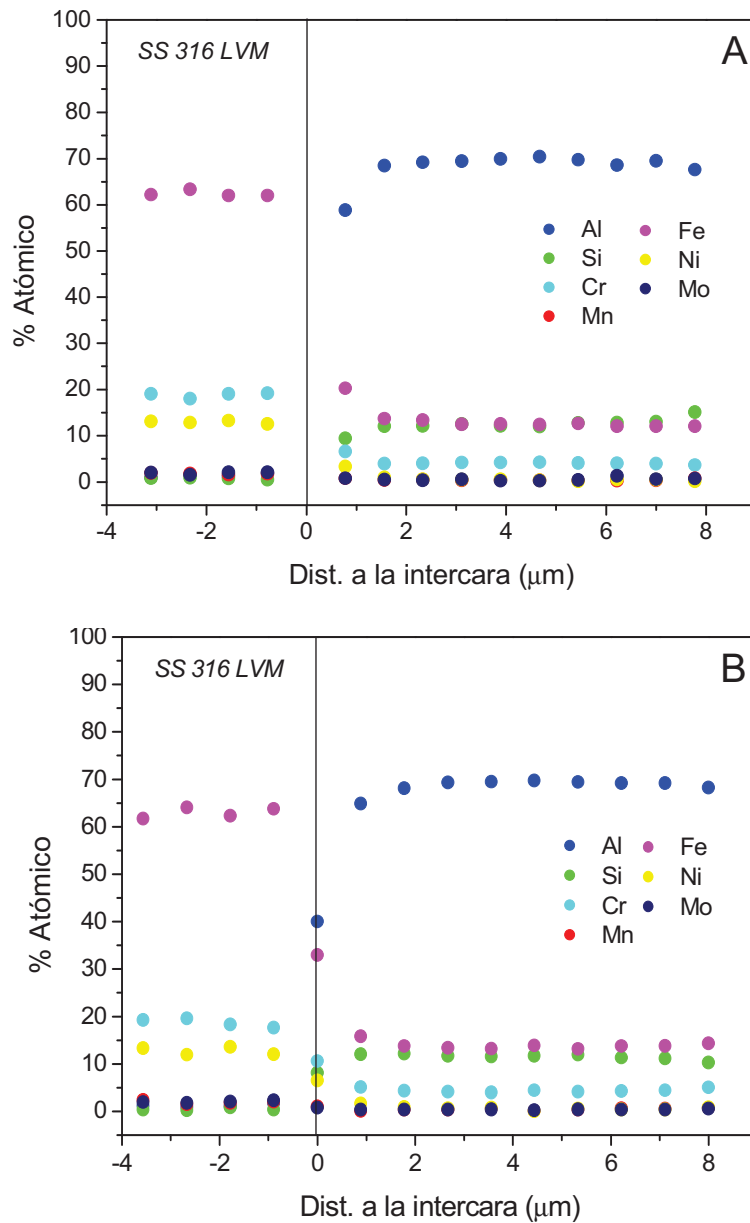
La figura 5.7 recoge una imagen correspondiente a la sección transversal del recubrimiento obtenido tras 60 s de inmersión en *AlSi-12* una vez retirado el exceso de aleación *Al-12.6wt.%Si*. En esta imagen se puede observar las áreas en las cuales se ha realizado la espectroscopía de rayos X y su composición química (% masa). Como puede apreciarse los porcentajes mayoritarios corresponden al *Al*, *Fe*, *Si* y *Cr*, sin variaciones significativas en las distintas zonas del recubrimiento.



**Figura 5.7.** Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la sección transversal del recubrimiento obtenido tras 60 s de inmersión en *AlSi-12* y composición (% masa) en dos zonas del recubrimiento.

Los perfiles de composición realizados en la dirección perpendicular a la intercara se recogen en la figura 5.8 para los tiempos de inmersión de 60 y 600 s. En estos perfiles se puede ver claramente la ausencia de gradientes composicionales en el espesor del recubrimiento. Tal y como se puede observar en esta figura, la concentración atómica (% at.) del elemento mayoritario es la correspondiente al *Al*, con una porcentaje aproximado de

un 70 % at., seguida de aproximadamente un 11 % at. pertenecientes al *Fe* y al *Si*, y finalmente una concentración entorno a un 5 % at. para el *Cr*.



**Figura 5.8.** Perfil correspondiente a las concentraciones de los elementos constituyentes del recubrimiento tras un tiempo de inmersión de 60 s (A) y 600 s (B) en el baño *AlSi-12*.



Los valores medios correspondientes a los microanálisis de rayos X (EDX) realizados en las muestras sometidas a tratamientos de siliconización en *AISI-12* durante 60, 120, 300 y 600 s, se recogen en la tabla 5.1. Esta tabla pone de manifiesto como el sistema recubrimiento / acero permanece estable para todos los tiempos de inmersión estudiados, ya que en todos los casos la composición del recubrimiento permanece constantes. Este hecho refleja, que la difusión de los elementos provenientes del *SS 316 LVM* ocurre en los primeros instantes en los que tiene lugar la elevada tasa de enfriamiento en la interfaz del acero en contacto con el baño *Al-12.6wt.%Si*. A partir de estos microanálisis, se puede establecer que la fase constituyente del recubrimiento podría ser un compuesto intermetálico del tipo  $Al_xFe_ySi_z$ , cuya estequiometría más probable sea:  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

Una herramienta útil para discernir la evolución de un sistema multicomponente en función de la temperatura son los diagramas de equilibrio ternarios. A partir del análisis de estos diagramas, en concreto de las secciones isoterma, es posible visualizar los dominios de fases y las estructuras cristalográficas termodinámicamente estables a una temperatura determinada.

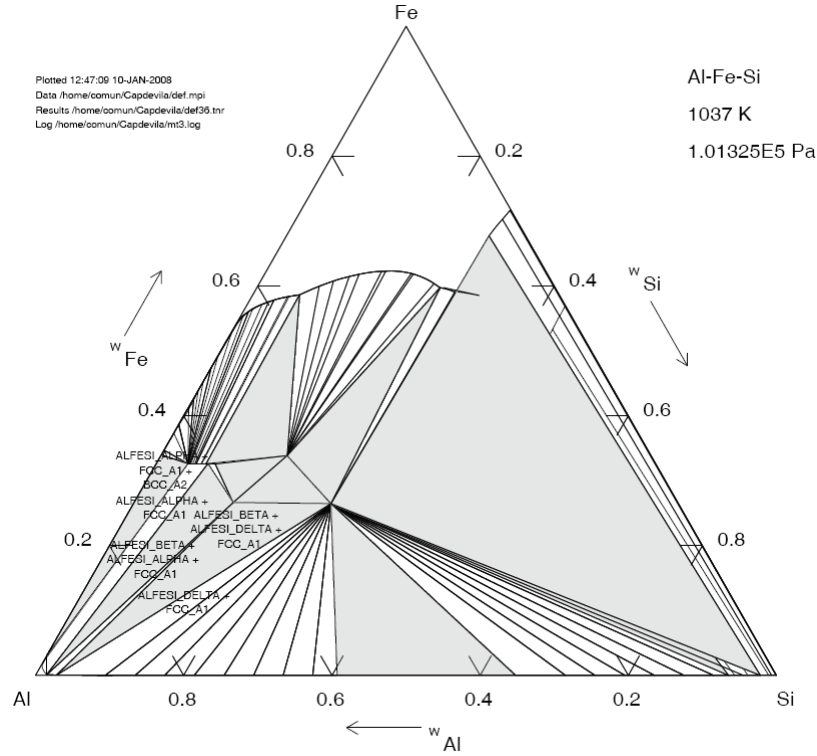
<i>T. de inmersión</i>	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>
<b>60</b>	69.71 ± 0.57	12.35 ± 0.41	12.80 ± 0.47	4.02 ± 0.20	0.36 ± 0.18	0.39 ± 0.18	0.37 ± 0.10
<b>120</b>	70.46 ± 1.02	11.10 ± 0.41	12.00 ± 0.59	4.72 ± 0.21	0.35 ± 0.26	0.37 ± 0.12	0.62 ± 0.17
<b>300</b>	69.79 ± 0.65	10.97 ± 0.21	13.34 ± 0.69	4.52 ± 0.32	0.37 ± 0.22	0.39 ± 0.01	0.40 ± 0.08
<b>600</b>	69.55 ± 0.92	11.24 ± 0.24	13.59 ± 0.33	4.36 ± 0.37	0.47 ± 0.33	0.40 ± 0.12	0.42 ± 0.10

**Tabla 5.1.** Composición química del recubrimiento desarrollado en el baño *AlSi-12* en función del tiempo de inmersión.

### 5.1.3 Fases presentes

La utilización del software *MTDATA* permite realizar cálculos de las secciones isotérmicas y de este modo conocer los compuestos intermetálicos que son estables en condiciones de equilibrio. La sección isotérma a 765 °C del diagrama ternario del Al-Fe-Si (*Fig. 5.9*) muestra que las posibles fases compatibles con el elevado contenido en Al (*Fig. 5.8*) del recubrimiento son los compuestos intermetálicos  $\tau_5$  ( $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ ) y el  $\tau_6$  ( $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ ), resultantes de una reacción peritética [16], junto con cristales primarios de aluminio. Sin embargo, el recubrimiento desarrollado sobre el *SS 316 LVM* presenta una estructura monofásica. Esta discrepancia se explica por la rápida solidificación que se produce en la superficie del acero. La elevada tasa de enfriamiento que se produce en la interfaz acero / baño afecta a las dimensiones de los dominios de las fases presentes a dicha temperatura. Conviene recordar que dichas secciones no contemplan el contenido en Cr del recubrimiento y que podría modificar las dimensiones de estos dominios en el diagrama ternario.

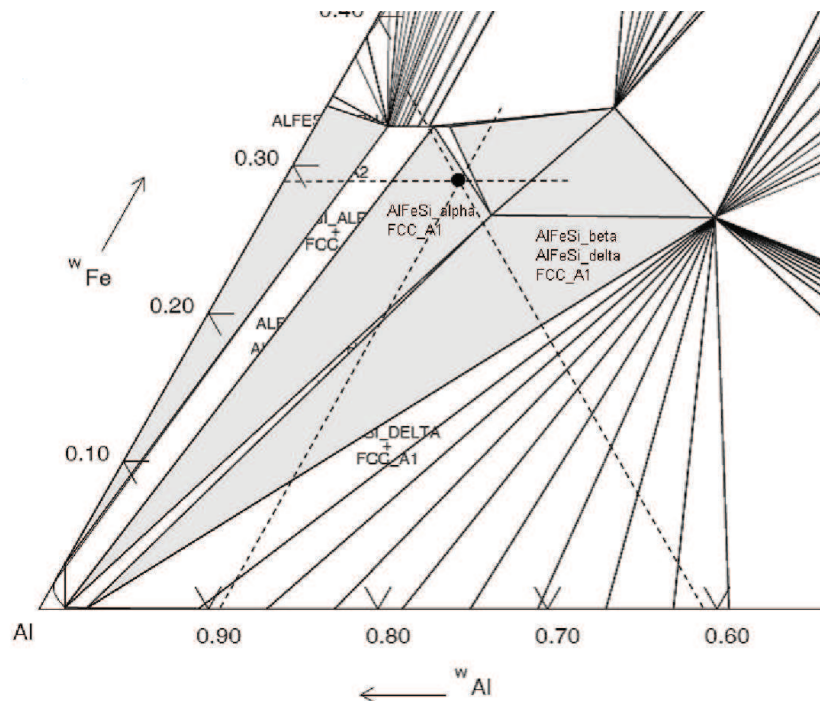
La figura 5.10 recoge la sección isoterma a 765 °C de la región rica en Al del diagrama ternario *AlFeSi*. El punto correspondiente a la composición química del recubrimiento establece que las fases presentes en condiciones de equilibrio son:  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  y Al. Es necesario recordar que, a parte de estar desarrollando el recubrimiento en condiciones de fuera de equilibrio, dichas secciones no contemplan el contenido en Cr del recubrimiento el cual, puede modificar las dimensiones de estos dominios en el diagrama ternario.



**Figura 5.9.** La sección isoterma, calculada con el software *MTDATA*, revela que los intermetálicos con alto contenido en *Al* estables a 765 °C son las fases  $\alpha$ - $Al_8Fe_2Si$ ,  $\beta$ - $Al_5FeSi$  y  $\delta$ - $Al_4Fe_2Si$ .

Son numerosas las publicaciones que estudian este tipo de compuestos intermetálicos, los cuales aparecen como inclusiones en distintos tipos de aleaciones de *Al*. Sin embargo, no hay una clara descripción en cuanto al número de compuestos intermetálicos, así como de sus composiciones estequiométricas y estructuras cristalinas. Pequeñas diferencias en la concentración de los elementos constituyentes puede dar lugar a un gran número de compuestos intermetálicos diferentes. Así por ejemplo, la presencia de elementos tales como el *Mn* y el *Cr* pueden

favorecer el desarrollo de la fase  $\alpha$ - $Al_8Fe_2Si$  con una morfología dendrítica a expensas de la fase  $\beta$ - $Al_4Fe_{1.7}Si$  [17-22], la cual se caracteriza por ser una fase frágil. En la literatura se describe la fase  $\alpha$  y  $\beta$  con un gran número de diferentes composiciones [23-27], aunque la más estable corresponde a la composición estequiométrica  $Al_8Fe_2Si$  para la fase  $\alpha$  [17] y  $Al_5FeSi$  para la fase  $\beta$  [28]. Por otra parte, Munson [24] sugirió que el  $Mn$  y el  $Cr$  estabilizan la fase  $\alpha$ - $Al_8Fe_2Si$  modificando su estructura cristalina de hexagonal a cúbica. Así pues, la combinación de una elevada tasa de enfriamiento junto con la presencia de un 5 at.% de  $Cr$  justifican la necesidad de realizar estudios de difracción de rayos X.



**Figura 5.10.** Esquina rica en Al correspondiente a la sección del diagrama ternario de Al-Fe-Si a 765 °C calculada con el software MTDATA. La composición química del recubrimiento está señalada por la intersección

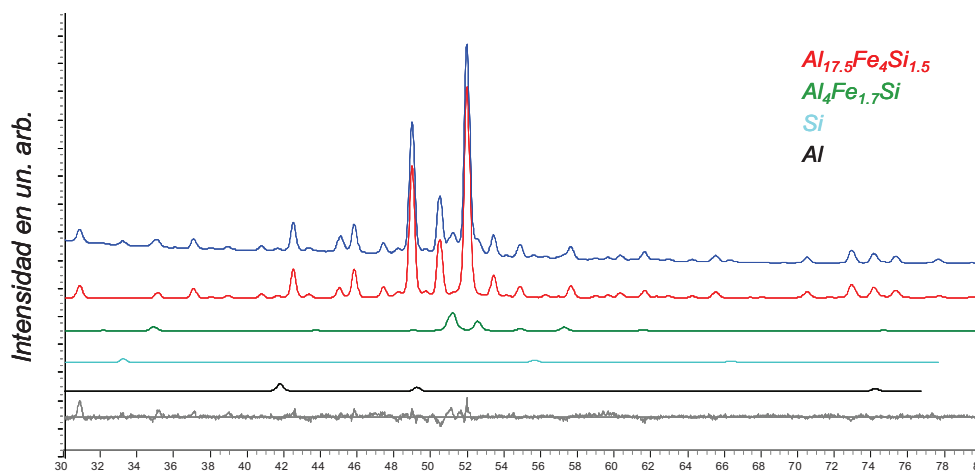
correspondiente a las líneas de composición. Este punto de intersección indica la formación de la fase  $\alpha\text{-Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$  y  $\text{Al}$ .

Los difractogramas de rayos X han sido realizados con una incidencia rasante ( $2^\circ$ ) sobre la superficie del recubrimiento una vez retirados los restos de aleación  $\text{Al-12.6wt.\%Si}$  adheridos al recubrimiento. Con esta incidencia se minimiza la contribución al difractograma de los picos de difracción correspondientes al  $\text{SS 316 LVM}$ .

Con el propósito de investigar la posible existencia de una transformación de fase a medida que se incrementa el tiempo de inmersión, se han realizado difractogramas de rayos X en recubrimientos con intervalos de inmersión entre 60 y 900 s.

El método de *Pawley* y *Lebail* fue usado en los tiempos de inmersión de 60 y 600 s para determinar el perfil completo de rayos X. Los parámetros de la fase  $\text{Al}_{17.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{1.5}$ , descritos en la base de datos ICDD, fueron usados como valores iniciales para el refinamiento. La figura 5.11 recoge el difractograma perteneciente al recubrimiento obtenido tras 60 s de inmersión en  $\text{AlSi-12}$ . El análisis de los picos de difracción da cuenta del carácter monofásico del recubrimiento, tal y como apuntaban las imágenes de electrones retrodispersados (*Fig. 5.6*). Este espectro de difracción coincide con el espectro en rojo, perteneciente a la fase intermetálica metaestable:  $\text{Al}_{17.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{1.5}$ . La formación de esta fase, con estructura  $\text{BCC}$ , es consecuencia de la elevada tasa de enfriamiento que experimenta la superficie del  $\text{SS 316 LVM}$  al pasar desde los 20 hasta los 765 °C a los que se encuentra el baño  $\text{AlSi-12}$ . [29]. Esta diferencia de temperaturas tan

acusada, propicia una rápida nucleación dando lugar a la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , con estructura *BCC*, en lugar de la fase estable  $\alpha-Al_8Fe_3Si_2$  con estructura *HCP* la cual, según el diagrama ternario Al-Fe-Si, debería formarse. Sin embargo, esta elevada velocidad de enfriamiento también reduce el tiempo en el que esta fase, y por tanto el espesor del recubrimiento, puede crecer [30,31]. La rápida nucleación y crecimiento de este compuesto intermetálico conlleva que el tamaño y espaciado de las dendritas secundarias disminuya y por lo tanto, el espaciado interdendrítico correspondiente a la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  llega a ser muy fino y compacto. Obteniéndose de este modo, una microestructura con tamaño de grano ultrafino [32,33].



20

**Figura 5.11.** Refinamiento del espectro de rayos X correspondiente a la muestra sometida a un proceso de siliconización en *AlSi-12* durante 60 s de inmersión. Para ello se ha utilizado los parámetros de la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  como valores iniciales. En las imágenes se puede ver en color azul el espectro de rayos X de la muestra siliconizada, en rojo la reconstrucción del espectro utilizando los parámetros correspondientes a la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , en verde el espectro perteneciente a  $Al_4Fe_{1.7}Si$ , en cian y en negro los picos de difracción correspondientes al Si y al Al, respectivamente. Y por ultimo,

en color gris las diferencias existentes entre el espectro real y la reconstrucción.

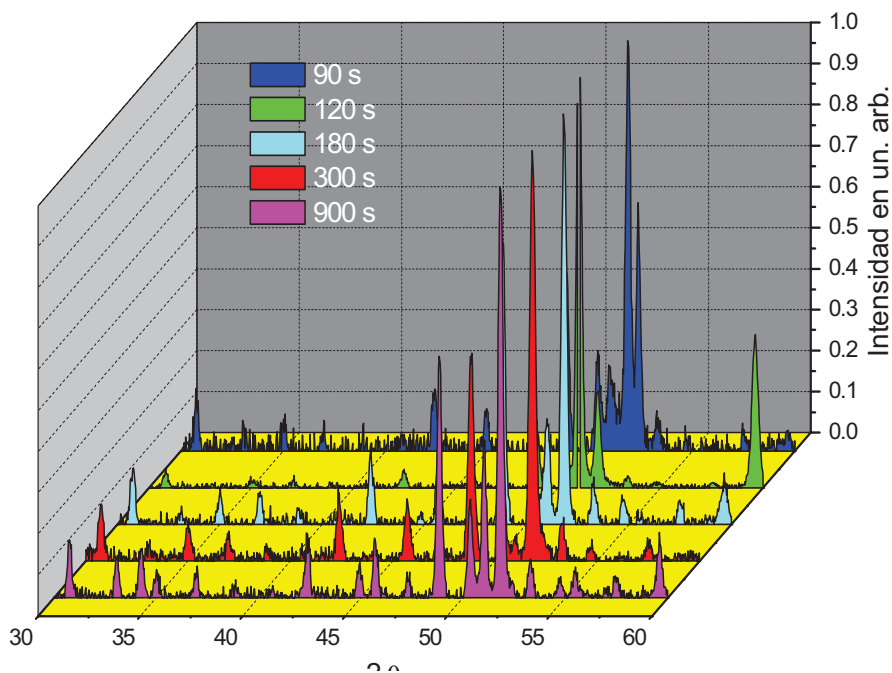
El espectro muestra también la presencia de picos de difracción en verde correspondientes al compuesto  $Al_4Fe_{1.7}Si$ . La formación de este compuesto intermetálico se debe a un proceso de enfriamiento más lento que el producido en la superficie del *SS 316 LVM* cuando es introducido en el interior del baño, el cual da lugar a la formación del compuesto intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . El enfriamiento que da lugar a la nucleación y crecimiento de este segundo intermetálico ( $Al_4Fe_{1.7}Si$ ) se produce durante el enfriamiento de la muestra siliconizada cuando es extraída del interior del baño *AlSi-12* y es enfriada al aire, pasando desde una temperatura de 765 °C hasta la temperatura ambiente (20 °C). Por lo tanto, la nucleación de este compuesto intermetálico se encuentra localizada principalmente en la parte más externa del recubrimiento en la zona donde existen cristales de *Al* atrapados en los resquicios interdentríticos. La presencia de picos de difracción correspondientes al *Al*, en negro, al igual que de *Si*, en color cian, son consecuencia de la presencia de pequeños restos de aleación *Al-12.6wt.%Si* empleada en el proceso de siliconización.

En la tabla 5.2 se muestra los valores correspondientes a los parámetros de red de las fases  $\alpha-Al_8Fe_2Si$  y  $\alpha'-Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , publicados en el Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS), así como los valores determinados tras el proceso de refinamiento del intermetálico  $\alpha''-Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para los tiempos de inmersión de 60 y 600 s. Comparando los valores correspondientes a los parámetros de red para ambos compuestos podemos afirmar que la fase formada durante la siliconización es el



compuesto intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , con estructura *BCC* similar al compuesto intermetálico metaestable  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  en lugar del intermetálico estable a esa temperatura:  $Al_8Fe_2Si$  con estructura *HCP*.

Los microanálisis de rayos X muestran que las concentraciones de los elementos presentes en el recubrimiento permanecen constantes a lo largo de los diferentes tiempos de inmersión. En la figura 5.12 se representa los espectros de difracción correspondientes a diferentes tiempos de inmersión en *AlSi-12*. Tal y como se puede ver en los patrones de difracción de rayos X (*Fig. 5.12*) el recubrimiento no sufre ninguna transformación de fase con el incremento del tiempo de inmersión.

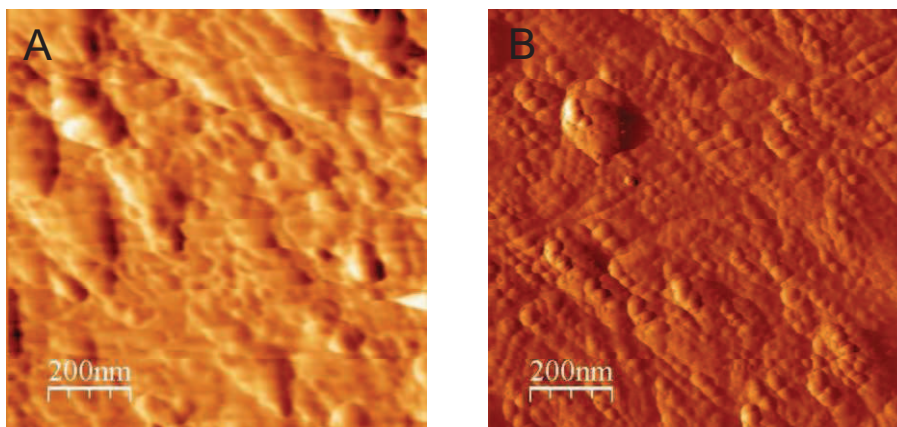


**Figura 5.12.** Comparación de los espectros de difracción correspondientes al recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para distintos tiempos de inmersión en *AlSi-12*.

Compuesto	Fuente	Composición (wt.%)			Estructura cristalina (nm)
		Al	Fe (Cr)	Si	
$a - Al_8Fe_2Si$	JCPS	60.6	31.6	7.8	Hexagonal: a = 1.24, c = 2.62
$a' - Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$	JCPS	64.0	30.3	5.7	Cúbico: a = 1.26
$\alpha'' - Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	Nuestro estudio	57.4	23.0 (7.2)	9.4	Cúbico: a = 1.26
$\alpha''' - Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	Nuestro estudio	57.7	22.7(6.6)	9.7	Cúbico: a = 1.25

Tabla 5.2. Datos cristalográficos correspondientes a las fases  $Al_8Fe_2Si$  y  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , junto con los datos obtenidos en esta investigación para el intermetálico  $Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$ .

Si bien los difractogramas de rayos X dejan claramente patente la ausencia de transformaciones de fases en el recubrimiento intermetálico, el tamaño de grano si puede crecer con el incremento del tiempo de inmersión. En particular, para los compuestos intermetálicos el tamaño de grano y la rugosidad, son dos parámetros críticos que ejercen una notable influencia en las propiedades mecánicas. La microscopía de fuerza atómica resulta ser una herramienta muy útil a la hora de caracterizar variaciones superficiales en las muestras siliconizadas como consecuencia de los distintos tiempos de inmersión empleados. En la figura 5.13 se recoge imágenes topográficas para los tiempos de inmersión de 60 y 600 s.



**Figura 5.13.** Imágenes de *AFM* correspondientes a las superficies del recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . Imágenes topográficas pertenecientes a las superficies siliconizadas tras 60 s de inmersión (A) y 600 s de inmersión (B) en *AlSi-12*.

Estas imágenes topográficas muestran un tamaño de grano lateral medio entorno a los 100 nm, el cual permanece independiente con el

incremento del tiempo de inmersión. El tamaño de grano obtenido a partir de medidas de *AFM* es compatible con el tamaño de grano determinado en las secciones transversales a partir de medidas de electrones retrodispersados [15].

La rugosidad de los recubrimientos ha sido determinada en secciones cuadradas de  $1 \mu\text{m}^2$ . El valor de rugosidad media obtenida para el recubrimiento obtenido tras 60 s de inmersión es de 7 nm, valor comparable con los 11 nm obtenidos para el recubrimiento sometido a siliconización durante 600 s de inmersión.

## 5.2 RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DE LA SILICONIZACIÓN EFECTUADA EN *AlSi-25*

El proceso de siliconización se llevó a cabo utilizando un simulador de procesos de galvanizado en continuo denominado Rhesca, el cual permite la automatización del proceso [34,35]. Este simulador permite realizar tratamientos térmicos antes y después de la inmersión, así como programar las rampas de calentamiento y enfriamiento, todo ello en atmósfera protectora.

Anteriormente se mencionó como la afinidad del *Si* por el *Fe* es muy elevada, lo cual propicia la formación de compuestos intermetálicos [7]. Sin embargo, la elevada conductividad térmica del *SS 316 LVM* hace disminuir la temperatura rápidamente en la interfaz acero / baño, impidiendo la formación de recubrimientos con un mayor espesor. Una posible solución a este problema podría ser el precalentamiento de las chapas de *SS 316 LVM* a fin de aumentar la difusión del *Fe* en el seno del baño *AlSi-25* y obtener así recubrimientos de mayor espesor. La temperatura de precalentamiento podría así mismo influir en la composición del recubrimiento, particularmente en el contenido en *Si*.

En la tabla 5.3 se resume las condiciones experimentales y la designación de cada uno de los recubrimientos resultantes. Con estas condiciones experimentales se ha valorado; el efecto del tiempo de inmersión, comparando los recubrimientos *AlSi-25B* y *AlSi-25C*; el efecto del precalentamiento, comparando los recubrimientos *AlSi-25A* y *AlSi-25B*; y el efecto de la temperatura de precalentamiento, comparando los recubrimientos *AlSi-25C* y *AlSi-25D*. Con fines comparativos dicha tabla

también incluye los valores del recubrimiento generado durante la inmersión en el baño *AlSi-12* para tiempos similares.

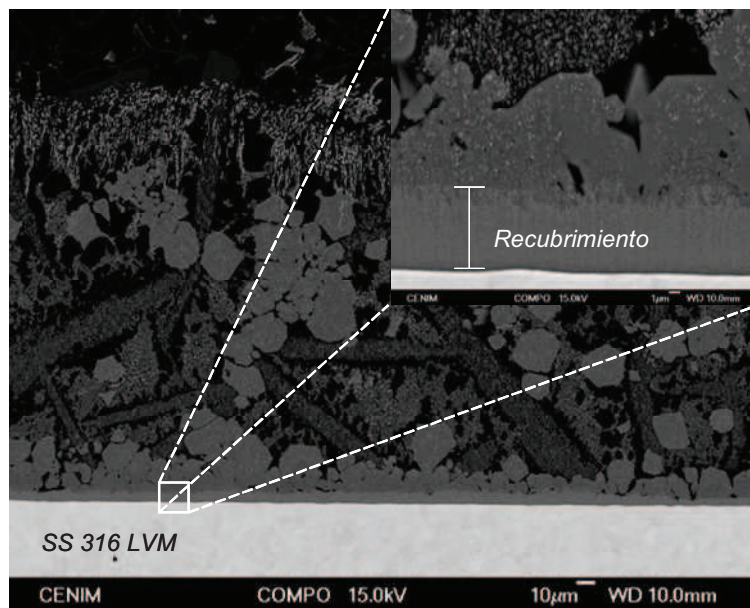
<i>Muestras</i>	<i>Temperatura del baño (°C)</i>	<i>Tiempo de inmersión (s)</i>	<i>Temperatura de los tt (°C)</i>	<i>Espesor (μm)</i>
<i>AlSi-12A</i>	765	60	---	16,5
<i>AlSi-12B</i>	765	120	---	17
<i>AlSi-25A</i>	780	60	---	6
<i>AlSi-25B</i>	780	60	660	3
<i>AlSi-25C</i>	780	120	660	6
<i>AlSi-25D</i>	780	120	720	6

**Tabla 5.3.** Condiciones experimentales utilizadas en la preparación de recubrimientos mediante inmersión en aleaciones fundidas *AlSi-25* junto con los espesores obtenidos, así como la comparación con las muestras pertenecientes a la serie *AlSi-12*.

### 5.2.1 Morfología y microestructura

Las secciones transversales muestran en todos los casos la formación de recubrimientos semejantes a los obtenidos con el baño *AlSi-12*. El recubrimiento presenta tres zonas bien diferenciadas, tal y como revela la figura 5.14. La parte inferior corresponde al acero, la intermedia al recubrimiento propiamente dicho, y la parte más externa al resto de aleación *Al-Si* hipereutectico con multitud de compuestos intermetálicos precipitados en la matriz. El incremento en la concentración de *Si* dentro de las aleaciones *AlSi*, junto con el tiempo de precalentamiento, sin duda

introducen cambios en los espesores del recubrimiento desarrollado, tal y como se puede apreciar en la figura 5.14.



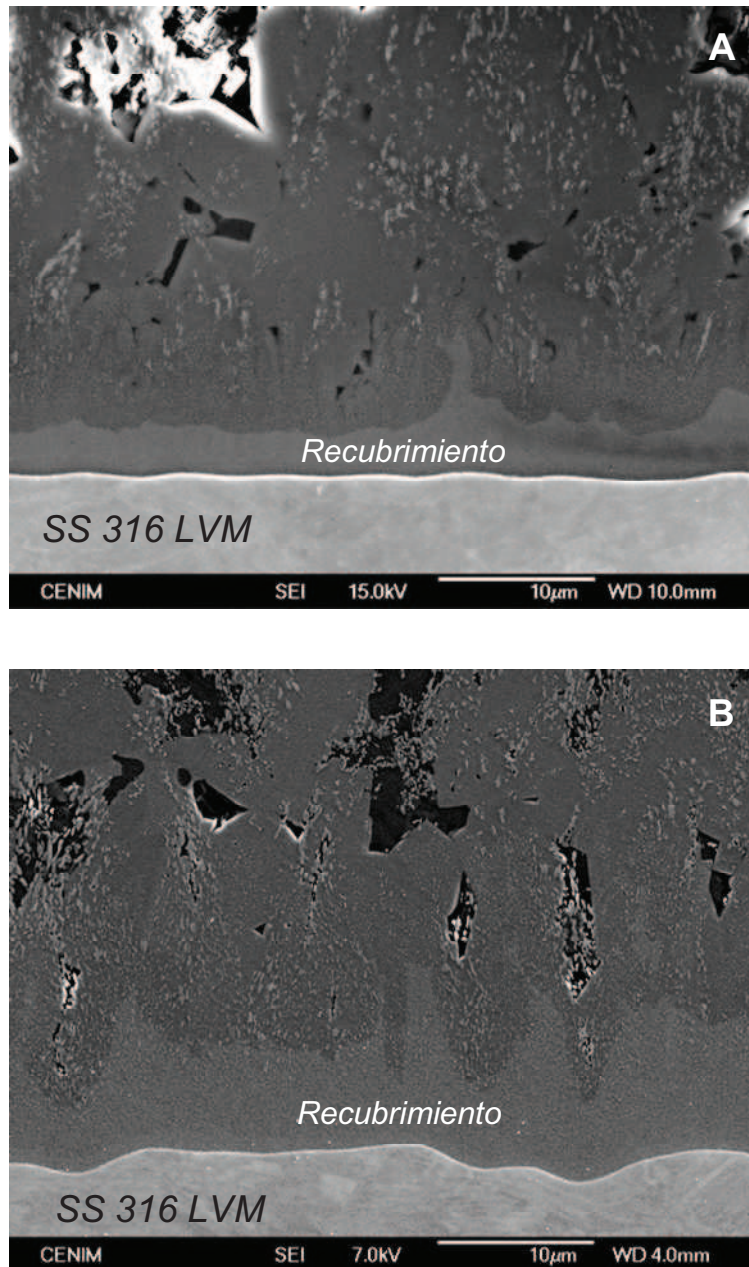
**Figura 5.14.** Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la sección transversal de la muestra *AlSi-25A* la cual ha sido introducida directamente en el baño *AlSi-25* durante 60 s, sin precalentamiento alguno.

La morfología correspondiente a la interfaz entre el acero y el recubrimiento presentes en la muestra *AlSi-25A* (Fig. 5.14) es muy semejante a la desarrollada a partir de la siliconización efectuada en *AlSi-12* (Fig. 5.6), la cual se caracterizaba por ser plana, continua y libre de signos de delaminación. Sin embargo, esta linealidad se pierde en mayor o menor grado con los tratamientos térmicos previos a la siliconización realizados en *AlSi-25*. El carácter lineal y plano de la interfaz entre el acero y el recubrimiento se pierde cuanto mayor es el tiempo de inmersión y cuanto

mayor es la temperatura del precalentamiento realizado, tal y como se puede observar en la figura 5.15. En concreto, para el tiempo de inmersión de 60 s con precalentamiento a 660 °C (*AlSi-25B*), la interfaz entre el recubrimiento y el acero presenta cierta linealidad y semejanza con la muestra *AlSi-25A*. Sin embargo, cuando aumentamos el tiempo de inmersión a 120 s (*AlSi-25C*) el carácter plano en la interfaz se pierde.

Las diferencias que podemos observar en el espesor están directamente relacionadas con las diferencias en el tiempo de inmersión y sobre todo, con la temperatura de precalentamiento. Cuando no se aplican tratamientos térmicos previos, el espesor que obtenemos para el recubrimiento en *AlSi-25A* es de unas 6  $\mu\text{m}$ . En cambio, cuando realizamos un calentamiento previo a 660 °C, dependiendo de si el tiempo de inmersión en *AlSi-25* es de 60 o 120 s los espesores en el recubrimiento pasan a ser 3 y 6  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Finalmente, para el caso de *AlSi-25D* donde el tiempo de inmersión ha sido de 120 s y la temperatura de 720 °C, el espesor obtenido ronda nuevamente las 6  $\mu\text{m}$ . Cabría pensar que para un determinado precalentamiento, cuanto mayor es el tiempo de inmersión, mayor es el espesor del recubrimiento. Sin embargo, el espesor del recubrimiento obtenido bajo estas condiciones, se caracteriza por ser menos homogéneo a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Esto es debido a que al aumentar el tiempo de siliconización se produce la desestabilización del frente plano entre el acero y el recubrimiento (*Fig. 6.15b*) y a su vez, esta desestabilización aumenta más cuanto mayor es la temperatura empleada durante el precalentamiento del sustrato.





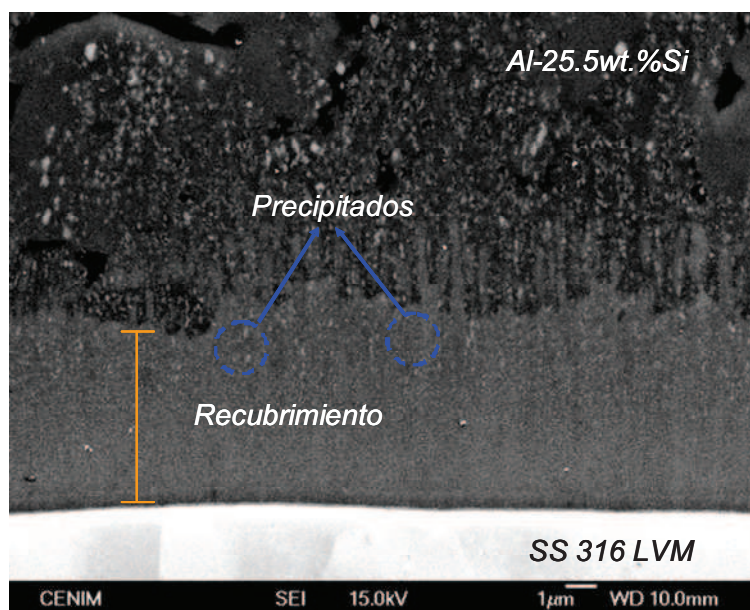
**Figura 5.15.** Imágenes de electrones secundarios correspondientes a las secciones transversales de A) *AlSi-25B* y B) *AlSi-25C*, cuyas superficies han sido precalentadas hasta los 660 °C y sometidas a siliconización en el baño *AlSi-25* durante 60 y 120 s, respectivamente.

La pérdida de linealidad en la interfaz acero / recubrimiento, podría explicarse porque se alcanza mas rápidamente la temperatura del baño en el caso de la siliconización realizada en *AlSi-25*, eliminando la “solidificación rápida” que tenía lugar en los estadios iniciales de la siliconización efectuada en *AlSi-12*. El aumento de temperatura en el substrato obviamente incrementa las velocidades de difusión del *Fe* y del *Cr* en el seno del baño *AlSi-25*.

Cuanto menor sea la diferencia de temperaturas en la interfaz, menor será la difusión del *Si* hacia la interfaz, ya que la concentración de *Fe* es mayor, debido al aumento de la difusión de este elemento con el aumento de la temperatura del acero. Esto provoca una menor homogenización del recubrimiento permitiendo la difusión del *Al* hacia el interior y desestabilizando el frente plano entre el acero y el recubrimiento.

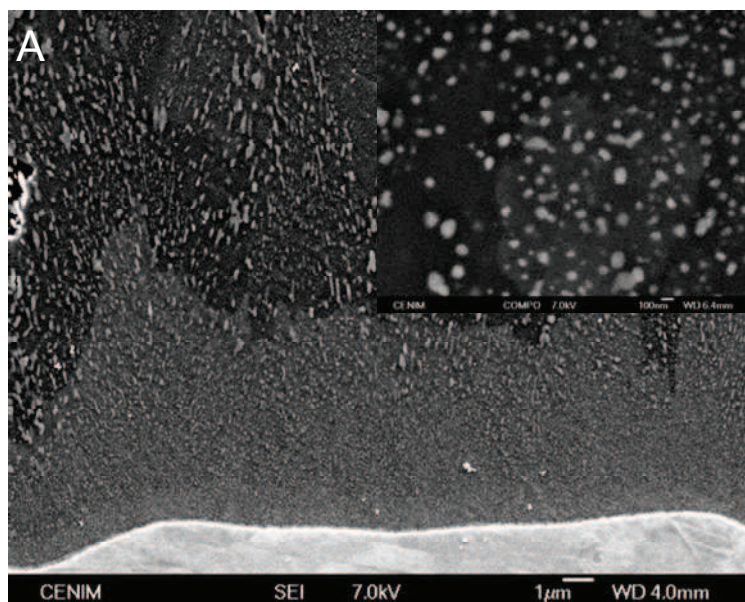
La realización de tratamientos térmicos previos a la inmersión en el baño *AlSi-25* conlleva modificaciones, no solo en la morfología del recubrimiento, sino también en la microestructura desarrollada. En las imágenes de electrones secundarios correspondientes a los cortes transversales de las muestras *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* se puede apreciar como la microestructura del recubrimiento esta constituido aparentemente por más de una fase. Con el propósito de discernir la heterogeneidad en la composición del recubrimiento se ha realizado microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados, los cuales dan cuenta de las distintas fases presentes en el recubrimiento a través del contraste en la escala de grises.

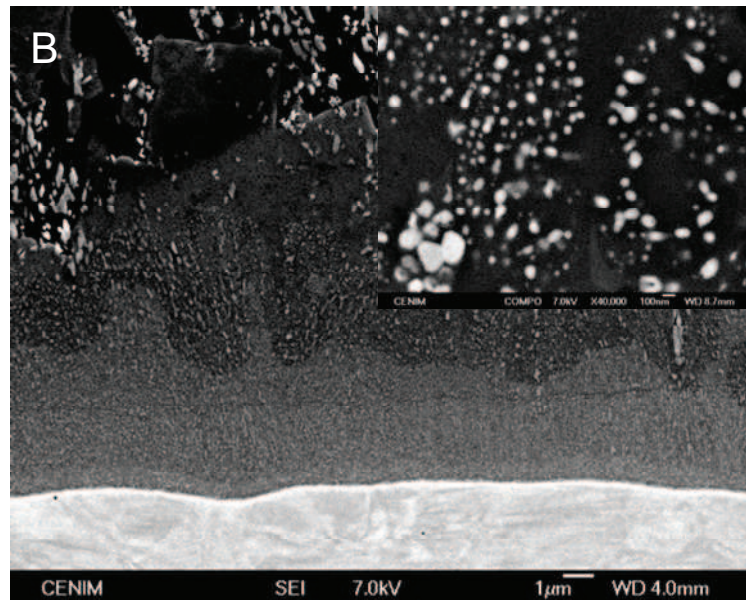
En la figura 5.16 se puede ver claramente como la presencia de precipitados se encuentra en mayor medida en la parte exterior del recubrimiento que está en contacto con el remanente de la aleación *Al-25.5wt.%Si*. La nucleación y crecimiento de estos precipitados tiene lugar cuando son extraídas las probetas de *SS 316 LVM* del interior del baño *AlSi-25*, al pasar de los 780 °C, a los que se encuentra el baño, hasta los 25 °C, correspondientes con la temperatura ambiente. Esta tasa de enfriamiento tan acusada facilita el desarrollo de los precipitados en el exterior del recubrimiento, inmediatamente en contacto con el baño.



**Figura 5.16.** Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la sección transversal de la muestra *AlSi-25A*, en la cual se puede distinguir claramente la presencia de precipitados en la parte exterior del recubrimiento.

A diferencia de la distribución de precipitados presentes en *AlSi-25A*, la nucleación de precipitados en las muestras sometidas a precalentamientos presenta una distribución más homogénea en todo el espesor del recubrimiento. La figura 5.17 muestra las secciones transversales realizadas con electrones secundarios correspondientes a las muestras *AlSi-25C* y *AlSi-25D*, en las que queda patente la distribución uniforme de los precipitados. Cuando sometemos las probetas a precalentamientos, se reduce el gradiente térmico entre la superficie del acero y el baño, ya que el gradiente será tanto menor cuanto mayor sea la temperatura de precalentamiento. Dado que las temperaturas de precalentamiento en las muestras *AlSi-25C* y *AlSi-25D* (660 y 720 °C) son bastante próximas, las diferencias en los gradientes desarrollados son pequeñas. No obstante, la menor tasa de enfriamiento que se establece en *AlSi-25D* en comparación con *AlSi-25C*, provoca una mayor fracción en volumen de partículas de segunda fase, en el seno del recubrimiento, al ser estas de mayor tamaño en *AlSi-25D* que en *AlSi-25C*.





**Figura 5.17.** Imágenes de electrones secundarios correspondientes a las secciones transversales de las muestras *AlSi-25C* (A) y *AlSi-25D* (B). Las imágenes insertadas se corresponden con imágenes de electrones retrodispersados, las cuales han sido realizadas en las superficies de ambas probetas. En ellas se puede ver la variación en la distribución y tamaño de los precipitados en función de las condiciones de procesado.

El mayor crecimiento de estos precipitados resulta del mayor tiempo disponible para que los precipitados engrosen su tamaño a expensas de los precipitados de menor tamaño. En las imágenes de electrones secundarios correspondientes a las muestras *AlSi-25C* y *AlSi-25D* se ha incluido imágenes de electrones retrodispersados correspondientes a las superficies del recubrimiento, en las que queda patente el tamaño y distribución de los precipitados. El tamaño medio de estos precipitados se encuentra entorno a los 100 nm en la muestra *AlSi-25C*, donde hay una distribución precipitados

uniforme en la superficie. Sin embargo, en la superficie de *AlSi-25D* se ve un gradiente en el tamaño de los precipitados y como los de mayor tamaño crecen a expensas de los de menor tamaño situados alrededor.

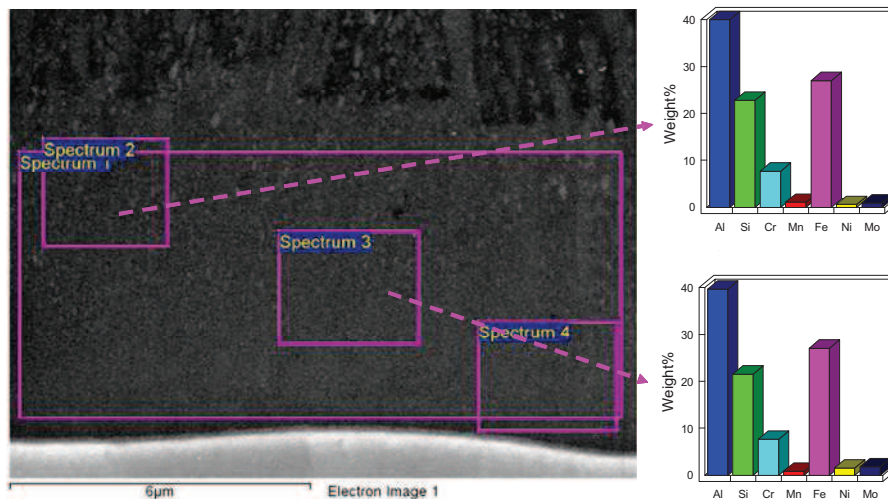
### 5.2.2 Composición química

Al igual que se realizase en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , en las muestras de *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* se han realizado medidas de espectroscopía de difracción de rayos X en distintas áreas y perfiles de composición punto a punto, en las secciones transversales de las muestras.

La figura 5.18 recoge una imagen correspondiente a la sección transversal de la muestra *AlSi-25B* obtenida tras realizar un precalentamiento a 660 °C y someter a siliconización durante 60 s de inmersión en *AlSi-25*. En esta imagen se puede observar las áreas en las cuales se ha realizado la espectroscopía de rayos X, así como los valores correspondientes a los microanálisis (% masa). Como puede apreciarse el recubrimiento es homogéneo, siendo los porcentajes mayoritarios los correspondientes al *Al*, *Fe*, *Si* y *Cr*.

Los valores medios correspondientes a los microanálisis se recogen en la tabla 5.4. Es interesante señalar que a diferencia de las medidas realizadas en el recubrimiento generado en el baño *AlSi-12Si*, donde la composición permanece prácticamente constante para todos los tiempos de inmersión, los microanálisis muestran una cierta dependencia con las condiciones de procesado. Las mayores concentraciones de *Si* se consiguen en las muestras *AlSi-25A* y *AlSi-25B*, ya que en estas muestras se consigue una mayor tasa de enfriamiento en la superficie del *SS 316 LVM*. A partir de estos

microanálisis, sin embargo, no se puede establecer la estequiometría del recubrimiento dado la naturaleza bifásica del mismo.



**Figura 5.18.** Imagen de electrones retrodispersados correspondiente a la sección transversal de la muestra *AISi-25B* obtenida tras realizar un precalentamiento a 660 °C, y 60 s de inmersión en *AISi-25* y composición (% masa) en dos zonas del recubrimiento.

Las figura 5.19 muestra los perfiles realizados en las secciones transversales correspondientes a las muestras *AISi-25A*, *AISi-25C* y *AISi-25D*. El perfil de *EDX* realizado en la muestra *25A* muestra claramente la ausencia de gradientes en la concentración de *Al*, *Si*, *Fe* y *Cr*. Cuando aplicamos precalentamientos térmicos (660 y 720 °C), la intercara entre el acero y el recubrimiento se desestabiliza, siendo el efecto más pronunciado cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico (*Fig. 5.19 C*). La distribución de elementos dentro de la zona del recubrimiento concuerda razonablemente con el grado de homogeneidad encontrado en los mapas de composición (*Fig. 5.18*).

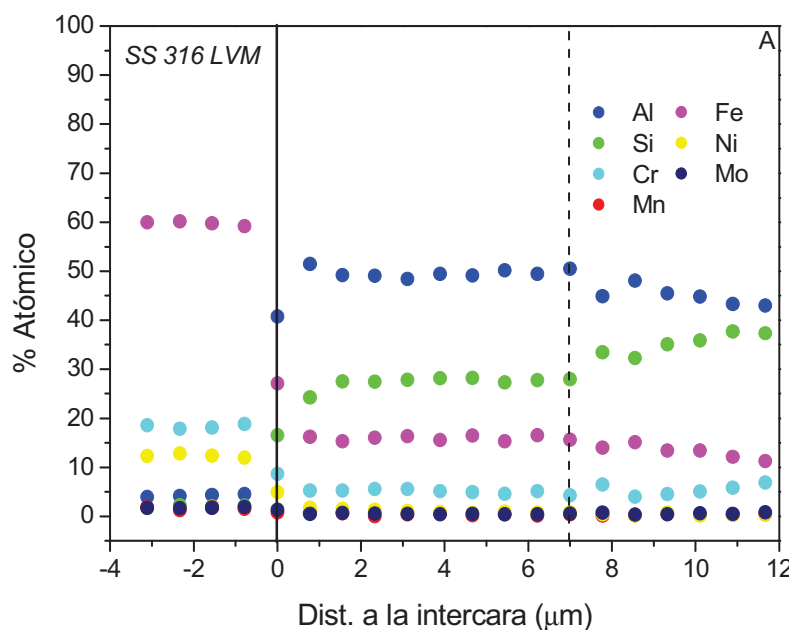
	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Mo</i>
<i>AISI-12A</i>	69.71 ± 0.57	12.35 ± 0.41	12.80 ± 0.47	4.02 ± 0.20	0.36 ± 0.18	0.39 ± 0.18	0.37 ± 0.10
<i>AISI-12B</i>	70.46 ± 1.02	11.10 ± 0.41	12.00 ± 0.59	4.72 ± 0.21	0.35 ± 0.26	0.37 ± 0.12	0.62 ± 0.17
<i>AISI-25A</i>	50.74 ± 1.14	26.06 ± 0.93	16.16 ± 0.38	5.08 ± 0.06	0.98 ± 0.02	0.56 ± 0.04	0.58 ± 0.01
<i>AISI-25B</i>	49.86 ± 0.20	26.78 ± 0.86	16.36 ± 0.05	5.11 ± 0.16	0.79 ± 0.64	0.64 ± 0.02	0.47 ± 0.23
<i>AISI-25C</i>	55.20 ± 0.53	24.30 ± 0.65	13.79 ± 0.27	5.06 ± 0.13	0.34 ± 0.23	0.84 ± 0.08	0.40 ± 0.09
<i>AISI-25D</i>	50.98 ± 0.65	24.80 ± 0.79	16.77 ± 0.32	5.11 ± 0.16	1.48 ± 0.28	0.56 ± 0.06	0.41 ± 0.10

**Tabla 5.4.** Composición química (% masa) de los recubrimientos generados en baños de *AISI-25*. Por razones comparativas se incluyen los valores de recubrimientos obtenidos en baños de *AISI-12* con tiempos de inmersión similares.



La desestabilización en la interfaz también se pone de manifiesto en los perfiles de *EDX*, realizados en las muestras *AlSi-25C* y *25D*. La variación en la concentración de *Si* en los espesores de estas muestras, reflejan la menor difusión de este elemento hacia la interfaz sustrato/recubrimiento. A medida que nos acercamos a la interfaz entre el recubrimiento y el baño *AlSi-25*, las variaciones de *Si* y de *Al* son más acusadas. La concentración atómica del *Si* aumenta mientras que la del *Al* disminuye, permaneciendo constantes las concentraciones del *Fe* y del *Cr*.

Las imágenes de microscopía pusieron de relieve no solo la presencia de precipitados de una segunda fase en el recubrimiento si no también su engrosamiento cuando la temperatura de precalentamiento es mayor. Dado que la concentración de *Si* aumenta a medida que nos acercamos a la interfaz entre el recubrimiento y el baño, y es precisamente en esta zona donde los precipitados aumentan su tamaño, es lógico pensar que estos precipitados están constituidos por una mayor concentración de *Si*.



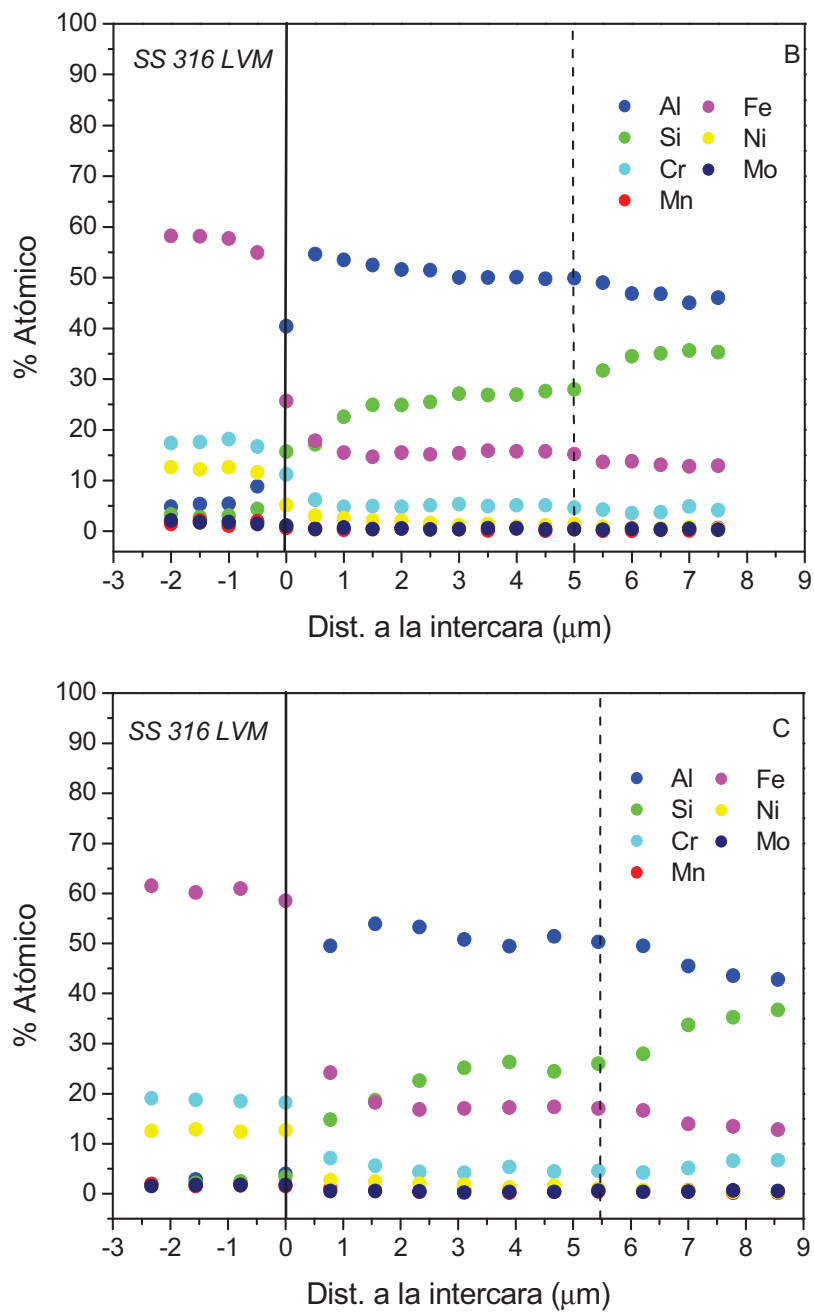


Figura 5.19. Perfiles de composición (%. at) en la dirección del espesor en recubrimientos generados en el baño *AlSi-25* (780°C) A) 60 s inmersión sin

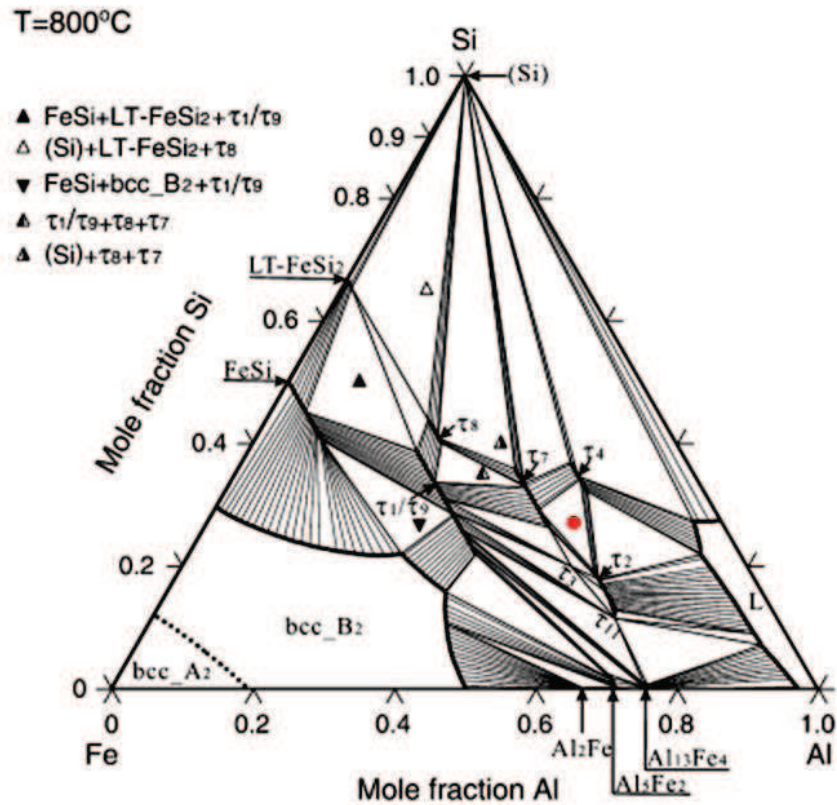
precalentamiento, B) precalentamiento 660 °C y 120 s inmersión, C) precalentamiento 720 °C y 120 s inmersión.

### 5.2.3 Fases presentes

Los tratamientos térmicos realizados en las muestras de la serie *AlSi-25* permiten realizar recubrimientos a través de procesos de siliconización en condiciones mucho más cercanas al equilibrio que en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido a partir de la siliconización llevada a cabo en el baño *AlSi-12*. Por lo tanto, la utilización de las secciones isotérmicas correspondiente a los diagramas ternarios *Al-Fe-Si* están, si cabe, más indicados que las secciones empleadas para el recubrimiento anterior ya que previsiblemente, el recubrimiento intermetálico desarrollado a partir de un baño de *Al-25.5wt.%Si* a 780 °C lo hiciera en condiciones de equilibrio.

En la figura 5.20 se representa la sección isoterma del diagrama ternario Al-Fe-Si a 800 °C, temperatura que es próxima a los 780 °C utilizados para la siliconización. Dentro del diagrama se indica (punto rojo) la composición determinada mediante microanálisis (sin tener en cuenta el *Cr*). De acuerdo a la descripción de los posibles compuestos intermetálicos existentes en el diagrama ternario Al-Fe-Si realizado por Gupta [16] o por Krendelsberger [36], el compuesto intermetálico se corresponde con el compuesto intermetálico  $\tau_4$  ( $Al_3FeSi_2$ ). La formación de este compuesto intermetálico es posiblemente fruto de la reacción peritectica  $P_6$ :  $L + \tau_4 + \tau_5 \leftrightarrow \tau_6$ , la cual tiene lugar a 700 °C. El *Cr*, que sin duda forma parte de los precipitados observados en las imágenes de microscopía electrónica, podría

desplazar hacia la izquierda el dominio de estabilidad de esta fase. Al igual que sucediese con la siliconización efectuada en *AlSi-12*, la presencia del *Cr* condiciona la reacción existente entre los elementos provenientes del *SS 316 LVM* y el *Al* y *Si* procedentes de la aleación *Al-25.5wt.%Si*.



**Figura 5.20.** Sección isoterma calculada a 800 °C para el diagrama ternario Al-Fe-Si procedente del trabajo de Krendelsberger y col. [36].

Al igual que para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , los difractogramas de rayos X han sido realizados sobre las superficies de las cuatro muestras de la serie *AlSi-25* una vez retirado el exceso de aleación *Al-25.5wt.%Si*. Para ello se ha empleado incidencia rasante ( $2^\circ$ ), con el propósito de minimizar el volumen del cual se extrae la información, limitando por tanto,

---

la contribución al difractograma de los picos de difracción correspondientes al *SS 316 LVM*.

En las imágenes de microscopía electrónica ya quedó patente la presencia de una segunda fase en forma de precipitados. Sin embargo, su fracción en volumen está directamente relacionada no solo con el tiempo de inmersión sino también, con las temperaturas de los precalentamientos realizados sobre las superficies del *SS 316 LVM*. En el caso de la siliconización efectuada en la muestra *AlSi-25A*, las condiciones de procesado son semejantes a las realizadas en las muestras de la serie *AlSi-12*, y por tanto lo esperable sería la obtención de un recubrimiento cuyas fases constituyentes estuviesen fuera del equilibrio. Sin embargo, los precalentamientos realizados en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D* provocan tasas de enfriamiento, en las superficies del *SS 316 LVM*, mucho menores en comparación con la muestra *AlSi-25A* o con las muestras correspondientes a la serie *AlSi-12*.

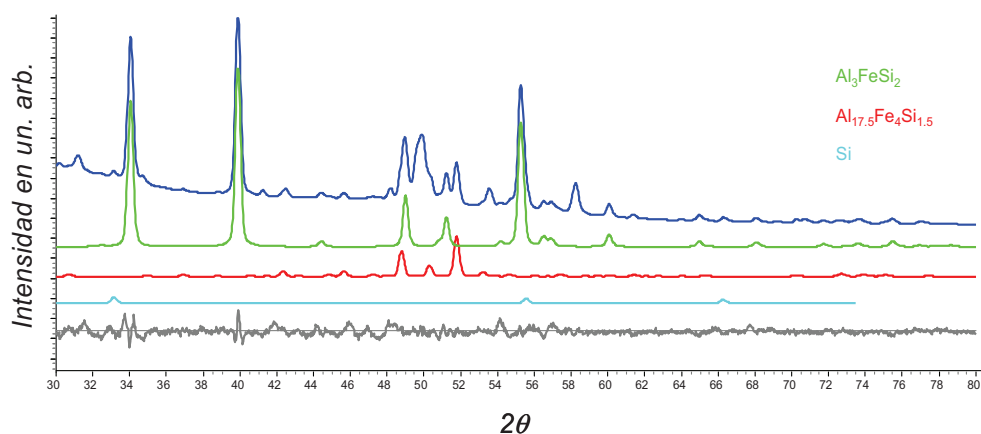
Con el propósito de caracterizar el efecto de los precalentamientos realizados en las estructuras cristalográficas y la naturaleza intermetálica de las fases presentes en el recubrimiento, se han realizado difractogramas de rayos X en las cuatro muestras pertenecientes a la serie *AlSi-25*.

El método de *Pawley* y *Lebail* fue usado en las cuatro muestras para determinar el perfil completo de rayos X. Los parámetros de las fases  $Al_3FeSi_2$  y  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , descritos en la base de datos *ICDD*, fueron usados como valores iniciales para el refinamiento. La figura 5.21 recoge el difractograma perteneciente a la muestra *AlSi-25A* obtenido tras 60 s de inmersión en *AlSi-25*. El análisis de los picos de difracción da cuenta del

carácter bifásico del recubrimiento, tal y como apuntaban las imágenes de electrones secundarios (*Fig. 5.17*). Este espectro de difracción coincide con el espectro en rojo perteneciente a la fase intermetálica metaestable  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ , la cual se corresponde con los precipitados. La formación de esta fase, con estructura *BCC*, es consecuencia de la elevada tasa de enfriamiento que experimenta la superficie del *SS 316 LVM* al pasar desde los 20 hasta los 780 °C a los que se encuentra el baño *AlSi-25*. Esta diferencia de temperaturas tan acusada durante el enfriamiento propicia la nucleación de esta fase metaestable en forma de precipitados en la interfaz recubrimiento / baño *AlSi-25*. El espectro de difracción en verde, cuyos picos son los de mayor intensidad, se corresponden con la fase intermetálica  $Al_3FeSi_2$ , la cual se corresponde con la fase mayoritaria en el recubrimiento. La estructura cristalográfica de este compuesto intermetálico es ortorrómbica, la cual es mucho menos compacta que la *BCC* correspondiente con los precipitados de  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ . En color cian se recoge el espectro correspondiente al *Si*, consecuencia de la presencia de restos de la aleación empleada en el proceso de siliconización, y por último, en gris, las diferencias existentes entre el espectro real en azul y la reconstrucción dada por la suma de los espectros verdes, rojo y cian.

La formación de los precipitados metaestables  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  en la muestra *AlSi-25A* son consecuencia de los elevados gradientes de temperaturas existentes entre la superficie del *SS 316 LVM* y el baño *Al-25.5wt.%Si*. Sin embargo, al realizar los precalentamientos a 660 y 720 °C en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, disminuimos estos gradientes y por tanto, la formación de fases metaestables es menos probable. No obstante, en las imágenes de electrones secundarios (*Fig. 5.17 A y B*) la presencia de precipitados es visible, de ahí la necesidad de realizar difracción de rayos X

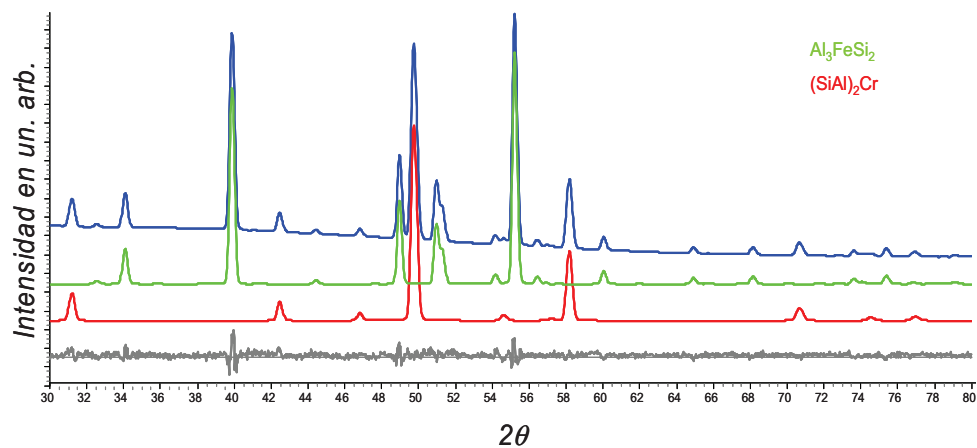
en estas muestras, ya que la fase correspondiente a los precipitados no tiene porque ser la misma. Así pues, se ha empleado nuevamente el método de *Pawley y Le Bail* para determinar el difractograma de rayos X en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*. Para estos tres casos se han usado los parámetros correspondientes a las fases  $Al_3FeSi_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$ , descritos en la base de datos *ICDD*, como valores iniciales para el refinamiento de los difractogramas obtenidos. La figura 5.22 muestra el difractograma correspondiente a la muestra *AlSi-25B*, la cual fue sometida a un precalentamiento de 660 °C para a continuación someter a siliconización en el baño de *AlSi-25* durante 60 s de inmersión. En esta figura se puede observar claramente como nuevamente la fase mayoritaria en el recubrimiento es el compuesto intermetálico  $Al_3FeSi_2$  pero la fase correspondiente a los precipitados  $(Si,Al)_2Cr$  es un nuevo compuesto intermetálico con estructura cristalográfica *HCP*, la cual es más compacta que la *BCC* correspondiente a la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ .



**Figura 5.21.** Refinamiento del espectro de rayos X correspondiente a la muestra *AlSi-25A* sometida a un proceso de siliconización en *AlSi-25* durante 60 s de inmersión. Para ello se ha utilizado los parámetros

correspondientes a las fases:  $Al_3FeSi_2$  y  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  como valores iniciales en el refinamiento. En las imágenes se puede ver en color azul el espectro de rayos X de la muestra siliconizada; en rojo la reconstrucción del espectro utilizando los parámetros correspondientes a la fase  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$ ; en verde el espectro perteneciente a  $Al_3FeSi_2$ ; en cian los picos correspondientes al Si; en color gris las diferencias existentes entre el espectro real y la reconstrucción.

Los difractogramas realizados en las muestras *AlSi-25C* y *25D* muestran la presencia de los dos mismos compuestos intermetálicos presentes en *AlSi-25B*, evidenciado de este modo la ausencia de transformaciones de fase con el incremento del tiempo de inmersión y con el aumento de las temperaturas realizadas en los precalentamientos.



**Figura 5.22.** Refinamiento del espectro de rayos X correspondiente a la muestra *AlSi-25B* sometida a un proceso de siliconización con precalentamiento a 660 °C en *AlSi-25* durante 60 s de inmersión. Para ello se ha utilizado los parámetros correspondientes a la fase  $Al_3FeSi_2$  como



valores iniciales en el refinamiento. En las imágenes se puede ver en color azul el espectro de rayos X de la muestra siliconizada, en rojo la reconstrucción del espectro utilizando los parámetros correspondientes a la fase  $(Si,Al)_2Cr$ , en verde el espectro perteneciente a  $Al_3FeSi_2$ . Por último, en color gris las diferencias existentes entre el espectro real y la reconstrucción.

En resumen, la introducción de tratamientos térmicos en *SS 316 LVM* previos a la inmersión en *AlSi-25* provocó cambios en la distribución y morfología de las fases  $Al_3FeSi_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$ . La fase mayoritaria se corresponde con el compuesto intermetálico  $Al_3FeSi_2$ , mientras que el compuesto intermetálico  $(Si,Al)_2Cr$ , es la fase minoritaria en forma de precipitados. El papel de estos precipitados es semejante al de un refuerzo en un material compuesto y las variaciones en la fracción en volumen serán las verdaderas responsables de las distintas propiedades mecánicas manifestadas por estos recubrimientos intermetálicos bifásicos, recogidos en la tabla 5.5.

Muestra	T. de inmersión (s)	T. T. previo (°C)	Recubrimiento		Estructura cristalina	
			Matriz	Refuerzo	Matriz	Refuerzo
AISI-25A	60	----	$Al_3FeSi_2$	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	I4/mcm	BCC
AISI-25B	60	660	$Al_3FeSi_2$	$(Si,Al)_2Cr$	I4/mcm	HCP
AISI-25C	120	660	$Al_3FeSi_2$	$(Si,Al)_2Cr$	I4/mcm	HCP
AISI-25D	120	720	$Al_3FeSi_2$	$(Si,Al)_2Cr$	I4/mcm	HCP

**Tabla 5.5.** Nomenclatura correspondiente a las muestras de la serie AISI-25 en función de los tratamientos térmicos y tiempos de inmersión realizados en el baño Al-25.5wt.%Si.

---

### 5.3 EFECTO DEL CONTENIDO DE FE Y CR EN LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS INTERMETÁLICOS

La elección del tipo de acero empleado en los procesos de siliconización en fase líquida condiciona la morfología y el número de capas que componen el recubrimiento generado sobre estos sustratos. Así por ejemplo, no es lo mismo realizar procesos de inmersión directa sobre un acero tipo ferrítico, compuesto por fase cúbica centrada en el cuerpo (*BCC*),  $\alpha$ , que sobre un acero tipo austenítico cuya fase posee una estructura cúbica centrada en las caras (*FCC*),  $\gamma$ . En igualdad de temperaturas de procesado (765 y 780 °C), las velocidades de difusión del silicio, *Si* y del aluminio, *Al* hacia el interior del acero son mucho menores en aquellos aceros con fase  $\gamma$  que para aquellos otros con fase  $\alpha$  [37,38]. Estas diferencias en la estructura cristalina condicionan las velocidades de difusión, tanto del *Al* y del *Si* hacia el interior del acero, como la de los elementos que componen el *SS 316 LVM* (*Fe*, *Cr*, *Ni*, *Mn*, *Mo*) en el seno del baño de *AlSi*, modificando de este modo la naturaleza y los espesores del recubrimiento generado.

Dado que la solubilidad del hierro en el aluminio puro como en sus aleaciones es muy baja, la tendencia natural que experimenta el sistema es la formación de compuestos intermetálicos cuya naturaleza depende fuertemente de las impurezas presentes en las aleaciones *AlSi* [39]. Es bien sabido, que la presencia de *Fe* en aleaciones de *AlSi* con un alto contenido en *Si* es el responsable del descenso en las prestaciones mecánicas de estas aleaciones. Esto principalmente es debido a la precipitación del intermetálico  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  cuya presencia hace aumentar la fragilidad de estas aleaciones. Si se incrementa el contenido de *Fe*, desde el 0.50 al 1.20 % en masa en la aleación *AlSi-12*, se reduce enormemente las propiedades

mecánicas, debido principalmente al desarrollo de grandes agujas y placas del compuesto intermetálico  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$  [40-44]. Este tipo de morfología en forma de agujas actúa como concentradores de tensiones aumentando de este modo, la fragilidad del material [45-47]. Sin embargo, tal y como ponen de manifiesto los difractogramas de rayos X, el compuesto intermetálico presente en el recubrimiento generado a partir de la siliconización realizada en el baño *AlSi-12* no se trata de la fase  $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ , si no del compuesto intermetálico  $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  con estructura cristalina, *BCC*, similar al compuesto  $\text{Al}_{17.5}\text{Fe}_4\text{Si}_{1.5}$ . Así pues, estos difractogramas ponen de relieve como la difusión del *Cr* juega un papel muy importante en la morfología y estructura cristalina del compuesto intermetálico desarrollado sobre el acero *SS 316 LVM*.

Es bien sabido que la adicción de trazas de *Mn*, *Cr*, *Be*, *Co* y *Sr* en las aleaciones de *AlSi* modifican la morfología y estructura cristalina de los compuestos intermetálicos desarrollados en estas aleaciones, inhibiendo la formación de la fase  $\beta$ . Yang y col. investigaron como los compuestos intermetálicos con morfologías agudas pueden ser optimizadas, combinando la adicción del *Mn* con procesos en los que se producen elevadas tasas de enfriamiento [48-50]. Si el contenido de *Mn* alcanza la mitad del contenido de *Fe* en las aleaciones *AlSi*, el resultado es la formación del compuesto intermetálico  $\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ , cuya morfología en forma globular mejora las propiedades mecánicas con respecto una estructura en forma de agujas como es el caso de la fase  $\text{Al}_5\text{FeSi}$  [51]. El incremento en la tasa de enfriamiento provoca que durante la solidificación, el número de núcleos de crecimiento aumente, refinando por tanto la microestructura. De este modo, la precipitación y distribución de segundas fases será uniforme. Sin embargo, no solo elevadas velocidades de enfriamiento pueden afinar la

---

microestructura. Hou y col. investigaron como la adicción combinada de *Mn* y *Cr* puede disminuir el tamaño de grano hasta valores nanométricos [52].

Al igual que Munson y Mondolfo, en el transcurso de esta investigación se ha podido constatar como la adicción del *Cr* actúa de manera similar a la del *Mn*, modificando la morfología del compuesto intermetálico desarrollado en la aleación *Al-12.6wt.%Si* [20-22]. Los microanálisis de rayos X muestran que la composición estequiométrica del recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , desarrollado sobre el *SS 316 LVM*, a partir de una siliconización en *AlSi-12*, posee concentraciones atómicas muy semejantes a los compuesto intermetálicos  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$  y  $Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$  observado por Murali o Hou, respectivamente [49,52]. En la tabla 5.6 se recogen las concentraciones atómicas para los elementos constituyentes de estos compuestos intermetálicos, evidenciando porcentajes muy similares entre si.

El intermetálico  $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$  realmente no se trata de un compuesto cuaternario, en realidad se trata del ternario  $Al_{15},Mn_3Si_2$  donde los átomos de *Mn* pueden llegar a ser reemplazados hasta en un 90% por átomos de *Fe* [53]. De igual modo ocurre con los átomos de *Cr*, los cuales pueden intercambiar posiciones con el *Fe* al ocupar posiciones sustitucionales dentro de la red, completando de este modo la concentración necesaria de *Fe* para formar el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , desarrollado en la presente investigación. La mayor o menor incorporación de átomos de *Fe* o *Cr* dentro de la estructura cristalina tipo *BCC*, correspondiente al compuesto  $Al_{15}Mn_3Si_2$  [53,54], se manifiesta en la variación del parámetro de red, *a*, dentro de esta estructura cúbica. Así por ejemplo, cuanto mayor es el contenido de átomos de *Fe* ocupando

posiciones sustitucionales dentro de  $Al_{15}Mn_3Si_2$ , el valor del parámetro de red,  $a$ , cambia desde 12.65 a 12.50 Å para un incremento en la concentración en masa del 0 al 31 %, respectivamente [55]. La incorporación de un 7.20 % masa de  $Cr$  a la estequiometría del recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  actúa de manera similar que el  $Fe$  disminuyendo el valor del parámetro de red,  $a$ , en la estructura  $BCC$  a 12.61 Å. De este modo, el  $Cr$  actúa como agente estabilizante permitiendo obtener de manera estable una estructura tipo  $BCC$  en la fase  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , la cual constituye el recubrimiento generado sobre el *SS 316 LVM* a través de un proceso de siliconización en *AlSi-12*.

	<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ref.</i>
$Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$	72.44	10.67	10.09	6.71	---	[49]
$Al_{15}(Fe,Mn,Cr)_3Si_2$	70.25	13.52	8.51	4.35	3.46	[52]
$Al_{13}(Fe,Cr)_4Si_4$	71.52	12.34	10.76	---	5.38	[56]
$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	69.87	15.66	12.93	---	4.40	<i>Este estudio</i>

**Tabla 5.6.** Comparación de las composiciones atómicas, de compuestos intermetálicos, obtenidos en otros trabajos y la del compuesto  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido en este trabajo.

En el caso del recubrimiento bifásico generado sobre el *SS 316 LVM* a través de la siliconización realizada en el baño *AlSi-25*, el papel que juega el  $Cr$  no es el de estabilizar la estructura cristalina de ninguna de las dos fases presentes en el recubrimiento, salvo en la muestra *AlSi-25A*, ya que el  $Cr$  forma parte de la estequiométrica correspondiente a los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  presentes en el recubrimiento  $Al_3FeSi_2$ . La estructura

cristalina de estos precipitados es igualmente *BCC* con un parámetro de red  $a = 12.62 \text{ \AA}$ . Si bien, las elevadas tasas de enfriamiento realizadas durante la siliconización del acero en el baño *AlSi-12* evitan la formación de la fase  $\beta$ - $Al_3FeSi$  y la presencia del *Cr* modifica la estructura cristalográfica del compuesto intermetálico, se hace necesario conocer cual será el efecto de la introducción de tratamientos térmicos previos a la inmersión del *SS 316 LVM* en el baño *AlSi-25*.

Los precalentamientos realizados en la superficie del acero a 660 y 720 °C y su posterior siliconización durante 60 y 120 s da como resultado la formación de un recubrimiento bifásico, en el cual la fase mayoritaria es el compuesto intermetálico  $Al_3FeSi_2$  y la fase minoritaria el compuesto intermetálico  $(Si,Al)_2Cr$  que aparece en forma de precipitados en el seno de la fase mayoritaria. A diferencia del  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  la formación de  $Al_3FeSi_2$  tiene lugar en equilibrio, ya que las tasas de enfriamiento generadas en la superficie del *SS 316 LVM* son menores como consecuencia de los precalentamientos realizados. La formación de  $\tau_4$ - $Al_3FeSi_2$  ocurre a través de la reacción peritética:  $L + \tau_4 + \tau_5 \Leftrightarrow \tau_6$ , la cual tiene lugar a 700 °C. A esta temperatura dentro del diagrama de equilibrio binario Al-Si [57], el *Si* se encuentra en equilibrio con el líquido, *L* compuesto por *Al* y *Si*. Esta mezcla de *Si* y *Al* en estado líquido reacciona con el *Fe* difundido desde la superficie del *SS 316LVM* formando el compuesto  $Al_3FeSi_2$ . La presencia de átomos de *Cr* difundidos, igualmente de la superficie del acero, desplaza hacia el lado izquierdo el equilibrio de la reacción peritética, propiciando la formación únicamente de la fase  $\tau_4$ . Sin embargo, la presencia del *Cr* provoca también la formación de los precipitados  $(Si,Al)_2Cr$  a través de la reacción pseudoeutéctica a 590 °C:  $L + CrSi_2 \Leftrightarrow Si + Cr_4Al_{13}Si_4$  propuesta por Esslinger y col. [58].

El *Al* posee una elevada solubilidad dentro de la estructura cristalina del intermetálico  $CrSi_2$ , ocupando de este modo las posiciones atómicas correspondientes al *Si* dentro la estructura *HCP* para formar el compuesto  $(Si,Al)_2Cr$ . Esta solubilidad puede llegar a alcanzar hasta el 25 at.% de acuerdo con el trabajo de Robinson [59,60]. La sustitución de átomos de *Si* por átomos de *Al*, modifica los parámetros de red correspondientes a la estructura *HCP*. De este modo los valores:  $a = 4.42 \text{ \AA}$  y  $c = 6.35 \text{ \AA}$ , correspondientes a  $CrSi_2$ , pasan a ser:  $a = 4.50 \text{ \AA}$  y  $c = 6.39 \text{ \AA}$ . Cuanto mayor sea el contenido sustitucional del *Al*, mayor será el aumento de los parámetros de red correspondiente a los precipitados  $(Si,Al)_2Cr$ .



## 5.4 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> G. Eggeler, W. Auer, H. Kaesche. *Journal of Materials Science* 21(1986) 3348-3350.
- <sup>2</sup> Wei-jen Cheng, Chaur-Jeng Wang. 204 (2009) 824-828.
- <sup>3</sup> F. barbier, D. Manuelli, K. Bouché. *Scr. Mater* 316 (1997) 425.
- <sup>4</sup> Z. P. Bazant, E. P. Chen, 1997. scaling of structural failure. *Appl. Mech. Rev.* 50, 41.
- <sup>5</sup> D. O. Gittings, D. H. Rowland, J. O. Mack. *Trans. ASM* 43 (1951) 587.
- <sup>6</sup> W. D. Callister. *Materials Science and Engineering*. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2003. pp. 755.
- <sup>7</sup> ASM Handbook. Alloy Phase Diagrams. Volume 3
- <sup>8</sup> J. A. Sarreal, G. J. Abbaschian. *Metall. Trans.* 17 A (1986) 2063-2073.
- <sup>9</sup> T. Kraft, A. Roosz, M. Rettenmayr. *Scripta Mater.* 35 (1996) 77-82.
- <sup>10</sup> A. Roosz, H. E. Exner, in: T.S. Piwonka, V. Voller, L. Katgerman (Eds.), *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1993, pp. 243-250.
- <sup>11</sup> V. R. Voller, S. Sundarraj. *Mater. Sci. Technol.* 9 (1993) 474-481.
- <sup>12</sup> V. R. Voller, S. Sundarraj, in: TS. Piwonka, V. Voller, L. Katgerman (Eds.), *Modelling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VI*, TMS, Warrendale, PA, USA, 1993, pp. 251-260.
- <sup>13</sup> C. Y. Wang, C. Beckermann. *Mater. Sci. Eng.* 171A (1993) 199-211.
- <sup>14</sup> T.P. Battle, R.D. Pehlke. *Metall. Trans.* 21 B (1990) 357-375.
- <sup>15</sup> E. Frutos, J.L. González-Carrasco, C. Capdevila, J. A. Jiménez, Y. Houbaert. *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2916.
- <sup>16</sup> S. P. Gupta. *Mater. Charact.* 2003; 49: 269.
- <sup>17</sup> L. F. Mondolfo. *Aluminium Alloys: structure and properties*. London: Butterworths and Co., Ltd.; 1976.

- <sup>18</sup> A. N. Lakshmanan, S. G. Shabestari, J.E. Gruzleski. *Z. Metallkd.* 1995; 86: 457-464.
- <sup>19</sup> G. Gustafsson, T. Thorvaldsson, G. L. Dunlop. *Metall. Trans. A* 1986; 17: 45-52.
- <sup>20</sup> M. Mahta, M. Emamy, A. Daman, et al. *Int. J. Cast Met. Res.* 2005 ; 18 : 73-79.
- <sup>21</sup> P. S. Wang, S. L. Lee, J. C. Lin. *J. Mater. Res.* 2000; 15: 2027-2035.
- <sup>22</sup> X. Cao, J. Campbell. *Mater. Sci. Technol.* 2004; 20: 514-520.
- <sup>23</sup> G. Pharagmen. *J. Inst. Met.* 1950; 77: 489.
- <sup>24</sup> D. Munson. *J. Inst. Met.* 1967;95:217.
- <sup>25</sup> J. E. Tibballs. *Key. Eng. Mater.* 1990;44:233.
- <sup>26</sup> J. G. Zheng, R. Vincent, J. W. Steeds. *Philos. Mag.* 1999;79:2725.
- <sup>27</sup> J. G. Zheng, R. Vincent, J. W. Steeds. *Philos. Mag.* 2000;80:493.
- <sup>28</sup> A. Couture, *AFS Int. Cast. Met. J.* 1981; 6: 9
- <sup>29</sup> H. Westengen. *Z. Metallkde.* 1982; 73: 360.
- <sup>30</sup> L. A. Narayanan, F. H. Samuel, J. E. Gruzleski. Crystallization behavior or iron-containing intermetallic compounds in 319 aluminum alloy. *Metal Mater Trans.* 1994; 25: 1761-1773.
- <sup>31</sup> S. G. Shabestari, J. E. Gruzleski. The effect of solidification condition and chemistry on the formation and morphology of complex intermetalli compounds in aluminium-silicon alloys. *Int J. Cast. Metals Res.* 1994; 6: 217-224.
- <sup>32</sup> B. Dutta, M. Rettenmayr. Effect of cooling rateo n the solidification behavior of *Al-Fe-Si* alloys. *Mater. Sci. Eng A.* 2000; 283: 218-224.
- <sup>33</sup> Z. Li, A. M. Samuel, F. H. Samuel, C. Ravindran, S. Valtierra, H. W. Doty. Parameters controlling the performance of AA319-type: Part I. Tensile propierties. *Mater. Sci. Eng A.* 2004; 367: 96-110.
- <sup>34</sup> D. L. Wakeman. Thesis (Eng. D), University of Wales Swansea, 2003.

- <sup>35</sup> F. Hinterberger, W. Mastheck, J. Faderl, Zinc based steel coating systems, *Production and Performance* 1998; 281.
- <sup>36</sup> N. Krendelsberger, F. Weitzer, J.C. Schuster. On the reaction scheme and liquidus surface in the ternary system Al-Fe-Si. *Metall Mater Trans A* 2007; 38:1681-1691
- <sup>37</sup> B. Spiol and G. Vogl: "Diffusion in ordered Fe-Si alloys". *Hyperfine Interactions* 95 no.4 (1995) pp. 149-159.
- <sup>38</sup> J. Borj and D.Y.F Lay: "Diffusion in  $\alpha$ -Fe-Si alloys", *Journal of Applied Physics* 41 no.13 (1970) pp: 5193-5200.
- <sup>39</sup> N. A. Belov, A. A. Aksenov. *Iron in Aluminium Alloys: Impurity and Alloying Element*. Taylor & Francis Inc, New York, 2002.
- <sup>40</sup> S. G. Shabestari. The effect of iron and manganese on the formation of intermetallics compounds in Al-Si alloys. *Mater. Sci Eng A*. 2004; 383: 289-298.
- <sup>41</sup> T. O. Mbuya, B. O. Odera, S. P. Nganga. Influence of iron on castability and properties of aluminium-silicon alloys: literature review. *Int. J Cast. Metal. Res.* 2003; 16: 1-15.
- <sup>42</sup> S. G. Shabestari, J. E. Gruzleski. Modification of iron intermetallics by strontium in 413 aluminium alloys. *AFS Trans.* 1995; 26: 285-293.
- <sup>43</sup> B. Kulunk, S. G. Shabestari, J. E. Gruzleski, D. J. Zuliani. The beneficial effects of strontium on A380 alloy. *AFS Trans.* 1996; 170: 1189-1193.
- <sup>44</sup> A. Couture, *AFS Inter. Cast Metals J.* 6 (1981) 9-17.
- <sup>45</sup> H.Z. Ye. *J. Mater. Eng. Perform* 2003; 12: 288-297.
- <sup>46</sup> S. Okaniwa. *Ligh Metal Age* 2003; 6: 22-26.
- <sup>47</sup> J. B. Andrews. M.V.C. Seneviratne. *AFS Trans.* 1984: 209-216.
- <sup>48</sup> B. Yang, F. Wang, J. S. Zhang, et al. *Scripta Mater.* 2001; 45: 509-515

- <sup>49</sup> S. Murali, K. S. Raman, K. S. S. Murthy. The formation of  $\beta$ - $Al_5FeSi$  and  $BeFe$  phases in  $Al-7Si-0.3Mg$  alloy containing  $Be$ . Mater. Sci. Eng 1995; 190: 165-172.
- <sup>50</sup> M.H. Mulazimoglu, A. Zaluska, J. E. Gruleski, F. Paray. Electron microscope study of  $Al-Fe-Si$  intermetallics in 6201 aluminum ally. Metal Mater Trans. 1996; 27: 929-936.
- <sup>51</sup> V. Abouei, H. Saghafian, S. G. Shabestari, M. Zarghami. Effect of Fe-rich intermetallics on the wear behavior of eutectic Al-Si piston ally (LM13). Materials and Desing. 2010; 31: 3518-3524.
- <sup>52</sup> L. G. Hou, H. Cui, Y. H. Cai, J. S. Zhang. Effect of (Mn+Cr) addition on the microstructure and thermal stability of sprae-formed hyperutectic Al-Si alloys. Mater. Sci. Eng A. 2009; 527: 85-92.
- <sup>53</sup> L. F. Mondolfo. Manganese in Aluminum Alloys. The Manganese Center, Paris, 1978.
- <sup>54</sup> J. Y. Hwang, H. W. Dpty, M. J. Kaufman. Philos. Mag. 2008; 88: 607-619.
- <sup>55</sup> S. G. Shabestari. The effect of iron and manganese on the formation of intermetallic compounds in aluminium-silicon alloys. Mater. Sci. Eng A. 2004; 383: 289-298.
- <sup>56</sup> G Gustafsson, T. Thorvaldsson, G. L. Dunlop. The influence of Fe and Cr on the microstructure of cast Al-Si-Mg Alloys. Metall. Trans. A 1986; 17: 45-52.
- <sup>57</sup> J.L Murray, A. J. McAlister, in : T. B. Massalski (Ed.), Binary Alloys Phases Diagrams, 2nd ed., ASM International, Metals Park, OH, 1986, pp. 164-167.
- <sup>58</sup> P. Esslinger, F. Quantrahomme, H. Bleidron. Constitution of Al-rich Al-Cr-Si alloys. Z. Metkd 1956; 56: 735-739.

<sup>59</sup> K. Robinson. The structure of  $\alpha$  (AlCrSi)-Cr<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>. Acta Crystallogr 1956; 56: 735-739.

<sup>60</sup> K. Robinson. The structure of  $\beta$  (AlCrSi). Acta Crystallogr 1953; 6: 854-859.



## 6.0

### *Caracterización mecánica 1: medidas estáticas*

---

La caracterización microestructural de los distintos recubrimientos ha puesto de manifiesto su naturaleza intermetálica. Los materiales intermetálicos destacan, entre otras características, por presentar baja densidad, buena resistencia a la oxidación y elevada resistencia mecánica a elevadas temperaturas. Sin embargo, a temperatura ambiente son materiales que presentan una elevada fragilidad como consecuencia de la interacción entre estructuras de superdislocaciones complejas que impiden el deslizamiento. En unos casos se forman configuraciones de núcleos de dislocaciones extendidas, que producen elevadas fuerzas de fricción, y en otros casos, las superdislocaciones se disocian produciendo configuraciones de dislocaciones inmóviles o deslizamiento plano, lo que provoca el aumento del límite elástico y de la fragilidad. Otra fuente de fragilidad es la

escasa ductilidad que será tanto más acusada cuanto mayor sea el tamaño de grano. No obstante, estudios recientes han puesto de manifiesto que el control de la microestructura a través de distintos procesados permite la obtención de compuestos intermetálicos con tamaño de grano inferiores a 1  $\mu\text{m}$ , incrementando de este modo la ductilidad y por tanto, la resistencia mecánica a temperatura ambiente [1]. Así pues, la obtención de recubrimientos con tamaños de granos finos, tal y como es el caso, es imprescindible de cara a cumplir las exigencias mecánicas necesarias para su aplicación en el campo “*bio*”. Además, como consecuencia de la fragilidad natural de estos materiales se hace necesario el desarrollo de una compleja caracterización mecánica llevada a cabo a través de técnicas de indentación instrumentada.

## 6.1 Influencia del tiempo de inmersión en las propiedades mecánicas del recubrimiento obtenido a partir del proceso de siliconización efectuado en *AlSi-12*

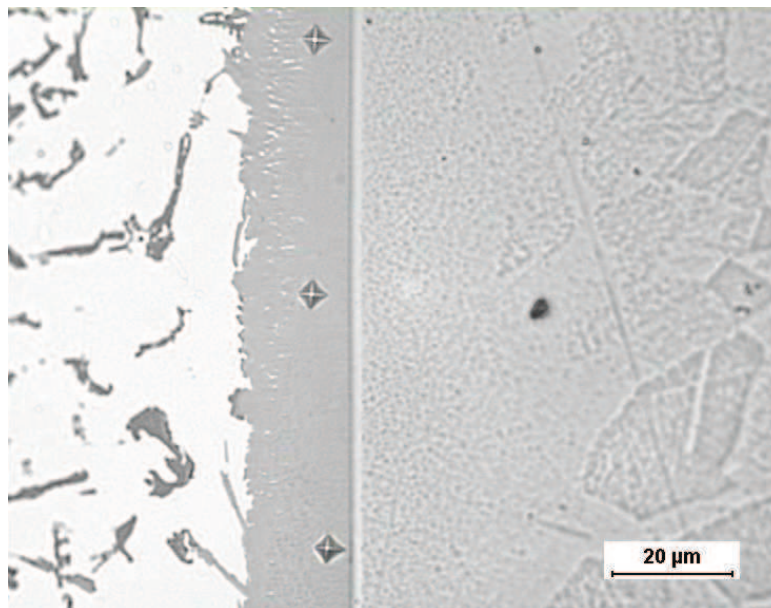
### 6.1.1 Indentación convencional

#### 6.1.1.1 Ensayo de dureza *Vickers*

Los ensayos de dureza con indentadores agudos tipo *Vickers*, *Knoop*, o *Berkovich* son ampliamente utilizados, si bien en el caso de recubrimientos es necesario limitar la profundidad de penetración del impresor para no extraer información del sustrato.



Las mediciones de dureza se realizaron en la sección transversal pulida (Fig. 6.1) del recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para evitar la posible contribución del sustrato. En concreto, las indentaciones han sido realizadas en la región más cercana a la interfaz acero/recubrimiento donde no se observa la presencia de  $Al$  atrapado durante el crecimiento dendrítico del recubrimiento. En esta imagen se puede ver como las indentaciones no causaron delaminaciones a lo largo de la interfaz, poniendo de manifiesto la buena adherencia que presenta el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  sobre el acero *SS 316 LVM*. Esta imagen, también pone de manifiesto la ausencia de grietas alrededor de las huellas, siendo este un indicador del comportamiento plástico del recubrimiento.

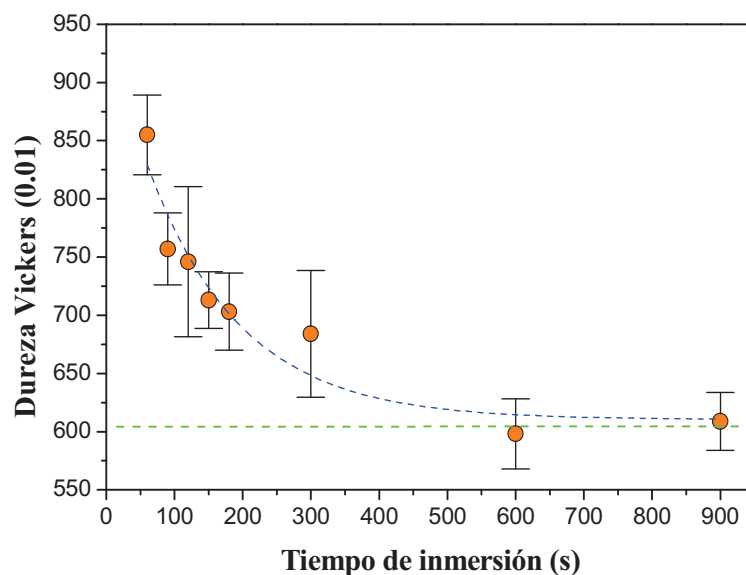


**Figura 6.1.** Metalografía óptica de la sección transversal del recubrimiento:  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras la siliconización durante 120 s de inmersión en *AlSi-12*. Nótese la ausencia de delaminaciones en la interfaz *SS 316 LVM* /

$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , así como de grietas originadas en los vértices de las huellas *Vickers*.

La capacidad de acumular deformación plástica, bajo estas condiciones de carga (10g), contrasta con el comportamiento frágil propia de los compuestos intermetálicos. Esta plasticidad parece estar asociada a la existencia de un tamaño de grano ultrafino, como anteriormente se ha mostrado en las imágenes de *AFM* (Fig. 5.13).

Esta misma caracterización mecánica a través de durezas tipo *Vickers* se ha realizado para todos los tiempos de inmersión realizados (60 – 900 s). La figura 6.2 muestra la variación de la dureza en función del tiempo de inmersión.



**Figura 6.2.** Variación de la microdureza en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  con el incremento del tiempo de siliconización en *AlSi-12*. La dureza del sustrato es de 200 HV.

La dureza del recubrimiento desciende desde los 850 *HV*, para 60 s de inmersión, hasta aproximadamente el valor de 600 *HV*, correspondiente a 900 s de inmersión. A pesar de este acusado descenso, la dureza manifestada por  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para todos los tiempos de inmersión realizados es muy superior a la registrada en el sustrato (200 *HV*) bajo las mismas condiciones de carga.

Dada la ausencia de cambios en la composición química, en la estructura cristalina y en el tamaño de grano del compuesto intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , el descenso en la dureza con el incremento del tiempo de siliconización en *AISI-12* podría estar relacionado con cambios en el estado de tensiones residuales presentes en el recubrimiento.

### 6.1.2 Ensayos de indentación instrumentada

Anteriormente se ha mencionado que la principal dificultad a la hora de realizar la caracterización mecánica de un recubrimiento a través de ensayos de dureza estriba en minimizar o evitar la contribución del sustrato. En general, cuanto menor es el espesor del recubrimiento, mayor es la contribución del sustrato. Esta dificultad se ve acentuada cuando las propiedades mecánicas del sustrato y el recubrimiento son semejantes, y el espesor del recubrimiento es menor a las 10  $\mu m$ . Por ello los durómetros tradicionales han sido reemplazados por equipos más sofisticados, como son los ultramicro y nanodurómetros, que permiten registrar la carga aplicada frente a la profundidad de indentación durante la realización del ensayo. Estos ensayos de indentación instrumentada suministran información sobre la respuesta elástico-plástica de los materiales y resultan especialmente

idóneos en el caso de recubrimientos delgados, donde el espesor siempre es un factor limitante.

La dureza,  $H$ , y el módulo de elástico,  $E$ , son evaluados a partir de las medidas de indentación instrumentada, empleando para ello el método desarrollado por Oliver y Pharr [2].

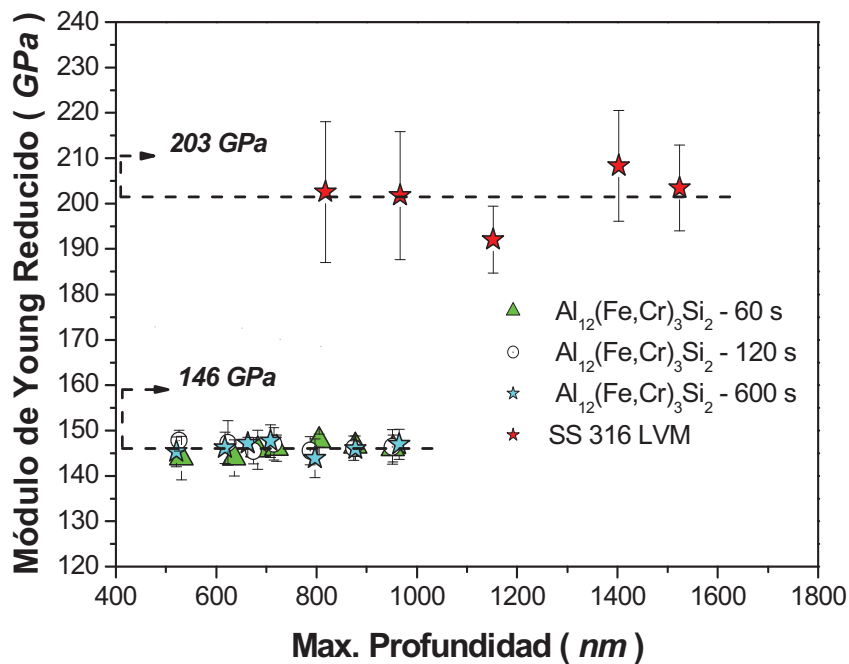
### *6.1.2.1 Determinación del módulo de Young*

El valor del módulo elástico reducido es obtenido de manera simultánea a la medición de dureza. La figura 6.3 recoge los valores del módulo de Young reducido para el recubrimiento y el acero en función de la profundidad de indentación, es decir de la carga aplicada. Cabe señalar que la máxima profundidad de indentación en el recubrimiento fue aproximadamente de 950  $nm$ , correspondiente a una carga de 160  $mN$ . Dicha profundidad se encuentra por debajo del 10% del espesor total del recubrimiento, lo que minimiza la posible contribución del sustrato.

La figura 6.3 muestra que el módulo elástico reducido del recubrimiento y sustrato son independientes del tiempo de inmersión, con un valor de aproximadamente 146 y 203  $GPa$ , respectivamente.

Aunque el módulo del recubrimiento sigue siendo mucho mayor que los 10-20  $GPa$  correspondientes al hueso cortical, el gradiente resultante en la interfaz hueso / recubrimiento / metal favorecería la transferencia de carga, disminuyendo de este modo el efecto del apantallamiento de carga. Este efecto es una verdadera complicación clínica, ya que promueve la disolución del tejido óseo circundante a la prótesis metálica como

consecuencia de la gran diferencia entre los módulos elásticos del hueso natural y del implante [3].



**Figura 6.3.** Representación del módulo de Young reducido *versus* la profundidad máxima de indentación para el SS 316 LVM y para el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

### 6.1.2.2 Ensayo de dureza Berkovich

Cuando el material a indentar es de naturaleza metálica y el espesor indentado es menor de 5  $\mu m$ , los valores de dureza registrada se ven en muchos casos incrementados. Este aumento en los valores de dureza se conoce como efecto del tamaño de indentación (*ISE*) y es tanto más acusado cuanto menor es el valor de la carga empleada en la indentación [4]. La

aparición de este efecto se debe a la formación de dislocaciones geoméricamente necesarias (*GND*) bajo la punta del indentador. Nix y Gao establecieron un modelo [5] en el cual la densidad de estas dislocaciones acumuladas bajo la punta es inversamente proporcional a la profundidad de indentación. De este modo, cuanto menor es la profundidad de indentación la densidad de *GND* es mayor, y por tanto, mayor es la dureza registrada por el indentador. Este modelo permite establecer una relación simple entre la dureza registrada con el indentador,  $H$ , y la dureza macroscópica,  $H_0$ , en función de profundidad de indentación,  $h$ , expresada a través de la ecuación:

$$\left(\frac{H}{H_0}\right)^2 = 1 + h^* \cdot \left(\frac{1}{h}\right), \quad (6.1)$$

donde  $H_0$  se corresponde con la dureza real en el recubrimiento, es decir la dureza macroscópica que resulta de la acumulación estadística de dislocaciones (*SSD*) en el límite de profundidad infinita y  $h^*$  es la longitud característica, la cual depende de la forma del indentador y de la densidad de dislocaciones estadísticamente acumuladas a través de  $H_0$ . Sin embargo, cuando la profundidad de indentación es muy pequeña en comparación con el tamaño de la punta *Berkovich*, las características superficiales del material cobran especial importancia. Por ejemplo, Zhang y Xu modificaron la ecuación de Nix y Gao introduciendo los efectos superficiales [6]

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} + g \frac{f}{h}, \quad (6.2)$$

donde  $g$  representa un factor numérico dependiente de la geometría del indentador, para una punta tipo *Berkovich* el valor de este parámetro es de

1.1827, y  $f$  es en primer orden de aproximación, el trabajo realizado para superar la tensión superficial aparente. El primer término de la ecuación se corresponde con la dureza del “*bulk*” y el segundo término representa la disipación de energía causado por los efectos superficiales, tales como la rugosidad. Así pues, si la profundidad de indentación es pequeña, la contribución más importante a la medida de dureza está dada puramente por efectos superficiales y por lo tanto, la dureza tiene una dependencia lineal con la inversa a la profundidad de indentación:

$$H = H_0 + g \frac{f}{h} \quad (6.3)$$

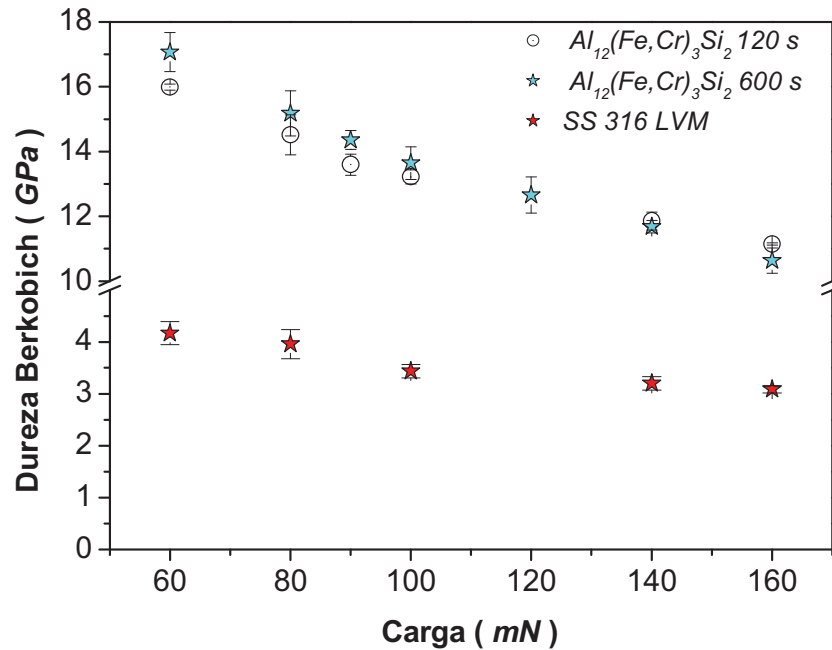
Muchos otros autores han medido la dureza en términos únicamente de la contribución superficial sin incluir la contribución propia del “*bulk*” [4,7-13], es decir, formulando la expresión de la dureza como:  $H = H_0 + C/h$ , donde  $C$  es una constante. Bernhardt [8] y Fröhlich y col. [9] relacionaron el término superficial con la energía consumida en la creación de nuevas superficies, facetadas durante la indentación, así como de microgrietas.

En la práctica, los valores de dureza obtenidos en las indentaciones efectuadas a bajos niveles de carga, o de manera equivalente, a pequeñas profundidades de indentación, y como consecuencia de las distintas contribuciones superficiales y subsuperficiales, no pueden ser considerados como la dureza del material indentado. Solamente, el valor de dureza obtenido puede ser considerado como representativo del material cuando las indentaciones realizadas son independientes de la carga empleada.

### *6.1.2.3 Dependencia de la dureza con la carga aplicada*

La variación de la dureza en función de la carga aplicada durante los ensayos de indentación efectuados en el *SS 316 LVM* y en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , obtenido tras 60, 120 y 600 s de siliconización en *AlSi-12* se muestran en la figura 6.4. Como se puede observar en esta gráfica, la dureza del recubrimiento es mayor que la del sustrato independientemente del tiempo de siliconización y de la carga empleada durante la indentación. Es importante señalar que la contribución al endurecimiento del sustrato es totalmente despreciable en el rango de cargas investigado, ya que la profundidad máxima de indentación en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  es siempre menor a 1/10 del espesor. El incremento de la dureza con el descenso de la carga empleada en las indentaciones, como consecuencia del *ISE*, es mucho más acusado para el recubrimiento que para el acero. Si realizamos un análisis comparativo de las durezas registradas con las mayores y las menores cargas empleadas, se puede ver claramente como el incremento en la dureza registrada experimenta un incremento del 60% en el caso del  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y un 37% en el del *SS 316LVM*. Otra de las posibles causas de esta evolución en la dureza podría estar relacionado con la variación del tamaño de grano en el  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  con el incremento del tiempo de siliconización (60-600 s) a través de la relación de Hall-Petch [14-15], o como consecuencia de notables diferencias en la rugosidad superficial. Sin embargo, la caracterización superficial por medio de microscopía de fuerza atómica e imágenes de electrones retrodifundidos revelan como el tamaño de grano no sufre variaciones en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  a medida que cambia el tiempo de inmersión en *AlSi-12*.





**Figura 6.4.** Variación de la dureza en función de la carga aplicada en los ensayos de indentación efectuados en el SS 316 LVM y en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , obtenido tras 60, 120 y 600 s de siliconización en *AlSi-12*.

Cabe señalar que el aumento de la dureza atribuido al pulido mecánico por algunos autores, como Liu y Ngan [16], es completamente despreciable ya que el acabado superficial en las superficies de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  correspondientes a los tiempos de inmersión de 60, 120 y 600 s es equivalente, tal y como demuestra la rugosidad medida con el *AFM*. Por lo tanto, el término añadido a la ecuación de medida de la dureza (Ec. 6.2), debido a los efectos puramente superficiales tal y como propusieron Zhang y Xu [6], es totalmente despreciable ya que el acabado superficial en los tres tiempos de inmersión es el mismo.

#### *6.1.2.4 Efecto del tamaño de la indentación*

Nada aun se ha argumentado sobre cuales son los motivos que se encuentran detrás del aumento del efecto del tamaño de la indentación (*ISE*) en los valores de dureza. En la actualidad es ampliamente aceptado que el *ISE* en los metales se debe a la generación de densidades de dislocaciones geoméricamente necesarias (*GND*), como resultado del gradiente de deformación plástica bajo la punta provocado durante la indentación [5,17]. La densidad de este tipo de dislocaciones aumenta con el descenso en el tamaño de la indentación, es decir, con el descenso en la carga empleada, ya que el incremento del gradiente de deformación es inversamente proporcional a la profundidad máxima indentada,  $h_{max}$ , y por tanto con las dimensiones de la huella. Curiosamente, este efecto es mucho más pronunciado en el caso de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  que para el *SS 316 LVM*, a pesar de que su microestructura ultrafina podría inhibir el *ISE* [18].

##### *6.1.2.4.1 Determinación de la densidad de dislocaciones*

Los valores de dureza obtenidos por el indentador son el resultado de la combinación de las dislocaciones *SSD*, propias del material, con las dislocaciones *GND*. Las dislocaciones tipo *GND* actúan a modo de barrera, impidiendo el movimiento de las dislocaciones tipo *SSD*. El efecto resultante es un incremento en el valor de la dureza registrado por el microindentador.

La densidad de dislocaciones tipo *SSD* puede ser calculado, usando el factor de restricción de 3, tal y como propuso Tabor [19], a través de la expresión:

$$H_0 = 3\sigma = 3\sqrt{3}\tau = 3\sqrt{3}\alpha Gb\sqrt{\rho_s} \Rightarrow \rho_s = \left( \frac{H_0}{3\sqrt{3}\alpha Gb} \right)^2 \quad (6.4)$$

donde la tensión normal,  $\sigma$ , está relacionada con la tensión de cizalla,  $\tau$ , a través del factor  $\sqrt{3}$  propuesto por Von Mises. La tensión de cizalla es proporcional a la raíz cuadrada de SSD ( $\rho_s$ ).  $G$  es el módulo de cizalla,  $b$  es el vector de Burges y  $\alpha$  es una constante, cuyo valor es 0.5 de acuerdo al modelo propuesto por Nix y Gao [5]. Conociendo el módulo elástico del material y asumiendo un comportamiento elástico e isótropo, el módulo de cizalla puede ser calculado a través de la expresión:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \quad (6.5)$$

donde  $E$  es el módulo elástico del recubrimiento y  $\nu$  es el coeficiente de Poisson, cuyo valor típico para los metales se sitúa entorno a 0.3.

Estas aproximaciones y ecuaciones son generales y aplicables a escala micrométrica. Para poder hacer uso de estos argumentos en la escala nanométrica, Durst y col.[20] introducen al modelo de Nix y Gao el parámetro  $f$ , el cual refleja el tamaño de la zona plástica. Por lo tanto, la densidad de *GND* generadas bajo el indentador puede ser derivado desde la longitud de línea total  $\lambda$  de un lazo de dislocaciones, necesario para

englobar la forma del indentador cónico, es decir, la nueva superficie creada bajo el indentador. La longitud de línea total es entonces dividida por el volumen semiesférico  $V$  dado por el radio de contacto  $a_c$ . El radio de la zona plástica es denotado por  $a_{pz}$ , y ambos radios están relacionados a través del factor  $f$ . En la mayoría de los materiales metálicos el radio de la zona plástica es mucho mayor que el radio de contacto y por lo tanto  $f > 1$ .

$$\rho_{GND} = \frac{\lambda}{V} = \frac{\frac{\pi h a_c}{b}}{\frac{3}{2} \pi a_{pz}^3} = \frac{3}{2} \frac{h a_c}{b f^3 a_c^3} \quad (6.6)$$

Así pues,  $\rho_{GND}$  puede ser expresado como:

$$\rho_{GND} = \frac{3 \tan^2 \theta}{2 f^3 b h}, \quad (6.7)$$

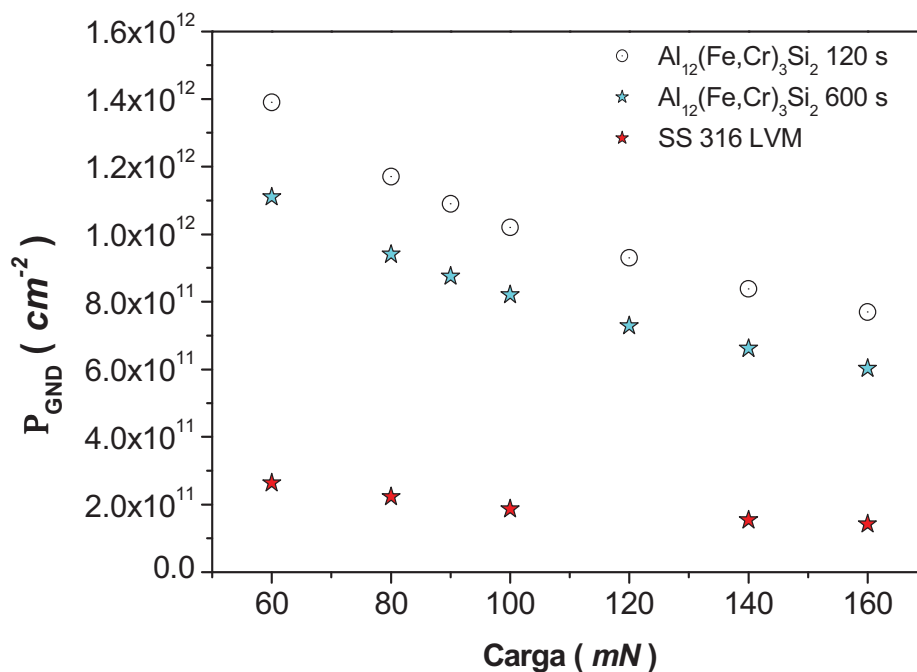
donde  $\theta$  es el ángulo entre la superficie lateral del indentador *Berkovich* y el plano correspondiente a la superficie del material indentado. En el caso de un indentador con geometría *Berkovich*, el valor de este ángulo es de  $19.7^\circ$ . El vector de Burgers es el parámetro  $b$ , la profundidad de indentación  $h$  y por último  $f$ , el cual es un parámetro que depende del material a través de la densidad de *SSD* y de la geometría del indentador. El valor de este parámetro adimensional está comprendido entre 0 y 3.5 y puede ser calculado una vez conocida la longitud característica ( $h^*$ ) del material. Usando la formula propuesta por Durst y col. [20] para el cálculo de la longitud característica, el parámetro  $f$  puede ser determinado a través de la expresión:

$$f = \sqrt[3]{\frac{81}{2h^*} b \alpha^2 \tan^2 \theta \left( \frac{G}{H_0} \right)^2} \quad (6.8)$$

Otro factor importante cuando realizamos una caracterización a través de ensayos de ultramicroindentación es el tamaño de grano. De acuerdo con la relación de Hall-Petch [14,15], cuanto más pequeño es el tamaño de grano, mayor es el valor de la dureza macroscópica. El aumento en la dureza está relacionado con el incremento de las fronteras de grano, ya que cuanto mayor es su número por unidad de volumen, mayor es la restricción al movimiento de dislocaciones. Por otro lado, el valor de dureza registrado por el indentador es tanto mayor, cuanto mayor es la densidad de *GND* producidas durante el ensayo de indentación como consecuencia del gradiente de deformación plástica.

La determinación de la densidad de dislocaciones tipo *GND* a través de ensayos de ultramicroindentación requiere de una serie de aproximaciones. En concreto, el compuesto  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo, *BCC*, siendo el vector de traslación el  $1/2a\langle 1,1,1 \rangle$ , donde  $a$  es el valor correspondiente al parámetro de red. En el caso del *SS 316 LVM*, con estructura cúbica centrada en las caras, *FCC*, el vector de traslación es el  $1/2a\langle 1,1,0 \rangle$ . En ambos casos se asume que el deslizamiento de la dislocación con estos vectores de Burgers deja tras de sí un cristal perfecto y que la dislocación es de carácter puramente en arista. Conocidos los valores del vector de Burgers ( $b$ ), el módulo de cizalla del *SS 316 LVM* (85.62 *GPa*) y para el  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  (56.12 *GPa*), calculados a través de la *Ec. 6.5*, y con la determinación del valor de la longitud

característica  $h^*$  para el compuesto intermetálico a través de la expresión:  $h^* = 2m/H_0$ , el parámetro  $f$  puede ser calculado por medio de la Ec. 6.8. Una vez calculados estos parámetros, la densidad de dislocaciones tipo  $GND$  puede ser calculado empleando para ello la Ec. 6.7. La figura 6.5 recoge la densidad de dislocaciones tipo  $GND$  en función de la carga empleada en los ensayos de indentación instrumentada, tanto para el sustrato como para el recubrimiento desarrollado con 120 y 600 s de inmersión en *AlSi-12*. Como se puede observar, la densidad de dislocaciones tipo  $GND$  generadas bajo la punta del indentador es tanto menor en el recubrimiento cuanto mayor es el tiempo de inmersión.



**Figura 6.5.** Densidad de dislocaciones geométricamente necesarias ( $GND$ ) en función de carga empleada en los ensayos de indentación instrumentada para el recubrimiento, después de 120 s y 600 s de inmersión, y el sustrato.

De acuerdo a Hutchinson [21], la longitud característica  $h^*$  está físicamente relacionada con la distancia promedio en la cual tiene lugar el movimiento de dislocaciones tipo *GND* en el transcurso de la indentación. La tabla 6.1 recoge los valores de esta longitud y como esta incrementa a medida que el tiempo de inmersión en *AlSi-12* aumenta, reflejando un incremento en el volumen de deformación plástica. Cuanto mayor es este volumen, menor es el gradiente de deformación resultante en la indentación, es decir, menor es la densidad de dislocaciones tipo *GND* (Fig. 6.5) y por tanto, menor es la dureza macroscópica. La razón por la que disminuye la dureza se encuentra en el descenso de puntos de anclaje con el descenso en la densidad de dislocaciones *GND*. Estas dislocaciones se caracterizan por tener muy poca movilidad. Por lo tanto, cuanto mayor es su número la probabilidad de que actúen como anclaje de una dislocación tipo *SSD* aumenta, incrementado de este modo la dureza del recubrimiento.

<i>T. de inmersión</i>	<i>Superficies</i>	$h^*$ ( $\mu\text{m}$ )	$a$ ( $\text{Å}$ )	$b$ ( $\text{nm}$ )	$f$	$\rho_{SSD}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )
60	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	1.22	12.61	0.63	0.38	$4.578 \text{ E}^{11}$
120	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	2.23	12.60	0.63	0.35	$3.116 \text{ E}^{11}$
600	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	4.32	12.59	0.63	0.38	$1.932 \text{ E}^{11}$
----	<i>SS 316 LVM</i>	2.12	3.60	0.25	0.70	$1.031 \text{ E}^{11}$

**Tabla 6.1.** Relación de parámetros utilizados para el cálculo de la densidad de dislocaciones tipo *SSD*.

De acuerdo con el modelo de plasticidad de Taylor, las dislocaciones son emitidas desde fuentes tipo Frank-Read. Debido a su interacción, las dislocaciones pueden llegar a formar una estructura compacta de dislocaciones denominada red de Taylor. Sin embargo, estas pueden comenzar a moverse cuando la tensión externa aplicada durante la indentación es del mismo orden que la tensión de Peierls, comenzando entonces la deformación plástica. Esta tensión es proporcional al vector de Burgers de las dislocaciones,  $b$ , dividido por la distancia entre los lazos de dislocaciones,  $s$ , la cual es directamente proporcional a la longitud  $h^*$ . Así pues, cuanto menor es la longitud característica  $h^*$ , mayor es el valor de la tensión de Peierls a superar y por tanto, pueda dar comienzo el movimiento de las dislocaciones.

Conviene recordar que la presencia de tensiones residuales en el recubrimiento puede desempeñar un papel crítico en el comportamiento mecánico. El origen de estas tensiones residuales está asociado con el hecho de que las muestras han sido introducidas en el interior de la aleación fundida, *AISI-12*, sin ningún tipo de precalentamiento. Estas condiciones de procesado se asemejan a las de una solidificación rápida, la cual introduce tensiones residuales de origen térmico como consecuencia de la diferencias en el coeficiente de expansión térmica. Las tensiones de compresión se oponen al movimiento de las dislocaciones y hacen aumentar el valor crítico de Peierls, aumentando por tanto los gradientes de deformación plástica y la dureza  $H_0$  del recubrimiento. Por lo tanto, cuanto menor es el tiempo de inmersión, mayor es la densidad de *GND* necesaria para superar el valor de tensión residual de compresión y alcanzar por tanto el valor de tensión crítica requerido para activar los sistemas de deslizamiento. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, las tensiones residuales se relajan,



descendiendo los gradientes de deformación plástica y consecuentemente la dureza macroscópica.

#### 6.1.2.4.2 Determinación de la dureza macroscópica

La determinación de la dureza macroscópica en el recubrimiento y su variación con el incremento del tiempo de inmersión requiere la modificación de la ecuación 6.1. En esta memoria se propone el desarrollo del modelo propuesto por Nix y Gao (Ec. 6.1) en términos del polinomio de Taylor hasta primer orden,

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}} = H_0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n)!}{(1-2n)(n!)^2 (4^n)} \left(\frac{h^*}{h}\right)^n \quad (6.9)$$

$$H = H_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{h^*}{h} - \frac{1}{8} \left(\frac{h^*}{h}\right)^2 + \dots \text{if } \left|\frac{1}{h}\right| \leq 1 \right)$$

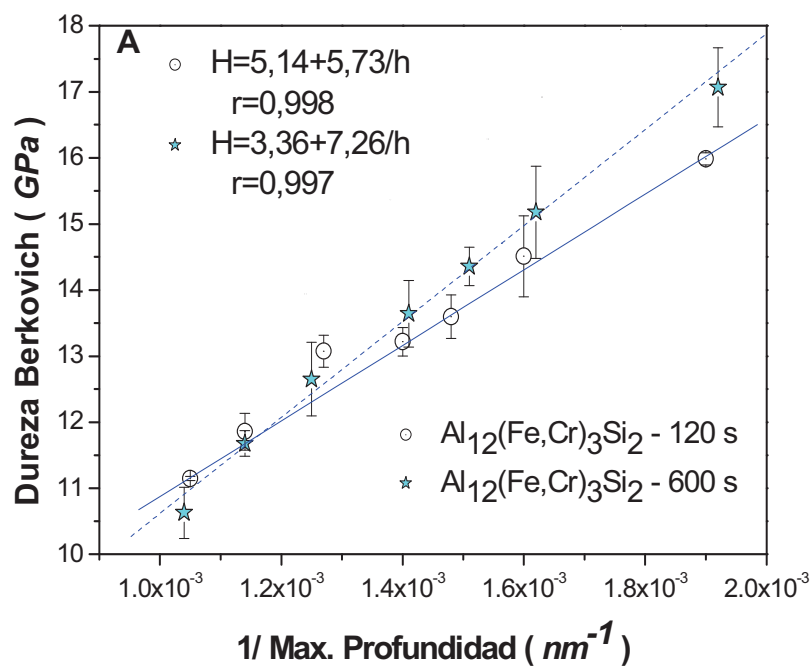
Esta aproximación permite establecer una relación lineal entre la dureza,  $H$ , y la profundidad de indentación,  $h$ , expresada a través de la ecuación:

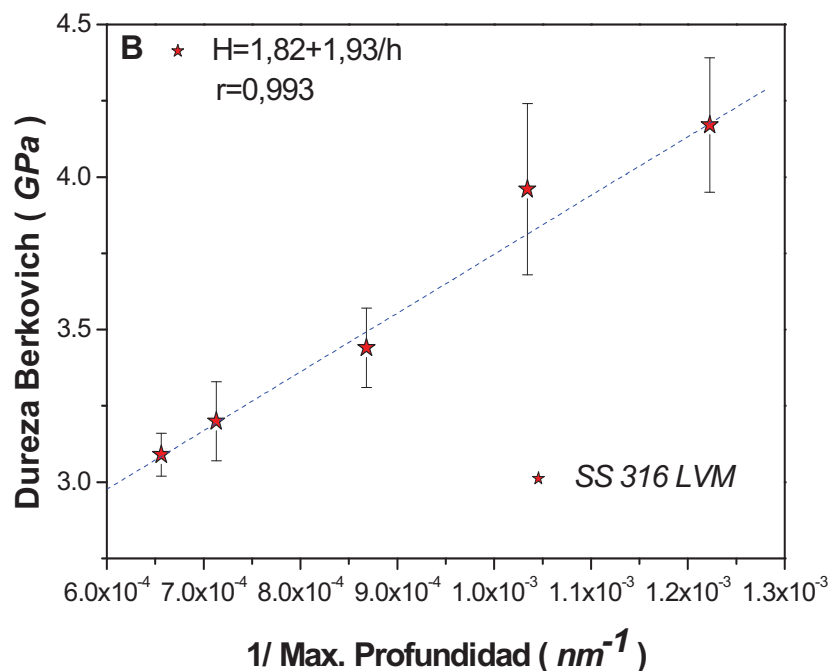
$$H \approx H_0 \left( 1 + \frac{1}{2} \frac{h^*}{h} \right) \quad (6.10)$$

donde  $H_0$  representa la dureza en el límite de profundidad infinita y  $h^*$  es la longitud característica, la cual depende de la geometría del indentador. Esta expresión incluye la variación de la dureza debida a las diferentes densidades de  $GND$  generadas bajo la punta del indentador a pequeñas

profundidades de indentación donde la teoría de plasticidad de dislocaciones es válida.

La figura 6.6 recoge la representación de la ecuación anterior, es decir, la variación de la dureza en función de la inversa de la profundidad máxima indentada para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y para el sustrato *SS 316 LVM*. A partir de esta gráfica es posible obtener el valor de la dureza macroscópica. El valor de  $H_0$  se calcula realizando la regresión lineal correspondiente a la representación de  $H$  versus  $1/h$  (Ec. 6.10). La intersección del ajuste lineal con el eje vertical se corresponde con el valor de la dureza macroscópica y la longitud característica  $h^*$  esta relacionada con el valor de la pendiente ( $m$ ) a través de la expresión:  $h^* = 2m/H_0$ .





**Figura 6.6.** Variación de la dureza en función de la inversa de la profundidad indentada para: A) el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y B) el sustrato *SS 316 LVM*.

Los valores de dureza macroscópica correspondientes al recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , junto con los valores de módulo de Young para los tres tiempos de inmersión investigados, así como para el *SS 316 LVM* se recogen en la tabla 6.2. La dureza del recubrimiento desciende desde 6.20 *GPa*, para el tiempo de inmersión menor (60 s), a 3.36 *GPa* para el tiempo de inmersión mayor (600 s). Este descenso en la dureza del recubrimiento con el incremento del tiempo de inmersión no está relacionado con un incremento en el tamaño de grano, ya que el análisis de la microestructura a través de imágenes, tanto de electrones retrodifundidos [22] como de *AFM*, muestran la ausencia de cambios en el tamaño de grano

(Fig. 5.13). Dado que el tamaño de grano no cambia, una posible explicación a los cambios de dureza con el aumento del tiempo de inmersión es la presencia de tensiones residuales que actuarían como agente endurecedor, incrementando la dureza a tiempos cortos de siliconización. Así pues, la relajación de estas tensiones explicaría el fuerte descenso en dureza experimentado por el recubrimiento a lo largo de los tiempos de inmersión investigados.

<i>T. de inmersión</i>	<i>Superficie</i>	$H_0$ (GPa)	$E_R$ (GPa)	$E$ (GPa)
60	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	$6.20 \pm 0.68$	$145.73 \pm 1.09$	148.77
120	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	$5.14 \pm 0.14$	$146.52 \pm 0.80$	149.69
600	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	$3.36 \pm 0.76$	$146.17 \pm 1.00$	149.28
----	<i>SS 316 LVM</i>	$1.82 \pm 0.26$	$201.62 \pm 2.97$	222.62

**Tabla 6.2.** Propiedades mecánicas para *el SS 316 LVM* y para el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$  para los tres tiempos de inmersión en *AlSi-12*.

#### 6.1.2.5 Determinación de las tensiones residuales: notación, supuestos y aproximaciones

La determinación de las tensiones residuales en el recubrimiento se ha realizado a través de técnicas de indentación instrumentada, empleando para ello el modelo de Wang y col. [23]. Este modelo está basado en las variaciones de la carga máxima registrada en las curvas carga *versus*

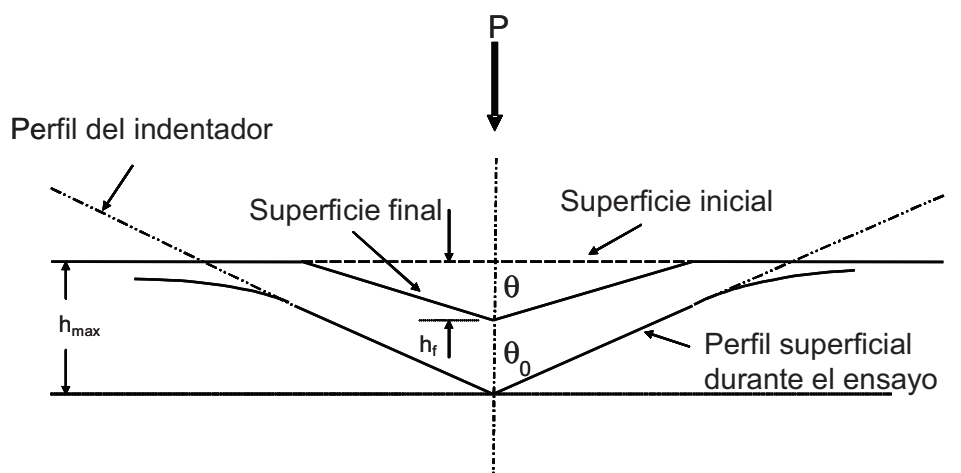
profundidad, realizadas en las superficies con y sin tensiones residuales, a través de la expresión:

$$\sigma_{residual} = \frac{P_{max}^1 - P_{max}^2}{2 \cdot \pi \cdot \tan^2 \vartheta \cdot h_r^2}, \quad (6.11)$$

donde,  $P_{max}^i$   $i=1,2$  representa el valor máximo de carga alcanzado durante el ensayo en la superficie libre de tensiones ( $i=1$ ) y con tensiones ( $i=2$ ). El valor de  $\theta$  es el semiángulo apical del cono resultante en la huella residual de una indentación. Este parámetro puede ser considerado como un factor de corrección geométrica usado para indentadores con geometrías piramidales tipo Berkovich o Vickers.  $h_r$  representa la profundidad residual después de realizar el ajuste propuesto por Oliver y Pharr en la curva de descarga [2]. En esta memoria se asume que la superficie libre de tensiones se corresponde con la del recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  desarrollado a partir de la siliconización efectuada en **AlSi-12** tras 600 s de inmersión, tiempo a partir del cual la dureza se mantiene estable [22,27].

A priori, el modelo propuesto por Wang y col. asume que no hay variaciones en el semiángulo apical una vez retirado el indentador. En este modelo, el valor de este ángulo es fijo y su estimación se realiza a partir del ajuste por medio de elementos finitos de los ensayos de indentación instrumentada. Sin embargo, es bien sabido que el perfil de la superficie indentada cambia durante la curva de descarga debido a la recuperación elástica que experimenta el material. La figura 6.7 ilustra de manera esquemática la geometría correspondiente al perfil de una punta tipo *Berkovich* durante el proceso de carga y descarga en un ensayo de indentación. La diferencia entre ambos ángulos se incrementa cuanto mayor

es la magnitud de las tensiones residuales de compresión presentes en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . Teniendo en cuenta que la magnitud de las tensiones en la Ec. 6.11 son inversamente proporcionales al valor del semiángulo residual del indentador, la variación en el valor de  $\theta$  llega a ser un parámetro verdaderamente crítico.



**Figura 6.7.** Geometría correspondiente al perfil de una indentación realizado con una punta *Berkovich* durante el proceso de carga y descarga, reflejando la recuperación elástica superficial.

La aproximación que se plantea en este trabajo de investigación para realizar el cálculo de  $\theta$  comienza por el uso de la expresión desarrollada por Bao y col. [24] para la determinación de parámetros elásticos y la capacidad de disipación de energía de materiales sólidos a través del análisis de la huella residual en una indentación. Estos autores introducen el parámetro  $\lambda$ , el cuál permite calcular el valor del ángulo residual a través de la expresión:

$$\lambda = \frac{2}{\pi \varepsilon} \frac{\eta}{1-\eta} [\text{ctg}(\theta_o) - \text{ctg}(\theta)] \quad (6.12)$$

El parámetro  $\lambda$  viene dado por el cociente entre la dureza y el módulo reducido ( $H/E_R$ ), donde  $H = P/A$  es la dureza calculada usando el área de contacto proyectada, y  $E_R$  es el módulo reducido. El otro parámetro requerido para determinar el ángulo de indentación residual es el valor del ángulo  $\theta_o$ . El valor de este ángulo es de  $70.3^\circ$ , el cual se corresponde con un indentador con geometría cónica y cuya área es equivalente a la de un indentador tipo *Vickers* o *Berkovich*. Los parámetros  $\varepsilon$  y  $\eta$  son constantes relacionadas con las propiedades del material y tienen una dependencia simple entre si a través de la ecuación

$$\varepsilon = m \cdot \eta, \quad (6.13)$$

donde  $m$  es el exponente de la curva de descarga obtenida en los ensayos de indentación instrumentada. Si se toman logaritmos a ambos lados de la ley de Kick [25], la expresión resultante tiene forma lineal y la pendiente de esta recta representa el valor de  $m$ , de este modo con una simple regresión lineal es posible calcular su valor.

$$\text{Log}P = \text{Log}\alpha + m \cdot \text{Log}(h - h_f) \quad (6.14)$$

El parámetro  $\eta$  es una función que depende de la pendiente  $m$  y posee la misma forma que la constante propuesta por Woirgad y Dargenton [26]:

$$\eta = 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma[0.5 \cdot (m-1)^{-1} + 0.5]}{\Gamma[0.5(m-1)^{-1} + 1]}, \quad (6.15)$$

donde  $\Gamma$  representa a la función gamma de Euler. Conocidos los valores de  $m$  y  $\eta$ , la constante  $\varepsilon$  puede ser determinada usando la ecuación Ec. 6.13. Los valores de los parámetros  $m$ ,  $\varepsilon$  y  $\eta$ , junto con los valores del ángulo residual calculado con la Ec. 6.12 se recogen en la tabla 6.4 para las tres profundidades de indentación realizadas en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60 y 120 s de inmersión en **AlSi-12**. Tal y como se puede observar, las diferencias en el ángulo de indentación residual con respecto al correspondiente al indentador ( $70.3^\circ$ ) disminuyen con el aumento en la profundidad indentada para ambos tiempos de inmersión.

#### *6.1.2.5.1 Cálculo de las tensiones residuales*

La determinación de la presencia o no de tensiones residuales en el recubrimiento y su variación con el incremento del tiempo de inmersión, requiere de un cambio en la estrategia de medidas realizadas hasta el momento. La dureza y el módulo de Young en el recubrimiento se han determinado fijando los valores de carga en los ensayos de indentación tanto para  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , como para el **SS 316 LVM**. Para la determinación de las tensiones residuales se hace necesario fijar la profundidad máxima de indentación para poder así extraer información elástica de volúmenes con una deformación plástica semejante. Con esta rutina de ensayos se pretende observar variaciones en el valor de carga máxima alcanzada y su tendencia en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , con el incremento del tiempo de siliconización en **AlSi-12**.



Las indentaciones han sido realizadas en la superficie del recubrimiento tras una siliconización de 60, 120 y 600 s de inmersión en *AlSi-12*. En la tabla 6.3 se recogen los valores para la profundidad máxima ( $h_{max}$ ) y la profundidad residual ( $h_r$ ) alcanzada durante la indentación, junto con los valores de dureza ( $H$ ) y el módulo de Young reducido ( $E_R$ ) obtenidos para los tres tiempos de inmersión. Al igual que ocurriese con los ensayos realizados fijando como parámetro la carga en los ensayos efectuados con el indentador, el valor de la dureza desciende con el aumento en la profundidad máxima de indentación, es decir, con el aumento en el valor de la carga registrada por el indentador durante el transcurso de los ensayos. Manifestándose tal y como ocurriese anteriormente, el efecto en el tamaño de la indentación [27,28].

<i>T. de inmersión 60 s</i>					
$h_{max}$ (nm)	$h_r$ (nm)	$H$ (GPa)	$E_R$ (GPa)	$H/E_R$	$IP$
570	$420.8 \pm 3.3$	$15,99 \pm 0.61$	$146,3 \pm 3.1$	$0.109 \pm 0.004$	0.54
710	$541.4 \pm 7.2$	$14,12 \pm 0.36$	$146,4 \pm 3.4$	$0.096 \pm 0.002$	0.57
850	$641.6 \pm 5.6$	$12,91 \pm 0.35$	$146,6 \pm 3.7$	$0.088 \pm 0.002$	0.59
<i>T. de inmersión 120 s</i>					
$h_{max}$ (nm)	$h_r$ (nm)	$H$ (GPa)	$E_R$ (GPa)	$H/E_R$	$IP$
570	$433.0 \pm 9.5$	$14.59 \pm 0.77$	$146.5 \pm 1.5$	$0.100 \pm 0.005$	0.54
710	$541.2 \pm 7.1$	$13.70 \pm 0.52$	$145.8 \pm 2.1$	$0.094 \pm 0.004$	0.58
850	$651.8 \pm 3.9$	$12.07 \pm 0.14$	$146.0 \pm 2.1$	$0.083 \pm 0.002$	0.60

---

---

*T. de inmersión 600 s*

---

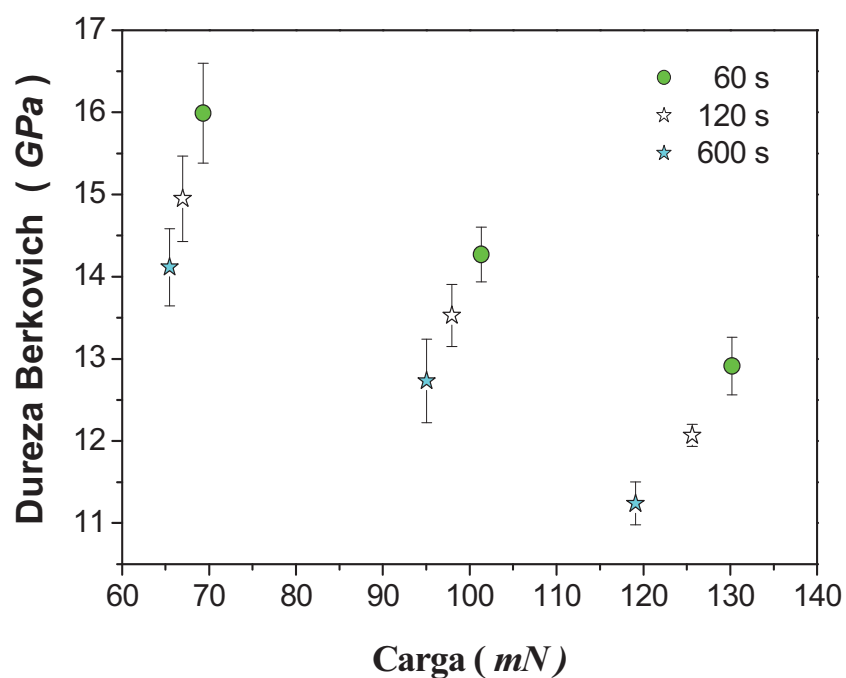
$h_{max}$ (nm)	$h_r$ (nm)	$H$ (GPa)	$E_R$ (GPa)	$H/E_R$	$IP$
570	$435.2 \pm 6.6$	$14.11 \pm 0.47$	$146,4 \pm 4.6$	$0.096 \pm 0.004$	0.58
710	$552.2 \pm 6.7$	$12.73 \pm 0.51$	$146,7 \pm 2.6$	$0.087 \pm 0.004$	0.61
850	$657.7 \pm 5.7$	$11.24 \pm 0.26$	$147,5 \pm 1.2$	$0.076 \pm 0.002$	0.63

---

**Tabla 6.3.** Valores correspondientes a la profundidad residual ( $h_r$ ), dureza ( $H$ ), módulo de Young reducido ( $E_R$ ), cociente  $H/E_R$  e índice de plasticidad ( $IP$ ) en función de las profundidades máximas de indentación ( $h_{max}$ ) y del tiempo de inmersión realizado en *AISI-12*.

La presencia o no de tensiones residuales se manifiestan en los ensayos de indentación instrumentada a través de diferencias en el máximo de carga registrado,  $P_{max}$ , entre la superficie que alberga tensiones y la superficie libre de ellas, siempre y cuando la microestructura y el volumen indentado sea el mismo en ambos casos. La presencia de las tensiones residuales de compresión se ha señalado como un eficiente agente endurecedor [29], ya que para una profundidad dada, el valor de la carga alcanzada durante el ensayo de indentación en materiales con tensiones residuales de compresión es siempre mayor que el valor que le correspondería al mismo material en el estado libre de tensiones. Sin embargo, cuando el material presenta tensiones residuales de tracción, el efecto observado es justo el contrario [30]. En la figura 6.8 se muestra la variación experimentada por la dureza,  $H$ , y por la carga máxima,  $P_{max}$ , en función de los distintos tiempos de inmersión para los que se ha efectuado la

siliconización. Tal y como se puede apreciar,  $P_{max}$  desciende para las tres profundidades indentadas con el incremento del tiempo de inmersión. Este descenso en la  $P_{max}$  se traduce en un descenso en la dureza, la cual se asocia con la relajación de las tensiones residuales de compresión en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .



**Figura 6.8.** Variación de la dureza y del máximo de carga alcanzados, en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , durante los ensayos de indentación fijadas la profundidades máximas (570, 710 y 850 nm) para los tres tiempos de inmersión.

Conocidas las variaciones en el ángulo de indentación residual (Tabla 6.4) y los incrementos correspondientes al máximo valor de carga alcanzada durante las indentaciones efectuadas en el recubrimiento intermetálico

$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , obtenido tras 60 y 120 s de inmersión en **AlSi-12**, las tensiones residuales pueden ser calculadas a través de la Ec. 6.11.

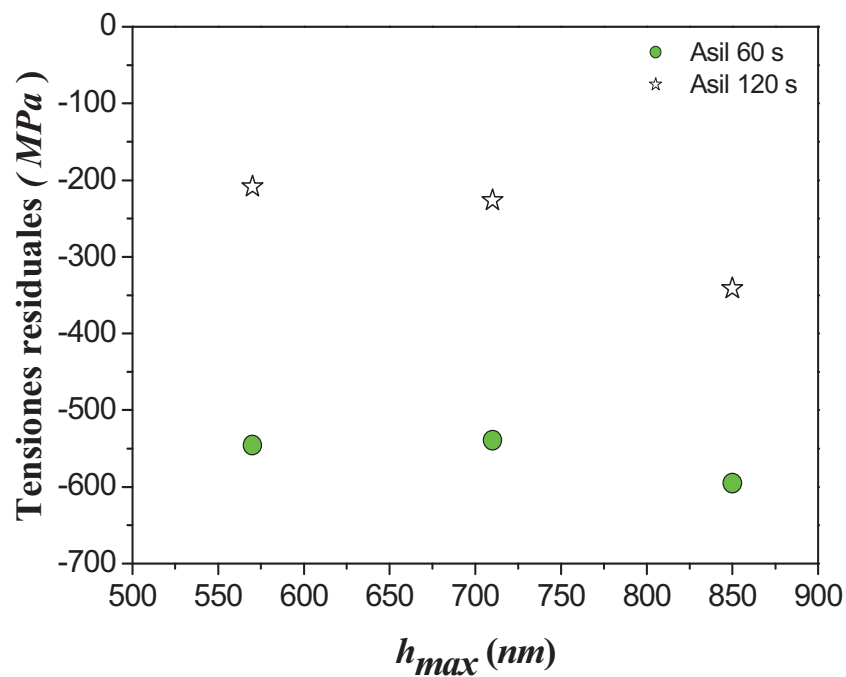
$h_{max}$ (nm)	Tiempo de inmersión 60 s				Tiempo de inmersión 120 s			
	$m$	$\eta$	$\varepsilon$	$\theta$	$m$	$\eta$	$\varepsilon$	$\theta$
570	1.216	0.733	0.891	73.180	1.210	0.731	0.884	72.994
710	1.250	0.744	0.930	72.839	1.241	0.741	0.919	72.717
850	1.272	0.751	0.956	72.552	1.261	0.748	0.943	72.424

**Tabla 6.4.** Parámetros usados para la determinación de ángulo de indentación residual una vez retirado el indentador para las tres profundidades máximas de indentación efectuadas en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  tras 60 y 120 s de inmersión en **AlSi-12**.

En la figura 6.9 se recogen los valores de las tensiones residuales en función de la profundidad indentada para ambos tiempos de inmersión. En esta gráfica se puede ver claramente como las tensiones residuales calculadas son de signo negativo, indicando el carácter compresivo de las mismas, y como su magnitud en valor absoluto disminuye cuando aumenta el tiempo de inmersión en **AlSi-12**. Un aspecto interesante es que en ambos tiempos de inmersión las tensiones residuales de compresión aumentan ligeramente con el aumento en la profundidad indentada. Estas variaciones a lo largo del espesor del recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  estarían relacionadas con el gradiente de temperaturas en el recubrimiento y su evolución con el aumento del tiempo de inmersión durante la siliconización. A medida que el tiempo de siliconización es mayor, las diferencias de temperatura se

atenúan, provocando la relajación parcial de las tensiones residuales de compresión.

La presencia de tensiones residuales de compresión, aparte de influir en la dureza, tiene un doble efecto. En primer lugar, el elevado endurecimiento superficial repercute en una mayor resistencia a la tracción. Además dificulta la nucleación de grietas en la superficie y su propagación hacia el interior del recubrimiento, incrementando de este modo la resistencia a fatiga.



**Figura 6.9.** Variación de las tensiones residuales de compresión en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en función de la profundidad máxima de indentación ( $h_{max}$ ) para las muestras siliconizadas en *AlSi-12* tras un tiempo de inmersión de 60 y 120 s.

### *6.1.2.6 Determinación del índice de plasticidad*

Un aspecto muy importante cuando se valora el comportamiento del recubrimiento bajo la acción de cargas externas es sus propiedades elasto-plásticas. La ausencia de grietas o delaminaciones en el entorno de las indentaciones realizadas a distintas cargas (*Fig. 6.1*) contrasta con el bien conocido comportamiento frágil de los compuestos intermetálicos. Este comportamiento plástico se asocia con la presencia de un tamaño de grano fino, del orden de nanómetros, en su microestructura [31].

Leyland y Matthews [32,33] han investigado la utilidad del cociente  $H/E_R$  como indicativo de la naturaleza elástica o plástica de recubrimientos desarrollados en metales. El índice de plasticidad ( $IP$ ) se define como:

$$IP = W_p / (W_p + W_E) = 1 - \chi \left( \frac{H_0}{E_R} \right), \quad (6.16)$$

donde  $\chi$  representa a una constante,  $E_R$  es el valor del módulo elástico reducido,  $W_p$  es el trabajo plástico o la energía consumida en la deformación plástica durante el ensayo de ultramicroindentación y  $W_E$  es el trabajo elástico. Ambos términos energéticos se corresponden con las áreas bajo las curvas de carga y descarga correspondiente a los ensayos de indentación. Conocidos estos valores de energía e igualando ambos lados en la ecuación 6.16 es posible realizar el cálculo de la constante  $\chi$ . El valor de esta constante empleado para el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y para el *SS 316 LVM* ha sido 9.5 y 6.7, respectivamente.

Cuanto mayor es la relación  $H/E$ , mayor es el contacto elástico entre el indentador y la superficie y por tanto, menor es la plasticidad. En la tabla 6.5 se recogen los valores de  $IP$  para el recubrimiento siliconizado a distintos tiempos de inmersión y para el sustrato. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, los valores de  $IP$  para  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  aumentan ligeramente pero en cualquier caso son mucho menores que el valor correspondiente al *SS 316 LVM*. Las variaciones en el índice de plasticidad están asociadas con las variaciones en las densidades de dislocaciones del tipo *GND*. Tal y como apuntábamos, este tipo de dislocaciones posee muy baja movilidad y por tanto actúa como puntos de anclaje para las dislocaciones *SSD*, incrementando la rigidez del material, lo cual hace descender la plasticidad.

<i>T. Inmersión (s)</i>	<i>Superficies</i>	$H_0/E_R$	<i>IP</i>
60	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.042	0.60
120	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.035	0.67
600	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.023	0.78
----	<i>SS 316 LVM</i>	0.009	0.89

**Tabla 6.5.** Variación del índice de plasticidad,  $IP$ , y del cociente  $H/E_R$  para el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  con el incremento del tiempo de inmersión en *AlSi-12*.

Los valores de  $IP$  obtenidos para el recubrimiento intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  son superiores aunque cercanos al valor de materiales

frágiles, incapaces de acomodar deformación plástica, tales como los recubrimientos cerámicos, cuyo *IP* es aproximadamente 0.5 [34].

#### *6.1.2.7 Determinación del límite elástico*

Dos son las principales limitaciones a la hora de aplicar el modelo de la cavidad expandida propuesto por Johnson en recubrimientos. La primera de estas limitaciones se encuentra en el valor máximo de carga empleado a la hora de realizar los ensayos de indentación, ya que en todo momento no debemos de indentar a una profundidad mayor del 10 % del espesor total del recubrimiento, con el propósito de extraer las propiedades mecánicas del recubrimiento y no la combinación de propiedades correspondiente al conjunto recubrimiento/substrato. Esta limitación en la profundidad, conlleva el uso de cargas de indentación muy pequeñas, apareciendo el efecto conocido como “*ISE*” (Indentación Size Effect), que hace aumentar el valor de la dureza registrada por el indentador cuanto se disminuye la carga de indentación empleada en el ensayo [35-38]. Notables esfuerzos se han realizado en la comprensión e interpretación del *ISE*, muchos de los cuales están basados en la teoría de gradientes de deformación plástica propuesta por Fleck & Hutchinson [39,40], Nix & Gao [41], Gao y col. [42] y Huang y col. [43]. Los modelos de cavidad expandida no recogen este efecto, ya que han sido desarrollados bajo la teoría clásica de plasticidad, la cual es de naturaleza local y en su formulación no contempla una longitud característica a través de la cual se pueda explicar este fenómeno. La segunda limitación al modelo propuesto por Johnson, se encuentra en que este modelo no recoge el comportamiento de endurecimiento por deformación experimentado por muchos materiales metálicos y por tanto los valores correspondiente al límite elástico calculados directamente con el



modelo de la cavidad expandida sean inferiores a los verdaderos valores de  $\sigma_y$ .

Recientemente Gao [44,45] ha propuesto un nuevo modelo de cavidad expandida incluyendo el endurecimiento por deformación y el efecto del tamaño de la indentación. Esta nueva formulación está basada en la solución del gradiente de deformación plástica experimentado por un casquete esférico grueso, en un material con endurecimiento lineal elástico. La aproximación de que el gradiente de deformación plástica se encuentra alojado en un volumen con forma de casquete esférico es válida para profundidades máximas de indentación muy bajas, donde la punta *Berkovich* se asemeja más a una punta cónica roma, siendo en estas pequeñas profundidades de indentación donde el gradiente de deformación plástica tiene su mayor peso, tal y como muestra su formulación:

$$\frac{H}{\sigma_y} = \frac{2}{3} \left\{ \begin{array}{l} \left[ 1 + \frac{E_p}{E} \left( \frac{1}{3} \frac{E}{\sigma_y} \cot \theta - 1 \right) + \left( 1 - \frac{E_p}{E} \right) \text{Ln} \left( \frac{1}{3} \frac{E}{\sigma_y} \cot \theta \right) \right] \\ - \frac{18}{5} \frac{c}{E} \frac{1}{a^2} \left[ \frac{1}{3} \frac{E}{\sigma_y} \cot \theta - \left( \frac{1}{3} \frac{E}{\sigma_y} \cot \theta \right)^{-2/3} \right] \end{array} \right\}, \quad (6.17)$$

donde  $E_p$  representa el módulo elástico asociado al valor de la tangente en la parte no lineal de un ensayo de tracción convencional, es decir en la zona de endurecimiento por deformación;  $c$  es el coeficiente correspondiente al gradiente de deformación, el cual mide el efecto del gradiente de deformación sobre la fuerza constante durante el ensayo; y por último, el parámetro  $a$  que se corresponde con las dimensiones de la indentación. La Ec. 6.17 muestra claramente como la dureza,  $H$ , depende explícitamente del

tamaño de la indentación  $a$ , mientras que la ecuación propuesta por Johnson (*Ec.* 4.9), está basada en la teoría de plasticidad clásica, revelando la independencia de la dureza con el tamaño de la indentación. La dependencia de la dureza con la geometría del indentador, está reflejada en las ecuaciones 6.17 y 4.9 a través del semiángulo apical  $\theta$ . A pesar de que este modelo recoge en su formulación el endurecimiento por deformación y el incremento de la dureza debido al efecto del tamaño de la indentación, el cual provoca gradientes de deformación plástica y por tanto ofrece una visión más completa del problema que la formulación propuesta por Johnson, no es aplicable ya que el conocimiento del valor del módulo tangencial requiere conocer el coeficiente de endurecimiento. Así pues, aunque el modelo Johnson ofrece únicamente una estimación del valor del límite elástico, ha sido empleado en el cálculo del valor umbral de  $\sigma_y$  y la variación que experimenta este con la presencia de tensiones residuales de compresión en el recubrimiento desarrollado en el baño *AlSi-12*.

Conocidos los valores de dureza correspondientes a lo recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-12* tras 60, 120 y 600 s de inmersión, junto con el valor de  $\theta$  para el semiángulo apical del indentador, en concreto  $70.3^\circ$ , la resolución de la ecuación trascendente propuesta por Johnson (*Ec.* 4.9) a través de cálculos iterativos es posible, obteniendo de este modo el valor del límite elástico,  $\sigma_y$ .

Para comprobar la influencia del efecto en el tamaño de la indentación, es decir del gradiente de deformación plástica bajo la indentación, se realizaron los cálculos con los valores de dureza,  $H$ , y de módulo de Young,  $E$ , obtenidos para las indentaciones efectuadas a  $570\text{ nm}$  de profundidad máxima de indentación. Posteriormente se volvieron a realizar estos mismos

cálculos con los valores de dureza macroscópica,  $H_0$ , y los valores medios correspondientes al módulo de Young,  $E$ , para los tres tiempos de inmersión. Los resultados de ambos cálculos se recogen en la tabla 6.6.

<i>T. de inmersión</i>	<i>H (GPa)</i>	<i>E (GPa)</i>	$\sigma_y$ (GPa)	$H_0$ (GPa)	<i>E (GPa)</i>	$\sigma_y^*$ (GPa)
60	15.99	148.77	2.60	6.20	148.77	0.73
120	14.95	149.69	2.36	5.14	149.69	0.58
600	14.11	149.28	2.18	3.36	149.28	0.34

**Tabla 6.6.** Valores de límite elástico de los recubrimientos generados en el baño *AISI-12* determinado A)  $\sigma_y$ , en función del tiempo de inmersión y de los valores de dureza ( $H$ ) y módulo elástico ( $E$ ), o B)  $\sigma_y^*$ , en función del tiempo de inmersión y los valores de dureza macroscópica ( $H_0$ ) y valores medio del módulo ( $E$ ) para los tres tiempos.

Tal y como hemos visto anteriormente, a medida que el tiempo de inmersión aumenta, las tensiones de compresión presentes en el recubrimiento son relajadas, lo cual se manifiesta en un descenso en la dureza, tanto la medida a  $570\text{ nm}$  de profundidad, como la correspondiente al valor macroscópico. Del mismo modo sucede con el límite elástico,  $\sigma_y$ , el cual desciende a la par que la relajación de las tensiones residuales de compresión ( $\sigma_r$ ). La diferencia de emplear los valores de dureza,  $H$ , o los valores macroscópicos,  $H_0$ , se encuentra en la contribución del gradiente de deformación a las medidas de  $\sigma_y$ . Cuando son empleados los valores de dureza registrados a  $570\text{ nm}$  de profundidad, los valores de límite elástico

que obtenemos son extremadamente elevados para un compuesto intermetálico, como es el caso. La razón a estos valores tan acusados se encuentra, tal y como apuntábamos anteriormente, a que el modelo desarrollado por Johnson no recoge la contribución de los gradientes de deformación plástica en su modelo de cavidad expandida. Esta contribución se acentúa con mayor intensidad a profundidades tan bajas como  $570\text{ nm}$ . En cambio, al usar los valores de dureza macroscópica, es decir, los valores de dureza real correspondientes al recubrimiento *AlSi-12*, se obtienen valores de límite elástico mucho más razonables para un compuesto intermetálico. No obstante, estos valores para  $\sigma_y^*$  han de ser interpretados como valores umbrales, ya que este modelo está desarrollado para materiales con transición plástica perfecta y por tanto, no tiene en cuenta la capacidad de endurecimiento por deformación de los materiales.

Esta variación del límite elástico en el recubrimiento con el incremento del tiempo de inmersión en los recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-12*, pone de manifiesto la fuerte dependencia de  $\sigma_y$  con las tensiones residuales de compresión, ya que para el tiempo de inmersión de 60 s, donde el valor de  $\sigma_r$  es de unos  $546\text{ MPa}$ , el valor de  $\sigma_y$  es poco más del doble que el valor correspondiente a 600 s de inmersión, donde las tensiones de compresión se encuentran completamente relajadas.

## 6.2 Influencia de los precalentamientos en las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos a partir de los procesos de siliconización efectuados en *AlSi-25*

A diferencia de la siliconización anterior, en donde se ha estudiado la evolución de las propiedades mecánicas y microestructurales en función del tiempo de inmersión, la siliconización actual tiene por objeto estudiar la evolución de las propiedades mecánicas del recubrimiento en función de la realización o no de tratamientos térmicos previos a la inmersión en el seno de la aleación *Al-25.5wt.%Si*. La caracterización mecánica ha sido llevada a cabo a través de ensayos de indentación instrumentada de manera semejante a la que se ha efectuado en el recubrimiento monofásico.

### 6.2.1 Ensayos de indentación instrumentada

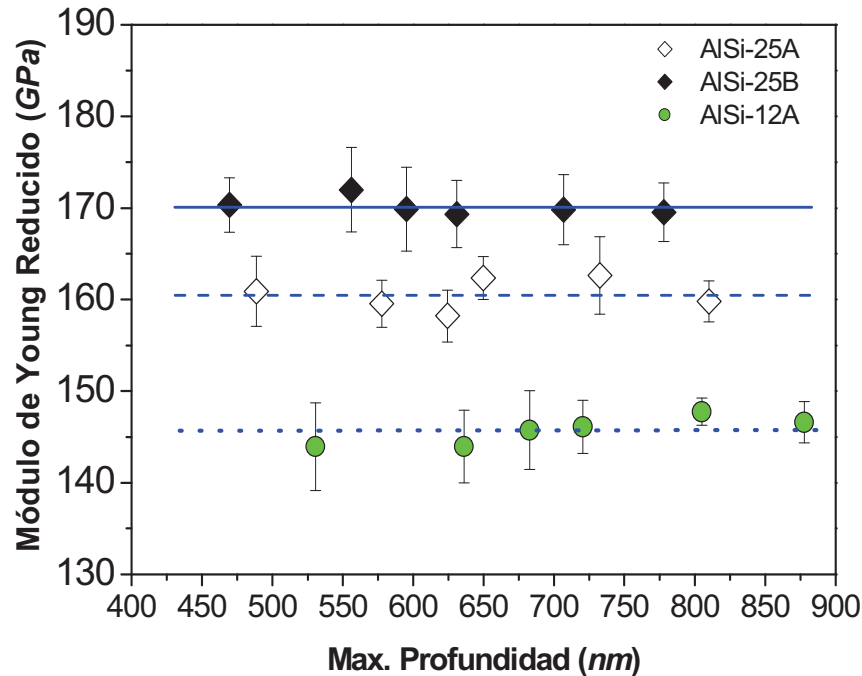
Al igual que en el recubrimiento monofásico,  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , los espesores en los recubrimientos obtenidos en las siliconizaciones llevadas a cabo en *AlSi-25*, son la principal limitación a la hora de afrontar la caracterización mecánica a través de ensayos de indentación instrumentada. El análisis comparativo de las muestras *AlSi-25B* y *AlSi-25A* permitirá valorar el efecto del tiempo de inmersión y la comparación de las muestras *AlSi-25C* y *AlSi-25D* el efecto de la temperatura de precalentamiento.

#### 6.2.1.1 Determinación del módulo de Young

La figura 6.10 recoge los valores del módulo elástico reducido para las muestras *AlSi-25A* y *AlSi-25B*. Con fines comparativos también se incluyen

los valores obtenidos con el recubrimiento *AlSi-12A* obtenido en la siliconización efectuada durante 60 s de inmersión en el baño *Al-12.6wt.%Si*. Como puede apreciarse los valores del módulo son independientes de la profundidad a la que ha sido medido (i.e. de la carga), lo que corrobora la homogeneidad del recubrimiento. A pesar de que el tiempo de inmersión es el mismo (60 s) en ambas muestras y que la composición química es similar (tabla 5.4), los valores del módulo de Young reducido, obtenidos para *AlSi-25A* (~160 GPa) y *25B* (~170 GPa), son ligeramente diferentes. La diferencia en sus módulos se debe al precalentamiento de la muestra *AlSi-25B*, realizado a 660 °C, lo que induce la precipitación de la fase  $(Si,Al)_2Cr$ , la cual es distinta de la fase metaestable  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  (Tabla 5.5) presente forma de precipitados en la muestra *AlSi-25A*. Por lo tanto, las diferencias en el módulo elástico, no son solamente fruto de las distintas fracciones en volumen de los precipitados, sino que son módulos distintos como consecuencia de la formación de distintos precipitados con estructuras cristalinas diferentes. Es interesante señalar que el módulo elástico reducido para los recubrimientos bifásicos *AlSi-25A* y *AlSi25B* son superiores al del recubrimiento monofásico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  como consecuencia de las diferencias en las estructuras cristalinas.

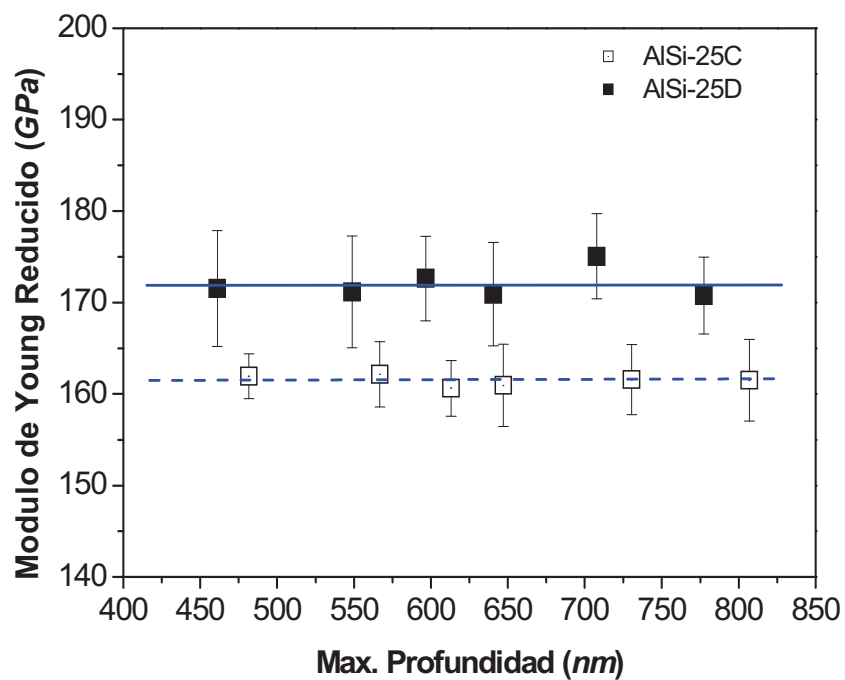
Hasta el momento se ha visto como la presencia de tratamientos térmicos previos a la inmersión condiciona el módulo de Young reducido en el recubrimiento. Sin embargo, se desconoce cual es el efecto que pueda introducir las distintas temperaturas de precalentamiento en la medida del módulo elástico reducido en el recubrimiento bifásico.



**Figura 6.10.** Representación del módulo de Young reducido en función de las carga para las muestras siliconizadas. *AlSi-12A* se refiere a muestras siliconizadas durante 60 s en el baño *AlSi12*; *AlSi-25A* y *AlSi-25B* se refiere a muestras siliconizadas en el baño *AlSi-25* sin y con precalentamiento a 660 °C, respectivamente.

La figura 6.11 representa los valores del módulo de Young reducido correspondientes a los recubrimientos *AlSi-25C* y *AlSi-25D*, los cuales son el resultado de realizar precalentamientos en la superficie del sustrato a 660 y 720°C, respectivamente. En este gráfico se ve claramente como a mayor temperatura de precalentamiento, mayor es el valor del módulo de Young reducido. Es posible que en el caso de la probeta precalentada a la mayor temperatura, *AlSi-25D*, al ser la tasa de enfriamiento menor, la fracción en volumen de la fase precipitada  $(Si,Al)_2Cr$  sea superior. A

medida que aumenta el tiempo de inmersión, el tamaño de los precipitados crece, aumentando el valor del módulo de Young reducido desde los 161 GPa, en el caso de *AlSi-25C*, a los 172 GPa para *AlSi-25D*.



**Figura 6.11.** Representación del módulo de Young reducido en función de las profundidades alcanzadas (carga) en el recubrimiento de las muestras siliconizadas en el baño *AlSi25* con precalentamientos a 660°C (*AlSi-25C*) y 720 °C (*AlSi-25D*).



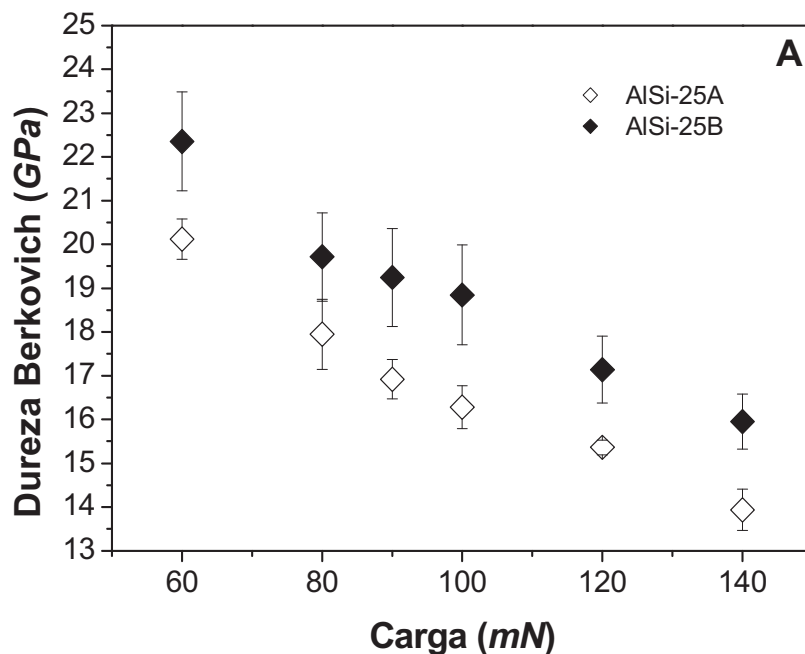
---

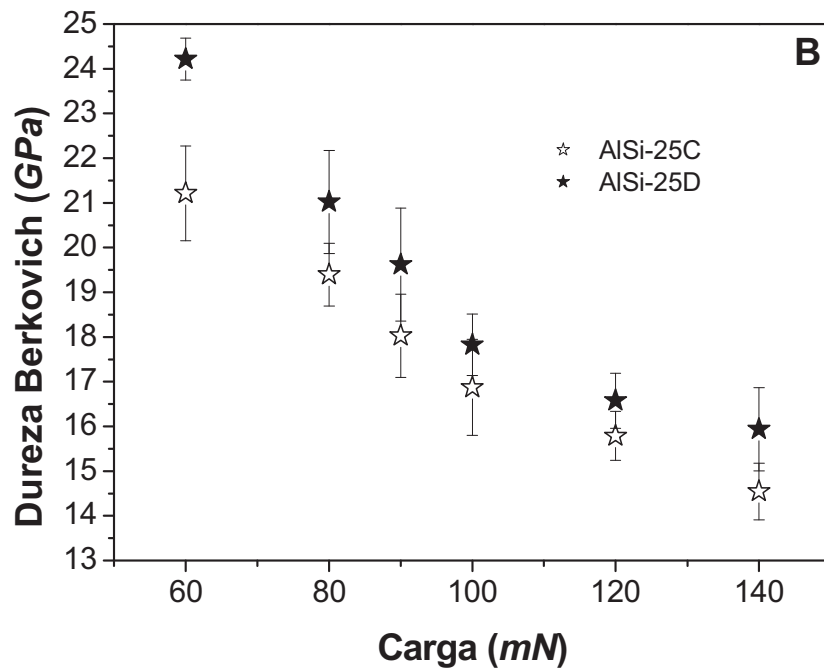
### 6.2.1.2 Dependencia de la dureza Berkovich con la carga aplicada

La figura 6.12 recoge la variación de la dureza en función de las cargas de indentación. Al igual que ocurriese con las medidas efectuadas sobre los recubrimientos generados en el baño *AlSi-12*, existe una fuerte dependencia de la dureza con la carga empleada. Para el análisis comparativo de dicha dependencia es necesario tener en cuenta la microestructura y la composición de dichos recubrimientos ya que los parámetros en el procesado fueron distintos.

El incremento de dureza asociado al *ISE* para los recubrimientos *AlSi-25A* y *AlSi-25B* son respectivamente del 40 y 44 %, siendo los valores de dureza, en todo el intervalo de cargas realizado, superiores en la muestra *AlSi-25B* (Fig. 6.12A). Ambas siliconizaciones han sido llevadas a cabo a 780°C durante 60 s de inmersión y difieren en la aplicación de un precalentamiento previo a 660°C (*AlSi-25B*). En principio, era de esperar que las mayores tensiones residuales de compresión en el recubrimiento *AlSi-25A*, generado sin precalentamiento, le proporcionaran una dureza mayor. Sin embargo, los mayores valores de dureza observados en *AlSi-25B* con respecto a *AlSi-25A* (Fig. 6.12A) son como consecuencia de la mayor fracción en volumen y compacidad de la fase  $(Si,Al)_2Cr$ , cuya estructura cristalina es hexagonal compacta (*HCP*) frente a la estructura cúbica centrada en el cuerpo (*BCC*), correspondiente al compuesto intermetálico  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

En el caso de los recubrimientos *AlSi-25C* y *AlSi-25D*, figura 6.12B, se observa una mayor dureza para el recubrimiento *AlSi-25D*. Los aumentos de dureza asociados al *ISE* para las muestras *AlSi-25C* y *AlSi-25D* son de un 46 % y de un 52 %, respectivamente. Las diferencias observadas en las medidas de dureza se corresponden con diferencias en los parámetros de procesado. En concreto, esta diferencia se haya en un temperatura de precalentamiento ligeramente superior en la muestra *AlSi-25D* (720 vs 660°C). Estos tratamientos térmicos ponen de manifiesto que cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico, menor es la tasa de enfriamiento en la superficie del *SS 316 LVM* al ser menor el tiempo durante el cual se produce transferencia de calor, desde el baño hacia el interior de la probeta de acero. La menor tasa de enfriamiento que se establece en *AlSi-25D* en comparación con *AlSi-25C* al sumergir las probetas en el baño (780°C), provoca una mayor fracción en volumen de partículas de segunda fase  $(Si,Al)_2Cr$ .





**Figura 6.12.** Representación de la variación de la dureza *Berkovich* en función de la carga empleada en los ensayos de indentación instrumentada para las muestras siliconizadas durante 60 s, figura A, y durante 120 s, figura B, en el baño *AlSi-25*.

En resumen, cuantos mayores sean los tiempos de inmersión y las temperaturas de precalentamiento en el *SS 316 LVM*, mayor es la fracción en volumen de precipitados de segunda fase  $(Si,Al)_2Cr$  presentes en el recubrimiento  $Al_3FeSi_2$ . Dando como resultado un *ISE* más acusado, cuanto mayor es la fracción en volumen de precipitados.

### 6.2.1.3 Efecto del tamaño de la indentación

En el capítulo anterior se ha argumentado como en los metales el *ISE* está relacionado con la generación de lazos de dislocación tipo *GND* y de ese modo acomodan los gradientes de deformación plástica generados durante la indentación. Estos gradientes son más acusados cuanto menor es el volumen de material indentado, es decir, cuanto menor es la carga empleada, aumentando por tanto la densidad de dislocaciones tipo *GND*. Sin embargo, queda por determinar el papel que juega la presencia de la fase  $(Si,Al)_2Cr$  en los gradientes de deformación plástica, y por tanto, en la generación y propagación de dislocaciones tipo *GND*.

La presencia de precipitados de segundas fases actúa como obstáculos al movimiento de las dislocaciones durante la formación en los gradientes de deformación plástica, provocando de este modo un aumento en la dureza registrada por el indentador. Orowan postuló que el movimiento de las dislocaciones en su plano de deslizamiento no puede atravesar estos precipitados de segunda fase, si no que los pueden rodear a través de un proceso, el cual se inicia con un arqueado de la dislocación alrededor del precipitado para finalizar con un lazo de dislocación en torno al precipitado [46]. Para que esto tenga lugar es necesario que la dislocación se curve como mínimo un radio igual a la mitad de la distancia entre precipitados de segunda fase. La tensión a superar para crear estos lazos de dislocación viene dada por la expresión:

$$\sigma_{or} = \frac{Gb}{\lambda}, \quad (6.18)$$

donde  $b$  es el vector de Burgers de la dislocación;  $G$  el módulo de cizalla de la fase mayoritaria:  $Al_3FeSi_2$  y  $\lambda$  es la distancia media entre los precipitados de segunda de  $(Si,Al)_2Cr$  en el plano de deslizamiento de la dislocación. Conociendo el tamaño de los precipitados y su fracción en volumen es posible estimar la distancia entre ellos a través de la expresión:

$$\lambda = r \left( \frac{2\pi}{3f_v} \right)^{1/2}, \quad (6.19)$$

donde  $r$  es el radio medio de los precipitados de segunda fase.

Así pues, la mayor fracción en volumen de precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$  presentes en los recubrimientos de la serie *AlSi-25* provoca un *ISE* mucho más acusado a bajas cargas de indentación (60 *mN*). El endurecimiento adicional es producido por los sucesivos lazos de dislocaciones que se forman entorno a los precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$  cada vez que pasa una dislocación, tal y como refleja la representación de la dureza *Berkovich* en función de las cargas empleadas durante las indentaciones realizadas en *AlSi-25D* y *AlSi-25C* (Fig. 6.12B).

### 6.2.1.3.1 Determinación de la dureza macroscópica

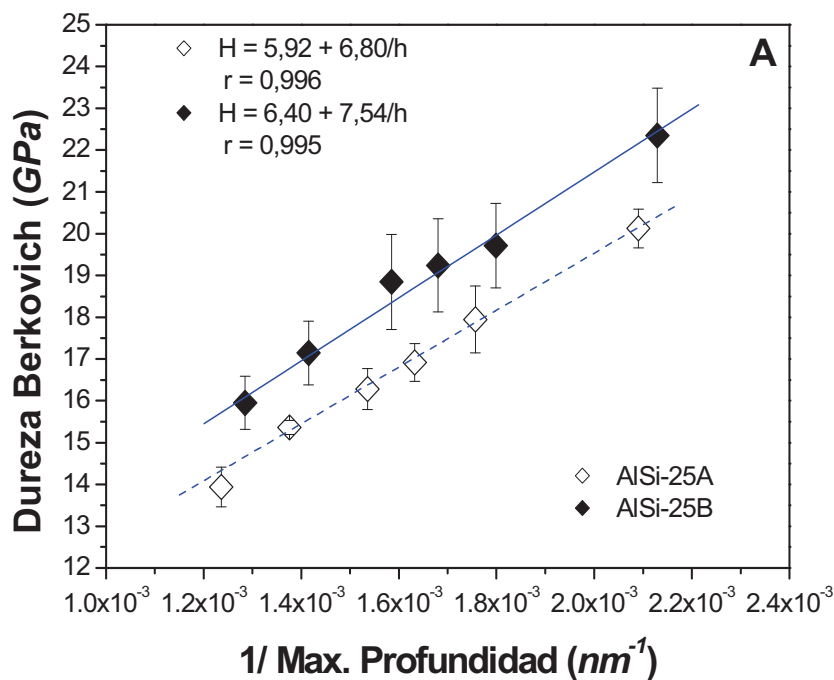
Al igual que ocurriera con el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , desarrollado a partir de la siliconización realizada en *AlSi-12*, el recubrimiento bifásico resultante de los tratamientos de siliconización llevados a cabo en *AlSi-25* muestra una fuerte dependencia de la dureza con el tamaño de la indentación. Conviene señalar que las tensiones residuales de compresión desarrolladas en el recubrimiento bifásico,  $Al_3FeSi_2$  con precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$ , serán igualmente de compresión pero de

magnitud más pequeña, ya que los tratamientos térmicos realizados en el *SS 316 LVM* reducen la diferencia de temperaturas entre su superficie y el baño *AlSi-25*. Esta es la razón por la que a priori se podría pensar que el *ISE* experimentado en las muestras *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* fuese más pequeño en comparación con las muestras de la serie *AlSi-12*. Sin embargo, existe una contribución más al *ISE* como consecuencia de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en *AlSi-25A* y  $(Si,Al)_2Cr$  en *AlSi-25B*, *25C* y *25D*. El efecto es mayor cuanto menor es la carga de indentación empleada, ya que los gradientes de deformación plástica son más acusados y por tanto, las densidades de dislocaciones tipo *GND* necesarias para acomodar estos gradientes son más elevadas. Estas dislocaciones interactúan con los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ ,  $(Si,Al)_2Cr$  formando lazos de dislocación, los cuales incrementan la dureza registrada en las indentaciones. Así pues, el endurecimiento aparente (*ISE*) será mayor, cuanto mayor sea la fracción en volumen de precipitados de segunda fase en  $Al_3FeSi_2$ , es decir, cuanto menor sea el tiempo de inmersión del *SS 316 LVM AlSi-25*.

La fuerte dependencia de la dureza con la carga aplicada hace especialmente necesario la realización del cálculo de la dureza macroscópica,  $H_0$ , la cual podría estar relacionada con el desarrollo de tensiones residuales de compresión y con la formación de precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$ .

La dureza macroscópica,  $H_0$ , se ha calculado a partir de la regresión lineal correspondiente a la representación de  $H$  versus  $1/h$  (Ec. 6.1). La intersección del ajuste lineal con el eje vertical se corresponde con el valor de la dureza macroscópica y la longitud característica  $h^*$  esta relacionada con el valor de la pendiente ( $m$ ) a través de la expresión:  $h^* = 2m/H_0$ .

La figura 6.13 recoge la representación de la dureza *Berkovich* en función de la inversa de la profundidad indentada para las durezas realizadas a 60, 80, 90, 100, 120 y 140 *mN* en *AlSi-25A* y *AlSi-25B*. Aunque ambas muestras han sido siliconizadas durante 60 s, la muestra *AlSi-25B* fue sometida a un tratamiento térmico durante 60 s a 660 °C antes de la inmersión. Al igual que ocurriese con el recubrimiento *AlSi-12A* obtenido tras 60 s de inmersión en *AlSi-12*, los valores de dureza macroscópica,  $H_0$ , son mas elevados en comparación con la del acero. Dichos valores se recogen en la tabla 6.7.



**Figura 6.13.** Representación de la dureza Berkovich en función del inverso de la profundidad máxima indentada para los recubrimientos *AlSi-25A* y *AlSi-25B*, siliconizadas durante 60 s de inmersión en el baño *AlSi-25*.

La elevada dureza manifestada por *AlSi-25B*, 6.40 GPa, sin duda se debe a dos contribuciones. Por un lado, la presencia de tensiones residuales de compresión y por otro, la formación de precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$  hacen que la dureza macroscópica sea mayor incluso que en el recubrimiento *AlSi-25A* (5.92 GPa) donde la magnitud de tensiones residuales de compresión desarrolladas a priori deberían ser mayores, ya que no ha sido sometido a ningún tratamiento térmico previo y por tanto, la tasa de enfriamiento es mayor. Sin embargo, la compacidad de la estructura cristalina *HCP*, correspondiente a  $(Si,Al)_2Cr$ , es mayor que la estructura *BCC* perteneciente a los precipitados de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . Esta mayor compacidad hace que la dureza,  $H_0$ , sea mayor en *AlSi-25B* frente a *AlSi-25A* y *AlSi-12*.

La caracterización de las muestras siliconizadas en el baño *AlSi-12* puso de manifiesto la presencia de tensiones residuales de compresión en el recubrimiento y su relajación con el incremento del tiempo de inmersión. La presencia de estas tensiones son las responsables de la elevada dureza macroscópica,  $H_0$ , manifestada por  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  al actuar como agente endurecedor en el recubrimiento. Sin embargo, el incremento de los tiempos de inmersión realizados en *AlSi-12*, puso de manifiesto el descenso de los valores de  $H_0$ , como consecuencia de la relajación de las tensiones de compresión. De igual modo, la relajación de las tensiones residuales de compresión presentes en el recubrimiento intermetálico  $Al_3FeSi_2$  con precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$  será en parte responsable del descenso en los valores de dureza macroscópica. Sin embargo, no se debe olvidar que cuanto mayor es la temperatura de precalentamiento y el tiempo de inmersión, mayores son las fracciones de volúmenes correspondientes a los precipitados, pudiendo aumentar los valores de dureza macroscópica. Así pues, a medida que aumenta el tiempo de inmersión dos fenómenos que

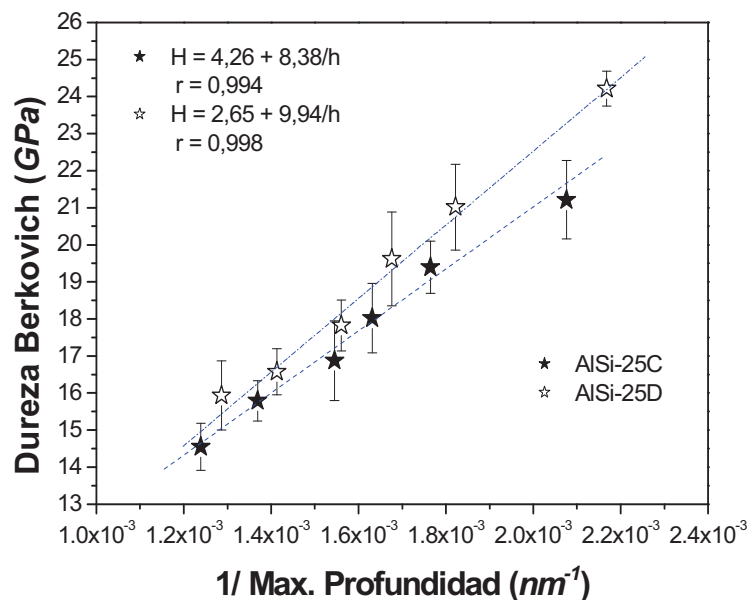


afectan al valor de  $H_0$  ocurren de manera simultánea, por un lado la relajación de las tensiones residuales y por el otro el incremento en la fracción de volumen de los precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$ .

La representación de las medidas de dureza en función del inverso de la profundidad máxima indentada, para las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, y su evolución con los tratamientos térmicos y los tiempos de inmersión en el baño *AlSi-25*, la podemos observar en la figura 6.14. A pesar de que la fracción en volumen de la fase  $(Si,Al)_2Cr$  en el recubrimiento *AlSi-25D* es mayor que en el *AlSi-25C*, el desarrollo de mayores tensiones residuales en esta última muestra, como consecuencia de la mayor tasa de enfriamiento, hacen que el valor de dureza macroscópica, 4.26 *GPa*, sea mayor que el determinado para el recubrimiento *AlSi-25D*, 2.65 *GPa*. En la tabla 6.7 se recoge la evolución de la dureza,  $H_0$ , así como la del módulo de Young reducido,  $E_R$ , para la serie *AlSi-25* y se compara con los valores obtenidos en las muestras *AlSi-12A* y *AlSi-12B* correspondientes a los tiempos de 60 y 120 s de inmersión en el baño *AlSi-12*. Como era de esperar, a igualdad de tiempos de inmersión como, es el caso de *AlSi-25C* y *25D*, la mayor dureza macroscópica se corresponde con la muestra que experimenta la mayor tasa de enfriamiento, es decir, con aquel que presenta las tensiones residuales de compresión de mayor magnitud, ya que a diferencia de las muestras *AlSi-25A* y *25B*, las muestras *AlSi-25C* y *25D* poseen los mismos precipitados  $(Si,Al)_2Cr$ .

Distintos son los ranking de durezas obtenido para las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, dependiendo de si la dureza que se asigna al recubrimiento es la correspondiente a las medidas de dureza en función de la carga empleada en la indentación,  $H$ , o a través del valor correspondiente al

cálculo de dureza macroscópica,  $H_0$ . Las durezas,  $H$ , obtenidas para 60 mN de carga muestran que la dureza correspondiente a la muestra *AlSi-25D* es mayor que *AlSi-25B* y esta su vez es mayor que en *AlSi-25C*. En concreto, los valores correspondientes a estas durezas para las muestras de la serie *AlSi-25* son:  $24.22 > 22.35 > 21.21$  GPa para los recubrimientos *AlSi-25D*, *25B* y *25C*. Valores que sin duda muestran una fuerte dependencia con el *ISE* por lo que ofrecen una información que puede llegar a ser errónea en cuanto a que muestra posee verdaderamente la mayor dureza si no se realiza el cálculo de la dureza macroscópica. Así pues, los valores de  $H_0$ , ponen de manifiesto que la asignación de durezas en función de la carga empleada puede llevar a errores, ya que la combinación de tensiones residuales de compresión y los precipitados de segundas fases afectan al *ISE*, sobre todo cuando son se usan cargas tan pequeñas como 60 mN.



**Figura 6.14.** Representación de la dureza Berkovich en función del inverso de la profundidad máxima indentada para los recubrimientos *AlSi-25C* y *AlSi-25D*.

Igualmente en la tabla 6.7 se recogen los valores de dureza macroscópica y del módulo de Young reducido para los recubrimientos obtenidos por inmersión en los baños *AlSi-12* y *AlSi-25*. Como se puede observar, el módulo elástico correspondiente a las muestras de la serie *AlSi-25* son mayores en comparación con los módulos de la serie *AlSi-12*.

Las diferencias observadas en los módulos dentro de la serie *AlSi-25* se deben a la introducción de tratamientos térmicos, los cuales favorecen la formación de precipitados, modificando de este modo los valores del módulo de Young en función de la mayor o menor fracción en volumen de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para *AlSi-25A* o  $(Si,Al)_2Cr$  para *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, tal y como ocurriese con los valores de *H*. En concreto los módulos de *AlSi-25A* y *AlSi-25D* rondan los 160 y 170 *GPa* frente a los 146 *GPa* correspondientes a *AlSi-12A* y *12B*. En cualquier caso, los módulos reducidos de estos recubrimientos intermetálicos son mucho menores que los aproximadamente 200 *GPa* propios del *SS 316 LVM*.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo</i> (S)	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Superficie</i>	$H_0$ (GPa)	$E_R$ (GPa)
<i>AISI-12A</i>	60	----	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	$6.20 \pm 0.68$	$145.73 \pm 1.09$
<i>AISI-25A</i>	60	----	$Al_3FeSi_2 + Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	$5.92 \pm 0.29$	$160.57 \pm 1.56$
<i>AISI-25B</i>	60	660	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	$6.40 \pm 0.43$	$170.14 \pm 0.88$
<i>AISI-12B</i>	120	----	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	$5.14 \pm 0.14$	$146.52 \pm 0.80$
<i>AISI-25C</i>	120	660	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	$4.26 \pm 0.21$	$161.46 \pm 0.53$
<i>AISI-25D</i>	120	720	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	$2.65 \pm 0.32$	$172.02 \pm 1.49$
	----	----	SS 316 LVM	$1.82 \pm 0.26$	$201.62 \pm 2.97$

*Tabla 6.7.* Resultados de dureza macroscópica y módulo reducido para recubrimientos obtenidos en los baños *AISI-12* y *AISI 25*.

---

### 6.2.1.3.2 Determinación de la densidad de dislocaciones

El incremento de dureza manifestado en los ensayos de indentación instrumentada realizados a cargas decrecientes en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  puso de manifiesto el efecto del tamaño, *ISE*, de las indentaciones efectuadas y la generación de dislocaciones tipo *GND*, debido a los gradientes de deformación plástica inducidos en los pequeños volúmenes indentados. El incremento de las densidades de dislocaciones *GND* con el descenso en el volumen en el cual son generadas es la verdadera causa de la aparición del *ISE*. Por lo tanto, la densidad de dislocaciones tipo *GND* desciende cuanto mayor es la carga empleada durante la indentación, tal y como se pudo comprobar en las densidades calculadas en las muestras correspondientes a la serie *AlSi-12*. En estas muestras se pudo comprobar que la densidad de dislocaciones tipo *GND* disminuye con la carga, ya que son inversamente proporcionales a la profundidad indentada. Además, dependiendo de la magnitud de las tensiones residuales de compresión, la densidad de dislocaciones tipo *GND* varía para la misma carga empleada en las indentaciones ya que la profundidad que alcanza el indentador es menor cuanto mayor es la magnitud de las tensiones residuales de compresión presentes en el recubrimiento. Así pues, el volumen que ocupen estas dislocaciones (*GND*), dentro del cual interactúan con las dislocaciones tipo *SSD*, será tanto menor cuanto mayor sean las tensiones residuales de compresión. De este modo, los gradientes de deformación plástica varían para un mismo valor de carga empleado en las indentaciones, dependiendo del tiempo de inmersión.

El parámetro a partir del cual es posible correlacionar la mayor o menor densidad de dislocaciones tipo *GND* con los gradientes de

deformación plástica más acusados y por tanto, con la presencia o no de tensiones residuales de compresión, es a través de la longitud característica  $h^*$ . Este parámetro caracteriza las dimensiones de la zona afectada en la indentación y representa la longitud en la cual se pueden crear lazos de dislocación para acomodar la deformación plástica. Por lo tanto, cuanto mayor es esta longitud, mayor es el volumen deformado, es decir, menores son las tensiones de compresión presentes en el recubrimiento las cuales ejercen fuerzas en sentido contrario al de los esfuerzos de deformación. El resultado neto son menores gradientes de deformación plástica en las indentaciones realizadas y por tanto, menor densidad de dislocaciones tipo *GND*.

En la tabla 6.8 se puede ver con claridad como cuando las tensiones residuales  $\sigma_r$  son elevadas (*AlSi-12A*), la longitud característica  $h^*$  es mucho menor que para la muestra *AlSi-12G* en la cual las tensiones residuales de compresión son nulas. Comparando los valores de  $h^*$  obtenidos para *AlSi-12A* y *AlSi-12B* con los correspondientes a *AlSi-25B*, *25C* y *25D* se puede extrapolar algo ya señalado; que los precalentamientos utilizados en el baño *AlSi-25* provoca menores tasas de enfriamiento y por tanto menores tensiones residuales de compresión. Así pues, para un tiempo determinado, las longitudes características  $h^*$  más elevadas, reflejan menores tensiones residuales en las muestras correspondientes al baño *AlSi-25* que en las del baño *AlSi-12*.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (S)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Superficie</i>	<i>h* (mm)</i>	$\sigma_r$ (MPa)
<i>AISI-12A</i>	60	----	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	1.22	-545.78
<i>AISI-25A</i>	60	----	$Al_3FeSi_2 + Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	2.30	----
<i>AISI-25B</i>	60	660	$Al_3FeSi_2 + (Si, Al)_2Cr$	2.36	----
<i>AISI-12B</i>	120	----	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	2.23	-208.64
<i>AISI-25C</i>	120	660	$Al_3FeSi_2 + (Si, Al)_2Cr$	3.93	----
<i>AISI-25D</i>	120	720	$Al_3FeSi_2 + (Si, Al)_2Cr$	7.50	----
<i>AISI-12G</i>	600	----	$Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$	4.32	0

*Tabla 6.8.* Valores correspondientes a la longitud característica,  $h^*$ , y el de las tensiones residuales de compresión,  $\sigma_r$ , para las muestras silicinizadas en los baños *AISI-12* y *AISI-25*.

#### *6.2.1.4 Determinación del índice de plasticidad*

Este índice está relacionado con el mayor o menor contacto plástico que experimenta la superficie al ser sometida a una indentación con puntas de geometría aguda, como es el caso de una punta piramidal tipo Berkovich. Dentro del rango de cargas empleadas (60 – 140 *mN*), la ausencia de grietas en los vértices de la huellas residuales realizadas en los recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-25* indica el comportamiento plástico, tal y como ocurriese con el recubrimiento obtenido a partir de la inmersión en el baño *AlSi-12*. La determinación del índice de plasticidad, *IP*, se ha realizado para los recubrimientos *AlSi-25A*, *25B*, *25C*, y *25D*, de manera semejante a como se realizó el cálculo del *IP* para el recubrimiento *AlSi-12*.

En el capítulo anterior, se discutió la utilidad del cociente  $H/E_R$  como indicativo de la naturaleza elástica o plástica de recubrimientos desarrollados en metales. Tal y como discutieron en sus trabajos Leyland y Matthews [47,48], cuanto mayor es este cociente más plástico es el comportamiento de la superficie indentada. Sin embargo, el cálculo del *IP* requiere del conocimiento de la constante  $\chi$ , propia de cada material. El valor de  $\chi$  empleado para el *SS 316 LVM* ha sido 6.7, en cambio para los recubrimientos intermetálicos *AlSi-12* y *AlSi-25* los valores son 9.5 y 4.1, respectivamente. Este valor de 4.1, tan bajo en comparación con el de las otras dos superficies, está asociado a la presencia de precipitados en los recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-25*. En la tabla 6.9 se recogen los valores del cociente  $H/E_R$  y del *IP* para las muestras de la serie *AlSi-25* y se comparan con los cocientes y los índices obtenidos para las muestras siliconizadas durante 60 y 120 s correspondientes a la serie *AlSi-12*. Como



se puede observar en esta tabla, comparando los recubrimientos de ambos procesos de siliconización, a igualdad de tiempos de inmersión, los cocientes de  $H/E_R$  son menores para las muestras *AlSi-25A*, *25 B*, *25C* y *25D* en comparación con las muestras *AlSi-12A* y *12B*, lo que indica un comportamiento más plástico. Este mayor contacto plástico se aprecia claramente en los valores de *IP* más elevados, calculados en las muestras de la serie *AlSi-25*, indicando que las mayores densidades de dislocaciones tipo *GND* se generan en aquellas muestras donde la presencia de tensiones residuales de compresión son mayores.

Las dislocaciones tipo *GND* se generan como consecuencia de los elevados gradientes de deformación plástica, los cuales suceden cuando se realizan indentaciones a bajas profundidades de indentación. Ocurre que cuanto mayor sea la magnitud de las tensiones de compresión presentes en los recubrimientos, mayor es el gradiente de deformación plástica generado y localizado bajo la punta del indentador. El motivo de esta acumulación bajo la punta se encuentra en que las dislocaciones tipo *GND* poseen una baja movilidad, la cual es aún menor cuanto mayor sean las tensiones de compresión. De este modo, la densidad de dislocaciones localizadas bajo el la punta del indentador aumentan, incrementando por tanto la dureza macroscópica,  $H_0$ . Por lo tanto, la mayor magnitud de tensiones de compresión, no solo hacen que aumente el valor de  $H_0$ , si no que también provocan un contacto más elástico al reducir la movilidad de las dislocaciones *GND*, lo cual se visualiza muy claramente en el aumento del *IP* en los recubrimientos *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* en comparación con los recubrimientos *AlSi-12A* y *12B*.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (S)</i>	<i>temperatura (°C)</i>	<i>Superficie</i>	$H_f/E_R$	<i>IP</i>
<i>AISI-12A</i>	60	----	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.042	0.60
<i>AISI-25A</i>	60	----	$Al_3FeSi_2 + Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.037	0.85
<i>AISI-25B</i>	60	660	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	0.038	0.84
<i>AISI-12B</i>	120	----	$Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$	0.035	0.67
<i>AISI-25C</i>	120	660	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	0.026	0.89
<i>AISI-25D</i>	120	720	$Al_3FeSi_2 + (Si,Al)_2Cr$	0.015	0.94
----	----	----	<i>SS 316 LVM</i>	0.009	0.89

**Tabla 6.9.** Índice de plasticidad para los recubrimientos generados en los baños *AISI-12* (765°C) y *AISI-25* (780°C). Dicha tabla contiene las condiciones de procesado y las fases presentes en los recubrimientos.

Los precalentamientos realizados en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D* conllevan tasas de enfriamiento menores a las que se producen en las muestras *AlSi-25A* y *AlSi-12A* y *12B*, lo que conlleva el desarrollo de tensiones residuales de compresión de menor magnitud, es decir, menores gradientes de dislocaciones tipo *GND* y por tanto un contacto más plástico. Igualmente se ha visto que con el incremento del tiempo de inmersión, las tensiones de compresión presentes en el recubrimiento *AlSi-12* se van relajando lo cual, también ocurre en el recubrimiento *AlSi-25A*. Así pues, la combinación de menores tensiones residuales y su relajación con el incremento del tiempo de inmersión, da lugar a *IP* mucho más elevados en los recubrimientos generados en el baño *AlSi-25*, independientemente de las condiciones de procesado, tal y como se recoge en la tabla 6.9.

Leyland y Matthews [2,3] propusieron que las superficies que ofrecen una mayor resistencia al desgaste son aquellas que presentan un menor *IP*, ya que en estas superficies el volumen deformado en un contacto deslizante es menor. Así pues, el mayor *IP* mostrado por las superficies *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* conlleva un contacto más plástico, los cuales previsiblemente provocaran una tasa de desgaste mucho más acusada que los recubrimientos *AlSi-12A* y *12-B*, con menores *IP*.

#### 6.2.1.5 Determinación del límite elástico

Al igual que sucediese con el estudio del límite elástico,  $\sigma_y$ , realizado en el recubrimiento obtenido en el baño *AlSi-12*, los valores de  $\sigma_y$  obtenidos para este segundo serie de recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-25* solo pueden ser considerados como un valor umbral. La realización de ensayos de indentación instrumentada empleando una única punta de geometría

piramidal (*Berkovich*), impide conocer de manera simultánea el coeficiente de endurecimiento,  $n$ , y  $\sigma_y$ , ya que la deformación introducida en la indentación depende únicamente del semiángulo apical, siendo por tanto constante a lo largo de la totalidad de la profundidad alcanzada por la punta *Berkovich*. Esta afirmación verdaderamente solo se cumple cuando la profundidad indentada es tan elevada que no aparecen efectos asociados al tamaño de la indentación, *ISE*, es decir gradientes de deformación plástica. En estos casos se podría intentar asociar la variación de deformación con la profundidad máxima,  $h_{max}$ , alcanzada por el indentador para cada una de las cargas,  $P$ , empleadas en las indentaciones realizadas. No obstante, distintos autores han propuestos diferentes modelos [49,50] para extraer los valores de  $n$  y  $\sigma_y$  de manera simultánea partir de una única indentación. Sin embargo, la utilización de indentadores con geometría esférica parece ser son los más adecuados para extraer de manera simultánea estos dos parámetros.

La utilización del modelo de cavidad esférica propuesto por Johnson [51] todo lo más que permite es la obtención de un valor umbral para el límite elástico,  $\sigma_y$ , ya que este modelo considera que los materiales sufren una transición elástica-plástica perfecta y para poder tener un valor exacto de  $\sigma_y$  sería necesario corregir este modelo introduciendo el valor del coeficiente de endurecimiento,  $n$ , el cual se desconoce.

La tabla 6.10 recoge los valores del límite elástico,  $\sigma_y$ , para las muestras *AlSi-12A* y *AlSi-12B*, procedentes de la inmersión en el baño *AlSi-12*, y para las muestras *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D*, procedentes de la inmersión en el baño *AlSi-25*. Como se puede ver en esta tabla, a igualdad de tiempos de inmersión (*AlSi-12A*, *AlSi-25A* y *AlSi-25B*) los valores de

$\sigma_y$  son muy semejantes. Anteriormente ya se demostró que las tensiones residuales de compresión presentes en *AlSi-12A* y *AlSi-12B* (545 y 209 MPa, respectivamente) eran las responsables del aumento de su límite elástico. Sin embargo, esta extrapolación no es posible aplicarla tan directamente en el caso de las muestras correspondientes a la serie *AlSi-25*, ya que las distintas fracciones de volumen de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en *AlSi-25A* y de  $(Si,Al)_2Cr$  en *AlSi-25B*, *25C* y *25D* introducen modificaciones microestructurales que, junto con las distintas magnitudes de tensiones residuales de compresión presentes en estas muestras, modifican el valor del límite elástico.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo</i> (S)	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>H<sub>0</sub></i> (GPa)	<i>E</i> (GPa)	$\sigma_y$ (GPa)
<i>AlSi-12A</i>	60	----	6.20	148.77	0.73
<i>AlSi-25A</i>	60	----	5.92	166.38	0.66
<i>AlSi-25B</i>	60	660	6.40	178.03	0.72
<i>AlSi-12B</i>	120	----	5.14	149.69	0.58
<i>AlSi-25C</i>	120	660	4.26	167.46	0.44
<i>AlSi-25D</i>	120	720	2.65	180.34	0.24

**Tabla 6.10.** Valores del límite elástico,  $\sigma_y$ , Así como, los valores de dureza macroscópica,  $H_0$ , y módulo de Young,  $E$ , para las muestras *AlSi-12A* y *AlSi-12B*, procedentes de la inmersión en el baño *AlSi-12*, y para las muestras *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D*, procedentes de la inmersión en el baño *AlSi-25*.

Comparando los valores de  $\sigma_y$  obtenidos para *AlSi-12A* y *AlSi-25A* podemos ponderar cual de las dos contribuciones presentes tiene mayor influencia en el valor del límite elástico calculado en los recubrimientos generados en el baño *AlSi-25*. Ambas muestras han sido sometidas a tratamientos de siliconización con el mismo tiempo de inmersión (60 s), sin realizar tratamientos de precalentamiento, por lo tanto la magnitud de las tensiones residuales desarrolladas en ambos casos son elevadas. Sin embargo, a pesar de la presencia de precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en la muestra *AlSi-25*, el valor de  $\sigma_y$  es menor que para la muestra *AlSi-12A* donde no existen precipitados. Esto indica que en ausencia de tensiones residuales de compresión, el valor de  $\sigma_y$  para el recubrimiento *AlSi-12A* ha de ser menor que el del *AlSi-25A*. En cambio, si comparamos los recubrimientos *AlSi-12A* y *AlSi-25B* se puede entender como la mayor fracción en volumen de precipitados  $(Si,Al)_2Cr$ , presentes en el recubrimiento *AlSi-25B*, hacen aumentar el límite elástico hasta prácticamente el mismo valor a pesar de que las magnitudes de las tensiones residuales de compresión presentes en *AlSi-25B* son menores que en *AlSi-12A*. Así pues, el aumento de  $\sigma_y$  desde los 0.66 GPa en *AlSi-25A* hasta los 0.72 GPa en *AlSi-25B* se debe a la mayor fracción en volumen de precipitados, los cuales introducen mayor densidad de dislocaciones, incrementando el valor de  $\sigma_y$  hasta prácticamente el mismo valor de límite elástico observado en el recubrimiento *AlSi-12A*.

Los incrementos en el tiempo de inmersión y en la temperatura de precalentamiento durante la siliconización provoca el descenso del límite elástico,  $\sigma_y$ , en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, como consecuencia del desarrollo de tensiones residuales de compresión de menor magnitud. Se

podría llegar a pensar que el valor de  $\sigma_y$  calculado para *AlSi-25D* se corresponde con el valor del límite elástico para el recubrimiento *AlSi-25A* libre de tensiones residuales de compresión, ya que el tratamiento térmico realizado en el *SS 316 LVM* a la temperatura de 720 ° C introduce una tasa de enfriamiento en la superficie muy pequeña y por tanto magnitud menor de las tensiones residuales de compresión. Si además sometemos esta probeta a un tiempo de inmersión de 120 s, la probabilidad de que las tensiones desarrolladas hayan sido relajadas es muy elevada. Más si cabe, si comparamos este valor  $\sigma_y$  igual a 0.24 *GPa* con los 0.58 *GPa*, calculados para el recubrimiento *AlSi-12B*, obtenido tras realizar la siliconización del *SS 316 LVM* en el baño *AlSi-12* durante 600 s de inmersión, en el cual sabemos que las tensiones residuales producidas durante el procesado han sido completamente relajadas tras un tiempo de siliconización tan elevado.

### 6.3 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> J. Chao , D. G. Morris, M. A. Muñoz-Morris, J. L. González-Carrasco. The influence of some microstructural and test parameters on the tensile behaviour and the ductility of a mechanically-alloyed Fe-40Al alloy. *Intermetallics* 2001; 9: 299-308.
- <sup>2</sup> W. C. Oliver, G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* 1992; 7: 1564-1583.
- <sup>3</sup> H. E. Rubash, R. K. Sinha, A. S. Shanbhag, S. Y. Kim. Pathogenesis of bone loss after total hip arthroplasty. *Orthop Clin North Am.* 1998; 29: 173-186.
- <sup>4</sup> H. Li, A. Ghosh, Y. H. Han, R. C. Bradt. The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing. *J. Mater. Res.* 1993; 8: 1028-1038.
- <sup>5</sup> W. D. Nix, H. Gao. Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 1998; 46: 411-425
- <sup>6</sup> T. Y. Zhang, W. H. Xu. Surface effects on nanoindentation. *J. Mater. Res.* 2002 ; 17: 1715-1720.
- <sup>7</sup> J. B.. Quinn, G. D. Quinn. Indentation Brittleness of ceramics: a fresh approach. *J. Mater. Sci.* 1997; 32: 4331-4346.
- <sup>8</sup> E. O. Bernhardt. Über die Mikrohärtte der Feststoffe im Grenzbereich des Kick'schen Ähnlichkeitsstzes. *Z. Metallkde.* 1941; 33: 135.
- <sup>9</sup> F. Fröhlich, P. Grau. W. Grellmann. Performance and analysis of recording microhardness tests. *Phys. Stat. Sol. A* 1977; 42: 79-89.
- <sup>10</sup> K. Hirao, M. Tomozawa. Microhardness of SiO<sub>2</sub> Glass in various Environments. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1987; 70: 497-502.



- <sup>11</sup> M. V. Swain, M. Wittling. Comparison of acoustic emission from pointed and spherical indentation of TiN Films on Silicon and sapphire. *Surf. Coat. Tech.* 1995; 77: 528-533.
- <sup>12</sup> M. S. Bobji, S. K. Biswas. Estimation of hardness by nanoindentation of rough surfaces. *J. Mater. Res.* 1998; 13: 3227-3233.
- <sup>13</sup> X. Y. Gao, H. Fan. A micro-mechanism based for size-dependent indentation hardness. *J. Mater. Sci.* 2002; 37: 4493-4498.
- <sup>14</sup> E. O. Hall. The deformation and ageing of mild steel III. Discussion of results. In: *Proc. Phys. Soc. Ser. B.* 1951; 64: 747-753.
- <sup>15</sup> N. J. Petch. The cleavage strength of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* 1953; 174: 25-28.
- <sup>16</sup> Y. Liu, A. H. W. Ngan. Depth dependence of hardness in copper single crystals measured by nanoindentation. *Scr. Mater.* 2001; 44: 237-241.
- <sup>17</sup> Q. Ma, D. R. Clarke. Size dependent hardness of silver single crystals. *J. Mater. Res.* 1995; 104: 853-863.
- <sup>18</sup> A. A. Mustafa, J. A. Eastman, M. N. Rittner, J. R. Weertman, D. S. Stone. Indentation size effect: large grained aluminium versus nanocrystalline aluminium-zirconium alloys. *Scr. Mater.* 2000; 43: 951-955.
- <sup>19</sup> D. Tabor. *The hardness of metals.* Oxford: Clarendon Press; 1951.
- <sup>20</sup> K. Durst, B. Backes, M. Göken. Indentation size effect in metallic materials: correcting for the size of the plastic zone. *Scr. Mater.* 2005; 52: 1093-1097
- <sup>21</sup> J. W. Hutchison. Plasticity at the micron scale. *Int. J. Solids. Struct.* 2000; 37: 225-238.
- <sup>22</sup> E. Frutos, J. L. González-Carrasco, C. Capdevila, J. A. Jiménez, Y. Houbaert. Development of hard intermetallic coatings on austenitic stainless

steel by hot dipping in an Al-Si alloy. *Surf. Coat. Tech.* 2009; 203: 2916-2920.

<sup>23</sup> Q. Wang, K. Ozaki, H. Ishikawa, S. Nakano, H. Ogiso. *Nucl. Instrum. Methods B.* 2006; 242: 88.

<sup>24</sup> Y. Bao, L. Liu, Y. Zhou. *Acta. Mater.* 2005; 53: 4857.

<sup>25</sup> M Skai, Y. Nakano. *J. Mater. Res.* 2002; 17: 2161.

<sup>26</sup> J. Woirgard. J. C. Dargenton. *J. Mater. Res.* 1997; 12: 2455.

<sup>27</sup> E. Frutos, R. Martínez-Morillas, J. L. González-Carrasco, N. Vilaboa. Nanomechanical properties of novel intermetallic coatings developed on austenitic stainless steels by siliconisation in liquid phase. *Intermetallics* 2011; 19: 260-266.

<sup>28</sup> H. Li, A. Ghosh, Y. H. Han, R. C. Bradt. *J. Mater. Res.* 1993; 8: 1028.

<sup>29</sup> E. Frutos, M Multigner, J. L. González-Carrasco. *Acta. Mater.* 2010; 58: 4191.

<sup>30</sup> Z. H. Xu and X. D. Li. Residual Stress Determination Using Nanoindentation Technique. In Yang F, Li JCM, editors. *Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices*. Springer Science Bussines Media, LLC, 2008, chapter 7.

<sup>31</sup> J. Chao, D. G. Morris, M. A. Mucñoz-Morris, J. L. González-Carrasco. The influence of some microstructural and test parameters on the tensile behaviour and the ductility of a mechanically-alloed Fe-40Al alloy. *Intermetallics* 2001; 9: 299-308.

<sup>32</sup> A. Leyland, A. Matthews. On the significance of H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 2000; 246: 1-11.

<sup>33</sup> A. Leyland, A. Matthews. Desing criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surf. Coat. Tech.* 2004; 177-178: 317324.

- <sup>34</sup> B. D. Beake, G. S. Fox-Rabinovich, S. C. Veldhuis, S. R. Goodes. Coating optimization for high speed machining advanced nanomechanical test methods. *Surf. Coat. Tech.* 2009; 203: 1919-1925.
- <sup>35</sup> Y. Wei. J. W. Hutchinson: Hardness trends in micron scale indentation. *J. Mech. Phys. Solids.* 2003; 51: 2037.
- <sup>36</sup> J. W. Hutchinson: Plasticity at the micron scale. *Int. J. Solids Struct.* 2000; 37: 225.
- <sup>37</sup> J. G. Swadener, E. P. George, G. M. Pharr: The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes. *J. Mech. Phys. Solids.* 2002; 50: 681.
- <sup>38</sup> W. W. Gerberich, N. I. Tymiak, J. C. Grunlan, M. F. Hortemeyer, M. I. Baskes: Interpretations of indentation size effects. *ASME J. Appl. Mech.* 2002; 69: 433.
- <sup>39</sup> N. A. Fleck and J. W. Hutchinson: A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 1993; 41: 1825.
- <sup>40</sup> N. A. Fleck and J. W. Hutchinson: A reformulation of strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 2001; 49: 2245.
- <sup>41</sup> W. D. Nix and H. Gao: Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids.* 1998; 46: 411.
- <sup>42</sup> H. Gao, Y. Huang, W. D. Nix, J. W. Hutchinson: Mechanism-based strain gradient plasticity I. Theory. *J. Mech. Phys. Solids.* 1999; 47: 1239.
- <sup>43</sup> Y. Huang, H. Gao, W. D. Nix, J. W. Hutchinson: Mechanism-based strain gradient plasticity II. Analysis. *J. Mech. Phys. Solids.* 2000; 48: 99.
- <sup>44</sup> X. L. Gao. Strain gradient plasticity solution for an internally pressurized thick-walled spherical shell of an elastic linear hardening material. *Mech, Adv. Mater. Struct.* 2006; 13: 43.

- <sup>45</sup> X. L. Gao. New expanding cavity model for indentation hardness including strain-hardening and indentation size effects. *J. Mater. Res.* 2006; 21: 1317.
- <sup>46</sup> E. Orowan. Discussion on internal stresses in metals and alloys, London, The Institute of Metals. 1948; 451-453.
- <sup>47</sup> A. Leyland, A. Matthews. On the significance of H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear* 2000; 246: 1-11.
- <sup>48</sup> A. Leyland, A. Matthews. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surf. Coat. Tech.* 2004; 177-178: 317324.
- <sup>49</sup> X. L. Gao. Strain gradient plasticity solution for an internally pressurized thick-walled spherical shell of an elastic-plastic material. *Mech. Res. Comm.* 2003; 30: 411-420
- <sup>50</sup> M. Mata, J. Alcalá. Mechanical property evaluation through sharp indentations in elastoplastic and fully plastic contact regimes. *J. Mater. Res.* 2003; 18: 1705-1709.
- <sup>51</sup> K. L. Johnson. The correlation of indentation experiments. *J. Mech. Phys. Solids.* 1970; 18: 115-126.

## 7.0

### *Caracterización mecánica 2: medidas dinámicas*

---

#### 7.1 NOTACIÓN, SUPUESTOS Y APROXIMACIONES

De los ensayos realizados en un recubrimiento a través de las técnicas de indentación instrumentada se puede extraer información cuantitativa y cualitativa. Un ejemplo sería comparar las curvas de carga frente a la profundidad indentada realizadas en un recubrimiento y en el sustrato sin recubrir, de este modo podemos ver cambios en la respuesta tanto elástica como plástica del sistema debido a los diferentes tratamientos superficiales. La presencia de discontinuidades en estas curvas puede dar cuenta de la formación de fracturas, delaminaciones ó nucleación de dislocaciones en el recubrimiento. De manera cuantitativa, a partir de estas curvas se han desarrollado distintos modelos para obtener propiedades mecánicas tales

como: módulo de Young, límite elástico, y coeficiente de endurecimiento, coeficiente de tensión para fluencia, y sensibilidad a la velocidad de deformación, a partir de ensayos estáticos.

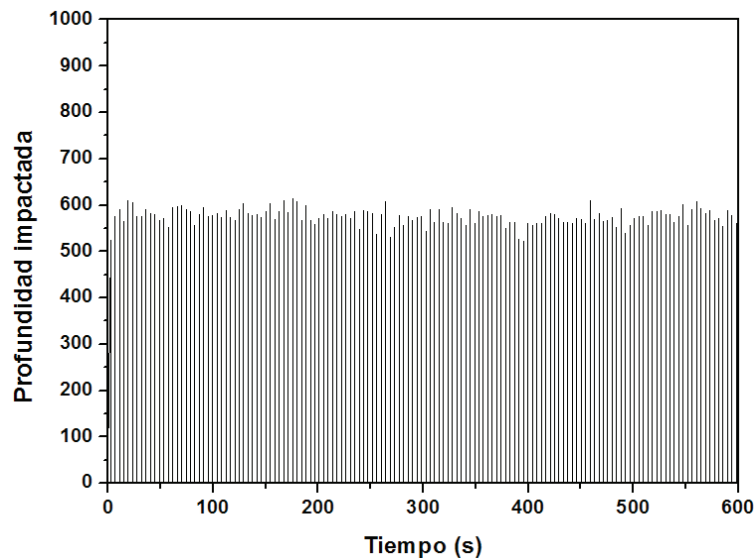
En la actualidad se han desarrollado distintas plataformas que permiten la realización de ensayos dinámicos, tales como: ensayos de impacto cíclicos y ensayos de rayado. A partir de estos ensayos es posible realizar estudios cualitativos de resistencia tanto a impacto como a rayado superficiales, empleando para ello distintas puntas con geometría piramidal (*Berkovich, Cube-Corner, Knoop*).

### 7.1.1 Contacto cíclico: ensayo de impacto

Los ensayos de impacto cíclicos consisten en realizar impactos consecutivos sobre el mismo punto, con el propósito de provocar la rotura acelerada del recubrimiento y de este modo, poder medir la tenacidad a fractura de estas superficies. Para ello se acelera un indentador, esférico o piramidal, desde una distancia constante a la superficie bajo estudio, con un valor fijo de carga,  $P$ , pudiendo variar la frecuencia de los impactos. De este modo es posible realizar ensayos en los cuales se registra la profundidad máxima del indentador en función del número de impactos, o del tiempo total de duración del ensayo.

La forma típica de un ensayo de impacto cíclico, en el cual no se produce el fallo en la superficie, se recoge en la figura 7.1. En este caso, la profundidad alcanzada tras el primer impacto no se ve modificada a lo largo del tiempo, poniendo de manifiesto la resistencia de la superficie bajo estas condiciones de ensayo. La superficie no experimenta acumulación de

deformación en los sucesivos impactos, localizados en el mismo punto, mostrando un contacto puramente elástico para la carga empleada durante el ensayo.



**Figura 7.1.** Representación de la profundidad impactada frente al tiempo en un ensayo de impacto cíclico en el cual la superficie no experimenta ningún tipo de fallo.

La utilización de un indentador con una geometría esférica o piramidal dependerá del grosor y de las propiedades mecánicas de la superficie bajo estudio. Por ejemplo, si vamos a realizar ensayos de impacto sobre capas delgadas (*nm*) de materiales con elevado módulo de Young, la punta más conveniente es la de geometría esférica, ya que la rotura de estos materiales, previsiblemente frágiles, será provocada rápidamente. En cambio, si el grosor del recubrimiento es del orden de unas pocas micras y se trata de materiales con comportamiento plástico, la geometría más adecuada es una punta tipo piramidal. En esta investigación, la punta que se ha empleado para los ensayos de impacto ha sido una punta piramidal tipo *Cube-Corner*,

ya que esta geometría concentra un elevado nivel de tensión en el punto de impacto. De este modo se consigue provocar la fractura de recubrimientos con grosores superiores a 2  $\mu\text{m}$ .

Los ensayos de impacto cíclicos realizados con puntas *Cube-Corner* tienen la peculiaridad de ser muy agresivos con la superficie debido al elevado filo de esta punta. En el primer impacto, el indentador genera sobre la superficie un defecto semejante a una entalla, como las probetas normalizadas en los ensayos Charpy o Izod, con forma de pirámide de tres lados. Durante los primeros impactos, el indentador provoca acumulación de deformación bajo la punta, lo cual endurece la superficie en el punto de impacto, reflejándose en los sucesivos impactos con recorridos en la profundidad penetrada menores. De esta manera se concentra la mayor parte de la energía, y por tanto la tensión, en el punto de impacto. Esta acumulación de deformación y de energía en un volumen tan pequeño puede dar lugar a la nucleación de una grieta. Durante el transcurso del ensayo, llega un punto en el cual el indentador es incapaz de penetrar más en la superficie, formándose en los sucesivos impactos un estado estacionario donde el indentador no progresa hacia el interior de la superficie y tampoco acumula deformación, ya que el endurecimiento introducido durante los primeros impactos como consecuencia de la deformación se iguala con la energía transmitida en los impactos. Sin embargo, la acumulación de energía en los impactos actúa como detonante del fallo experimentado por el recubrimiento.

Distintos modos de fallo pueden ser observados en un recubrimiento, dependiendo de si la geometría de punta usada es esférica o piramidal. En



particular, los modos de fallo más habituales provocados en un recubrimiento con un indentador tipo cube-corner son:

- Fallo por rotura frágil
- Fallo por rotura dúctil
- Fallo por delaminación en la interfaz recubrimiento / substrato
- Fallo por agujereado del recubrimiento

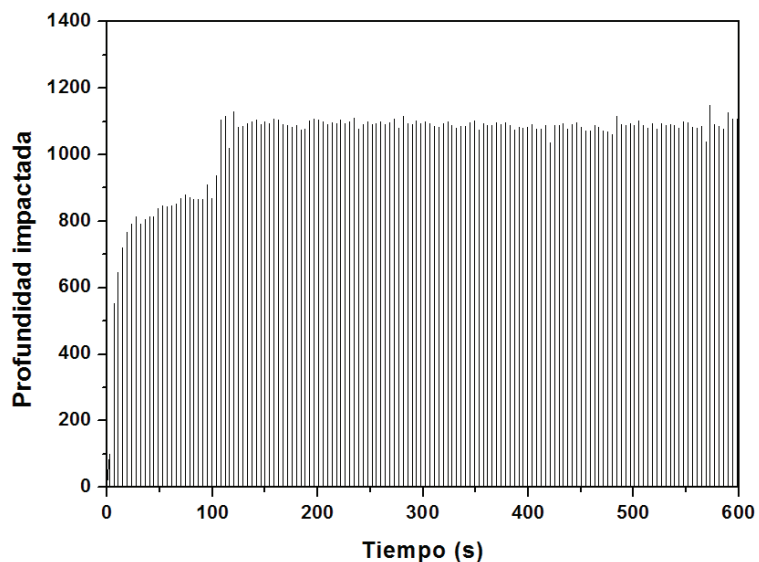
#### *7.1.1.1 Fallo de un recubrimiento por rotura frágil*

La fractura frágil de un recubrimiento se produce cuando ocurre un incremento abrupto en la profundidad impactada sin que esta variación alcance el espesor total del recubrimiento (*Fig. 7.2*). Este incremento en la profundidad alcanzada por el indentador se puede asociar con la longitud de grieta central, cuyo origen se encuentra bajo la punta en el punto de impacto. Este punto se corresponde con el de máxima concentración de tensiones y por tanto donde ocurre la nucleación y la posterior propagación de la grieta.

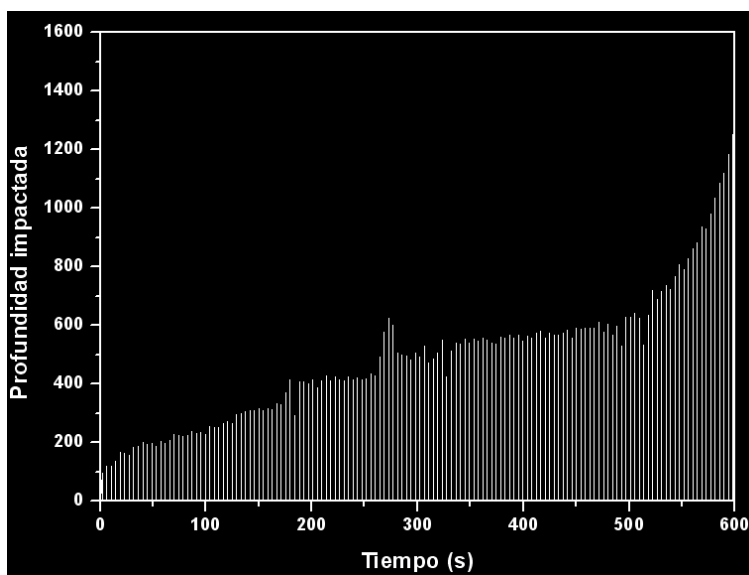
#### *7.1.1.2 Fallo de un recubrimiento por rotura dúctil*

La fractura dúctil de un recubrimiento se produce cuando ocurren pequeños incrementos en la profundidad impactada durante los sucesivos impactos justo después de una secuencia de impactos en los que no se produce ninguna variación en la profundidad alcanzada en los repetidos impactos (*Fig. 7.3*). Este incremento en la profundidad alcanzada por el

indentador se puede asociar con el crecimiento continuo de una grieta central, cuyo origen se encuentra bajo la punta en el punto de impacto.



**Figura 7.2.** Representación de un ensayo de impacto cíclico, donde se recoge un salto abrupto correspondiente a un fallo por rotura frágil.



**Figura 7.3.** Representación de un ensayo de impacto cíclico, donde se recoge el fallo de un recubrimiento por rotura dúctil.

### *7.1.1.3 Fallo por delaminación en la interface recubrimiento / substrato*

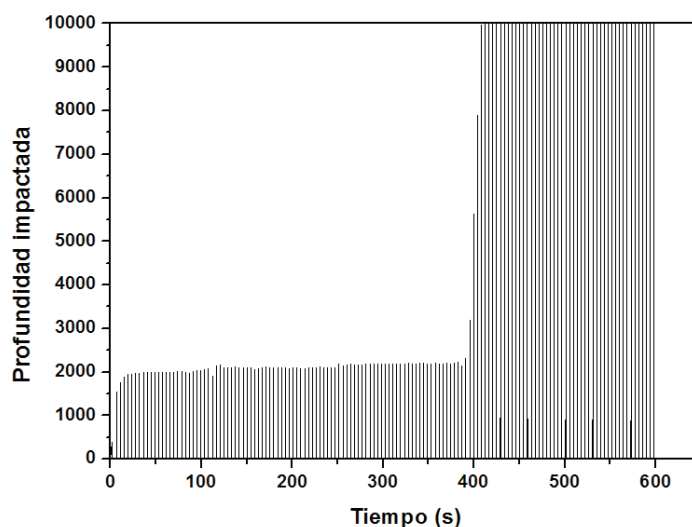
Si por el contrario el salto abrupto provoca un incremento en la profundidad impactada del mismo orden que el espesor total del recubrimiento, el fallo producido es la descohesión del recubrimiento del substrato a lo largo de la interfaz entre ambos (*Fig. 7.4*). Este fallo tiene lugar cuando el recubrimiento es incapaz de frenar la propagación de la grieta nucleada bajo el indentador en el punto de impacto. Una vez que la grieta ha sido nucleada, la energía transmitida en cada impacto sucesivo se transforma en propagar la grieta hacia el interior del recubrimiento, hasta alcanzar la interfaz.

### *7.1.1.4 Fallo por agujereado del recubrimiento*

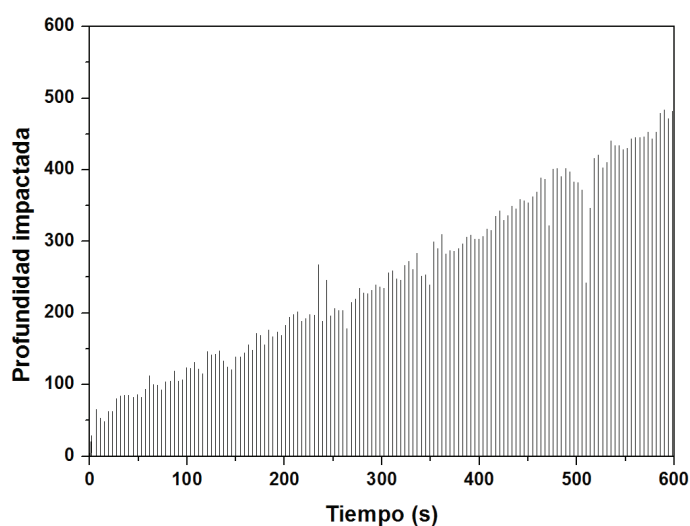
Este tipo de fallo ocurre cuando la superficie impactada no ofrece ningún tipo de resistencia al avance de la punta *Cube-Corner*, horadando y extrayendo material de la superficie del recubrimiento en cada uno de los impactos. De este modo la punta del indentador va progresando hacia el interior del recubrimiento sin que la superficie sea capaz de ofrecer resistencia alguna (*Fig. 7.5*).

Las curvas correspondientes a los distintos modos de fallo expuestos hasta el momento, evidencian la fractura del recubrimiento como consecuencia de los impactos cíclicos realizados sobre la superficie. Sin embargo, estas curvas solo ofrecen información cualitativa en lo que se refiere a la tenacidad superficial. No obstante, en este trabajo de investigación se propone una alternativa a los métodos existentes para el cálculo de la tenacidad a fractura, desarrollados para materiales masivos y

no para recubrimientos. Para ello se han empleado los ensayos de impacto cíclicos realizados sobre la superficie de los distintos recubrimientos obtenidos en las siliconizaciones efectuadas en los aleaciones *Al-12.6wt.%Si* y *Al-25.5wt.%Si*.



**Figura 7.4.** Representación de un ensayo de impacto cíclico, en el cuál se recoge el fallo por delaminación en la interface: recubrimiento y sustrato.



**Figura 7.5.** Representación de un ensayo de impacto cíclico en el que el recubrimiento es progresivamente penetrado por el indentador.

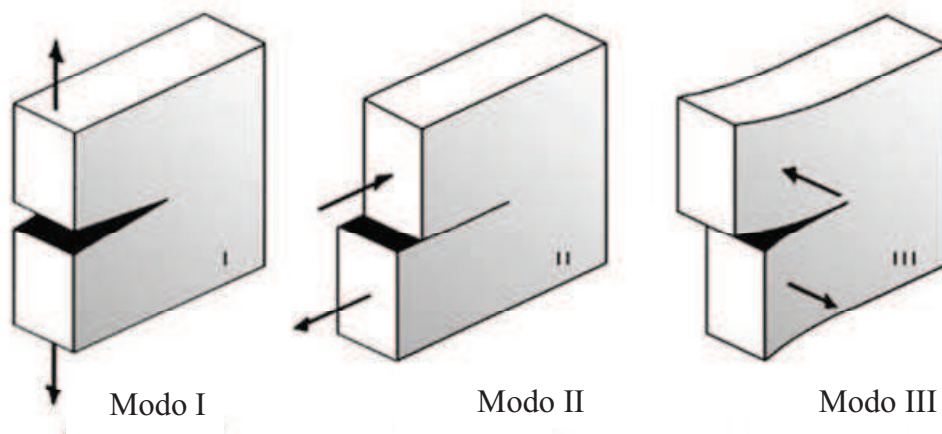
### 7.1.2 Medida de la tenacidad a fractura

La tenacidad se define como la capacidad que tiene un material para absorber energía durante la deformación hasta el punto en el que ocurre la fractura [1,2]. En cambio, la tenacidad a fractura es la resistencia que muestra un material a la propagación de una grieta preexistente en la superficie cuando el material es sometido a una carga a elevada velocidad a través de un único impacto. De acuerdo con estas definiciones, el concepto de tenacidad engloba la energía requerida para nuclear y propagar una grieta hasta que de lugar a la fractura, mientras que la tenacidad a fractura únicamente tiene en cuenta la energía necesaria para propagar la grieta ya existente hasta ocasionar la fractura.

Normalmente la medida de tenacidad en materiales metálicos se realiza a través de ensayos tipo Charpy o Izod [3,4]. Estos ensayos consisten en golpear probetas normalizadas, a las que previamente se les ha realizado una entalla, a elevadas velocidades de impacto con el propósito de provocar la rotura de la probeta de forma instantánea. La medición de la tenacidad a fractura en capas delgadas o recubrimientos, sin embargo, plantea muchas dificultades dada la dificultad para realizar entallas. Otro de los principales problemas a la hora de abordar estas medidas en recubrimientos es diferenciar el comportamiento elastoplástico del recubrimiento y del sustrato cuando ambos son muy similares, lo cual se acentúa cuanto menor es el espesor del recubrimiento y mayores las similitudes en el módulo elástico [5,6]. Por estas razones, la evaluación de la tenacidad a fractura mediante la medida de la longitud de las grietas radiales generadas en los vértices de las huellas residuales en los ensayos de indentación, resulta ser una alternativa a las técnicas de medida de tenacidad tradicionales [7,8].

A diferencia de las indentaciones realizadas con indentadores romos o esféricos, en las que se pueden estudiar de manera diferenciada las deformaciones puramente elásticas y plásticas, los indentadores con geometrías piramidales provocan desde el primer momento, y de manera muy localizada, elevadas tensiones y deformaciones plásticas concentradas bajo la punta. Esta configuración en forma de pirámide permite concentrar elevados niveles de tensiones en volúmenes de deformación muy pequeños. De este modo, es posible causar grietas alrededor de las indentaciones y evaluar la tenacidad a fractura de estas superficies.

Dependiendo de la orientación de los esfuerzos aplicados sobre las grietas pueden ser obtenidos distintos valores de  $K_C$ . Tres son los modos de de aplicación de cargas mas habituales a la hora de medir la tenacidad a fractura en materiales metálicos. En la figura 7.6 se recogen los modos más extendidos de aplicación de carga.



**Figura 7.6.** Descripción de los distintos modos de fallos más usuales dependiendo de la dirección de aplicación de esfuerzos.

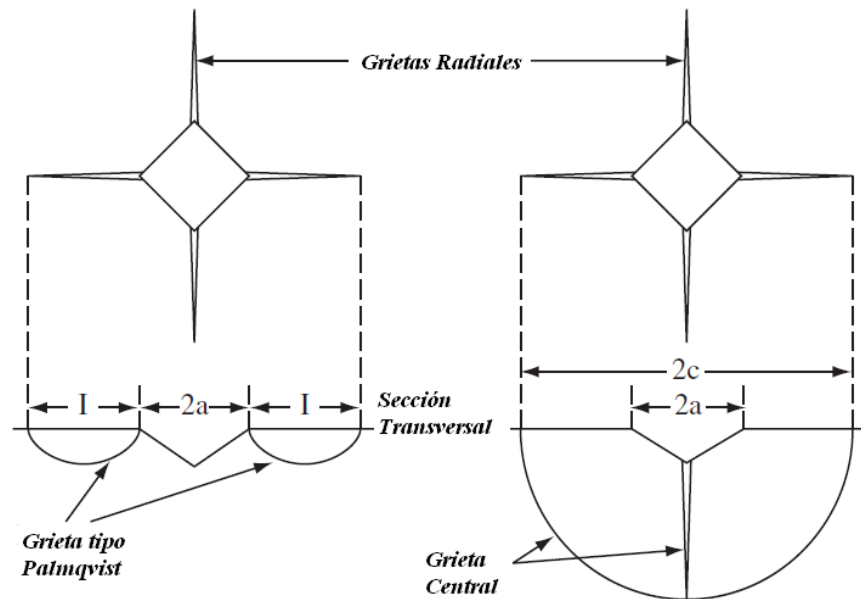
El valor resultante de  $K_C$  en el modo  $I$  es quizás la medida de tenacidad a fractura más habitual a la hora de caracterizar un material. En este modo, los esfuerzos se aplican en la dirección normal al crecimiento de la grieta, siendo esta condición la más proclive al crecimiento de la grieta y por tanto la tenacidad a fractura será menor. Los otros dos modos más extendidos son el de cizalla (II) y el de rasgado (III).

La evaluación de la tenacidad a fractura por medio de ensayos de indentación es bastante antigua. En la década de los 50 del siglo pasado, Palmqvist fue el primero en correlacionar las grietas provocadas en las indentaciones con la tenacidad a fractura [9]. Sin embargo, no fue hasta la década de los 70 en los trabajos de Lawn y col. y Evans y col, donde se correlacionó el factor de intensidad de tensiones,  $K_C$ , con la longitud de las grietas radiales,  $c$ , causadas en una indentación Vickers [10-13], tal y como se puede observar en la figura 7.7. No obstante, Anstis y col. fueron los primeros en establecer una expresión para el cálculo de la tenacidad a fractura ( $K_C$ ) a través de indentaciones con puntas tipo Vickers [14].

$$K_C = \alpha \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (7.1)$$

donde  $P$  es la carga empleada en el ensayo de indentación,  $c$  representa la longitud de grieta desde el centro de la indentación hasta la punta de la grieta,  $E$  es el módulo de Young,  $H$  es la dureza obtenida para el régimen de carga empleado durante el ensayo y  $\alpha$  es una constante dependiente de la geometría del indentador empleado. En concreto, la variación de esta constante está directamente relacionada con el ángulo de indentación  $\theta$ .

Anstis determinó de manera empírica a través de indentaciones Vickers en multitud de materiales frágiles el valor de este constante  $\alpha$  como  $0.016 \pm 0.004$ .



**Figura 7.7.** Formación de grietas radiales y central tras un ensayo de indentación con una punta piramidal tipo *Vickers*.

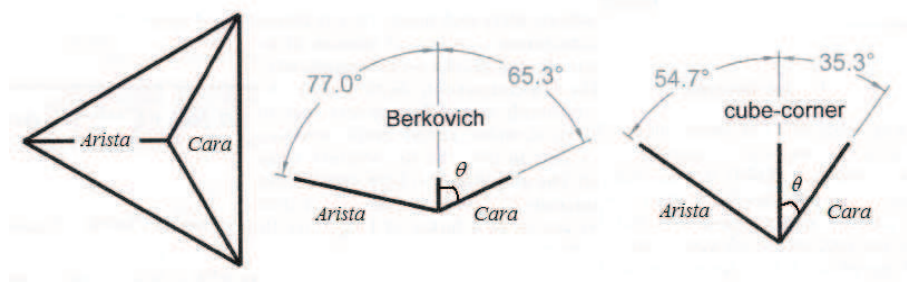
Desde que Anstis formulase esta expresión, multitud de otras fórmulas han sido propuestas para medir la tenacidad de los materiales cuando presentan grietas semicirculares alrededor de la huella residual de indentación, o grietas longitudinales del tipo Palmqvist [15-21]. Todas estas ecuaciones han sido formuladas para el estudio de la tenacidad a fractura de materiales cerámicos masivos. Sin embargo, su aplicación a recubrimientos queda supeditada al grosor y a las diferencias de las propiedades mecánicas entre el sustrato y el recubrimiento. Cuanto mayor sean las semejanzas en



el comportamiento elastoplástico del sustrato y el recubrimiento, y menor sea el espesor de esta capa, menor es el nivel de carga máximo empleado para el cálculo de la dureza,  $H$ , en el recubrimiento, ya que se debe evitar en todo momento que la profundidad indentada genere un volumen de deformación en el cual participe el sustrato. Para evitar o minimizar la contribución del sustrato se han de emplear niveles de carga que no indenten profundidades superiores al 10 % del espesor total. Como consecuencia de esta limitación, se puede dar el caso en que el nivel de carga máximo empleado en la realización de las indentaciones no genere grietas en la superficie y por tanto, sea imposible evaluar la tenacidad a fractura del material.

Los ensayos de indentación instrumentada permiten solventar alguno de los problemas argumentados hasta el momento, ya que la profundidad a la cual se realiza la indentación se puede controlar desde la escala nanométrica, realizando por tanto nanoindentaciones, pasando por la escala micrométrica propia de los ensayos efectuados con indentadores *Vickers*, hasta la escala macrométrica donde se realizan macrodurezas con indentadores tipo *Knoop*. Este amplio rango, en el cual se varía la profundidad de indentación o lo que es lo mismo, el rango de carga aplicado, se realiza con la misma geometría de punta y en todo momento se registra la profundidad de indentación en función de la carga aplicada. Otra de las ventajas que ofrece la indentación instrumentada frente a la convencional para el estudio de la tenacidad a fractura es la medición simultánea de la dureza,  $H$ , y del módulo de Young,  $E$ , empleando para ello el método desarrollado por Oliver & Pharr [22-24]. En el caso de materiales frágiles, las indentaciones efectuadas con geometría *Berkovich* muestran un umbral de carga por debajo del cual no se produce la formación de grietas

radiales y por tanto, la nanoindentación no puede ser empleada para estimar la tenacidad a fractura. Autores como Pharr recomiendan el uso de indentadores tipo *Cube-Corner* con un ángulo de indentación de  $35.3^\circ$ , el cual es mucho más agudo que el ángulo correspondiente a un indentador *Berkovich* o *Vickers*, cuyos valores son  $65.3^\circ$  y  $68^\circ$ , respectivamente (Fig. 7.8). Esta recomendación se base en el echo de que el volumen indentado por una punta *Cube-Corner*, y por lo tanto deformado, es del orden de tres veces mayor que el volumen afectado por una punta *Berkovich* para el mismo valor de carga. De este modo, las tensiones introducidas en la indentación, quedan mayoritariamente concentradas bajo la punta *Cube-Corner* [25-27].



**Figura 7.8.** Proyección de la cara y de la arista correspondientes a los indentadores piramidales de tres lados: *Berkovich* y *Cube-Corner* [29].

En la actualidad, el indentador con geometría *Cube-Corner* es el más utilizado en la evaluación de la tenacidad a fractura en películas delgadas, ya que reduce el umbral de carga necesario para generar grietas radiales con respecto a los indentadores con geometrías *Berkovich* o *Vickers* [28,29]. No obstante, este descenso en el umbral de carga conlleva igualmente una

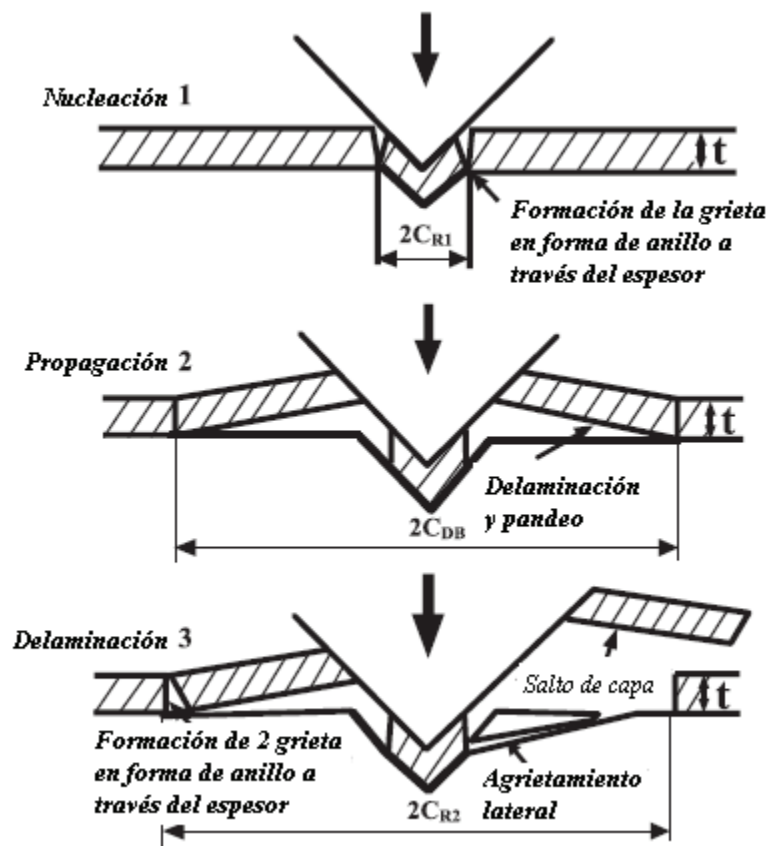
---

disminución en la longitud de grieta radial,  $c$ , pudiéndose dar el caso de que no se cumpliera la proporcionalidad entre la tenacidad a fractura  $K_C$  y el cociente  $P/c^{3/2}$ . Según Niihara y col. [15] si el cociente  $c/a$  es  $< 2.5$ , la carga  $P$  deja de ser proporcional a  $c^{3/2}$ , para indentaciones tipo *Vickers*, y por lo tanto la Ec. 7.1 deja de tener validez para el cálculo de la tenacidad a fractura. Sin embargo, Jae-il Jang y col. [30] estudiaron la variación en el umbral de carga para indentadores piramidales de tres caras, cuyos ángulos variaban desde los  $35.3^\circ$  hasta los  $85^\circ$ , y pudieron constatar que la proporcionalidad entre  $P$  y  $c^{3/2}$  se cumplía en el rango de carga de 1 a 5 mN, incumplándose por tanto la condición impuesta por Niihara.

Durante la indentación con la punta *Cube-Corner*, la nucleación de la grieta radial tiene lugar en los vértices de la base piramidal. Al aumentar la carga, debido a la expansión de la zona deformada como consecuencia de los cambios en el estado de tensiones subsuperficiales, la grieta se cierra casi al instante. Sin embargo, a medida que el nivel de carga,  $P$ , va en aumento, se alcanza un valor crítico por encima del cual comienza nuevamente la propagación de la grieta. Llegados a este punto, la inestabilidad es tan grande en la grieta que no se cierra como en el caso anterior, si no que da comienzo la propagación de la grieta rápidamente hacia abajo y a través del espesor de la zona indentada. Una vez que la grieta alcanza la superficie, esta se extiende rápidamente en dirección horizontal. No obstante, la tasa de crecimiento subsuperficial es mucho más lenta y por tanto, la grieta apenas profundiza (*Fig. 7.9*).

No obstante, si la carga sigue aumentando no solamente pueden aparecer grietas radiales en los vértices de la base, si no que también pueden llegar a formarse grietas cuyo origen se encuentra en el vértice de la punta,

propagándose hacia el interior del recubrimiento a través de la zona deformada bajo el indentador. Generalmente este tipo de grietas se forman después de que se formen y se propaguen las grietas radiales, ya que en la superficie ofrece menos limitaciones a su propagación [31,32].



**Figura 7.9.** Representación de los distintos estados en una indentación: nucleación, propagación de la grieta de fractura y finalmente la delaminación del recubrimiento [33]

Si bien parece que el uso del indentador *Cube-Corner* resulta ser el más adecuado en el estudio de la tenacidad a fractura de recubrimientos o capas delgadas, independientemente de cual sea la longitud de grieta, el uso de la Ec. 7.1 para su cálculo sigue presentado una pequeña incógnita; el valor de la constante  $\alpha$ . En la literatura se recogen distintos valores para esta constante: 0.0319 [34,35], 0.040 [36] y 0.0535 [37]. Sin embargo, no fue hasta el trabajo de Jae-il Jang [;Error! Marcador no definido.] donde se argumentó la variabilidad de esta constante con la geometría del indentador a través del semiángulo apical y del coeficiente de Poisson,  $\nu$ , a través de la ecuación:

$$\alpha = \frac{0.0352}{(1-\nu)} (\cot \theta)^{\frac{2}{3}}, \quad (7.2)$$

donde  $\theta$  representa el semiángulo apical del indentador. En el caso de un indentador *Cube-Corner* este semiángulo toma el valor de 35.3°.

La presencia de tensiones residuales afecta sin duda a la medida de tenacidad a fractura. Cuando estas se encuentran presentes en la superficie modifican la profundidad máxima a la que llega la indentación, si lo que se ha fijado como parámetro es la carga de indentación, o la carga máxima alcanzada, si por el contrario se ha fijado la profundidad máxima de indentación. Esta dependencia de la carga con el estado de tensiones residuales se manifiesta en los valores de tenacidad a través de la ecuación propuesta por Astins (Ec. 7.1), donde el valor de la tenacidad,  $K_C$ , es directamente proporcional al nivel de carga,  $P$ , empleada durante la indentación. Si las tensiones residuales son de tracción, la propagación de la grieta, es decir la longitud de  $c$ , es mayor. Si por el contrario las tensiones

residuales son compresivas, disminuye el tamaño de  $c$ . Es por esto que algunos autores han sugerido modificar la ecuación propuesta por Astins con el propósito de incluir el efecto que tiene la presencia de estas tensiones residuales sobre la longitud de la grieta del siguiente modo [28,38-40]:

$$K_c = \alpha \cdot \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \pm \psi \sigma_r \cdot c^{1/2}, \quad (7.3)$$

donde  $\sigma_r$  representa la tensión residual en la superficie y  $\psi$  es un factor geométrico dependiente de la grieta. Este parámetro describe la relación existente entre la profundidad de la indentación y las dimensiones de la grieta. Para grietas radiales, grietas centrales y grietas con forma semicircular el valor de  $\psi$  mayoritariamente empleado es de  $2.24/\sqrt{\pi}$  [41].

En el caso de recubrimientos, la presencia de tensiones residuales de compresión puede llegar a impedir la medida de la tenacidad a fractura, ya que estas tensiones dificultan la nucleación y sobre todo la propagación tanto de las grietas radiales como de la grieta central.

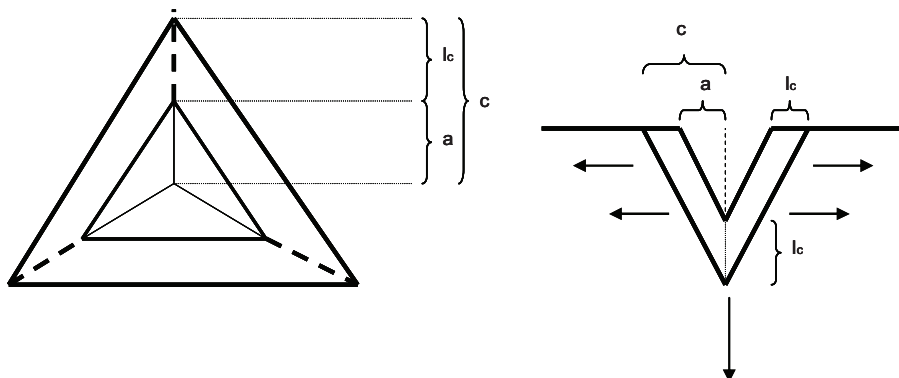
En muchos casos, esta limitación se resuelve aumentando la carga hasta provocar la fractura del material. Sin embargo, esta solución no siempre es aplicable en los estudios de tenacidad a fractura en recubrimientos, ya que la limitación impuesta a la profundidad máxima de indentación, la cual no debe superar el 10 % del espesor total del recubrimiento para evitar la contribución del substrato, impide aumentar la carga hasta lograr la fractura.

Una posible solución a esta limitación impuesta por el sistema recubrimiento / substrato se encuentra en los ensayos de impulso cíclicos. En estos ensayos los impactos se realizan en el mismo punto, acelerando un indentador desde una distancia fija de manera continua y reiterada. Esta técnica de caracterización, conocida también como ensayos de micro-impacto, ha sido desarrollada recientemente por Beake y col. [42] y tiene la ventaja, con respecto a los ensayos de indentación convencionales, de provocar la nucleación y propagación de grietas centrales, cuyo origen se encuentra localizado en el punto de impacto, sin necesidad de generar un elevado volumen de deformación.

La forma en la que los ensayos de impacto cíclicos realizan esfuerzos en los sucesivos impactos, realizados en las superficies de los recubrimientos, son semejantes al modo I en los ensayos de tenacidad a fractura convencionales, ya los impactos realizados con la punta *Cube-Corner* poseen una doble componente en los esfuerzos realizados. En primer lugar, en cada impacto existe una componente normal a la superficie, la cual en cada impacto hace que el indentador profundice más en el grosor del recubrimiento. En segundo lugar, la otra componente es perpendicular a la dirección del impacto, la cual tiende a separar la superficie bajo la punta *Cube-Corner* en cada impacto realizado. De este modo se producen esfuerzos normales a la dirección de penetración, o lo que es lo mismo, en la dirección perpendicular a la dirección de crecimiento de la grieta central generada en el vértice de la punta, tal y como ocurre en el modo I. La analogía con los ensayos realizados con punta *Vickers* y las grietas radiales generadas en los vértices de la base sería equivalente al cambio abrupto, en las dimensiones del área proyecta de la punta *Cube-Corner*, entre el primer impacto y el que provoca el crecimiento de la grieta central. De este modo,

este cambio de sección abrupto en el cuál se produce el crecimiento de la grieta,  $l_C$ , en profundidad es semejante al crecimiento de una grieta radial,  $c$ , perpendicular a la dirección de la fuerza aplicada en una indentación *Vickers*.

En la figura 7.10 se representa como el cambio abrupto en las dimensiones del área proyectada correspondiente a la punta *Cube-Corner*, esta relacionada con las dimensiones de la grieta central originada en el vértice de la punta a través del semiángulo apical,  $\theta$ . El valor de este ángulo para un cono cuya área proyectada es equivalente al de un indentador tipo *Cube-Corner* es de  $42.28^\circ$ .



**Figura 7.10.** Representación del perfil y de las diagonales,  $a$ , pertenecientes a una huella residual *Cube-Corner*, junto con el cambio abrupto experimentado por la diagonal,  $l_c$ , en el momento de la fractura.



### 7.1.3 Contacto deslizante: Ensayo de rayado

El ensayo de contacto esférico deslizante, también conocido como ensayo de rayado (*scratch test*), consiste en la aplicación de una carga perpendicular a la superficie de valor fijo o incremental. La transmisión de la carga se realiza a través de una punta esférica, en contacto con la superficie bajo estudio y acoplada a un indentador. El incremento de la carga, durante el ensayo de rayado, se realiza de manera simultánea al movimiento horizontal y deslizante de la punta esférica sobre la superficie

Cuando se realizan ensayos de contacto deslizantes sobre superficies frágiles, como son los vidrios o los cerámicos, la fricción entre ambas superficies introduce modificaciones en el campo de tensiones en la zona próxima al contacto [43,44]. Concretamente, las tensiones de tracción a cada uno de los lados de la zona de contacto experimentan el mayor incremento y el desplazamiento horizontal de esta zona inhibe la formación de fisuras en el frente del ensayo de rayado. El patrón de daño típico en estos casos está compuesto por numerosas fisuras cónicas parciales. De otro lado, la fricción tiene un efecto relativamente pequeño en el campo de tensiones lejos de la superficie, lo que se refleja en una pequeña reducción en la profundidad de las fisuras cónicas parciales y la aparición de otras fisuras secundarias poco definidas. El efecto del desplazamiento de la punta del indentador puede resumirse en un aumento de la densidad de fisuras más que en un aumento del tamaño de las mismas.

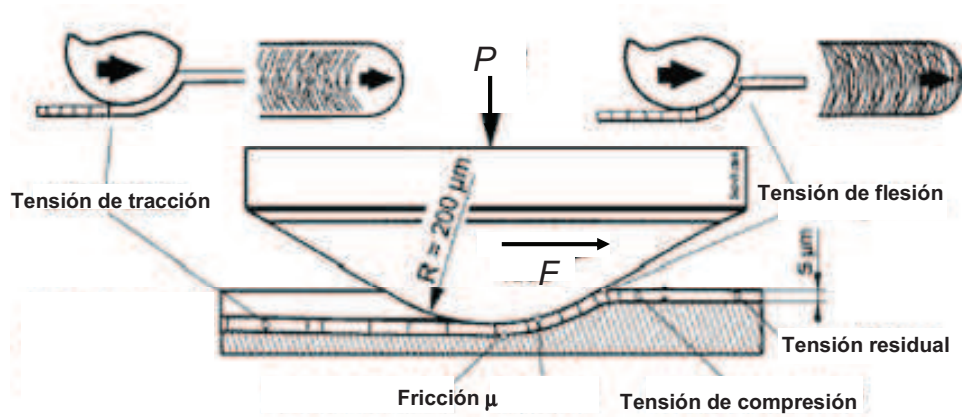
Cuando la punta esférica de diamante correspondiente al indentador se desliza con una carga creciente y normal a la superficie de un recubrimiento, la interacción entre el estado de tensiones inducido y las tensiones residuales

presentes en el recubrimiento, genera un estado de tensiones complejo responsable del patrón del daño producido en el ensayo de rayado. En general, este estado de tensiones puede ser simplificado como la suma de tres términos:

- Un primer término debido a la tensión introducida durante la indentación, generalmente elasto-plástica.
- Un segundo término correspondiente a la tensión residual propia al recubrimiento.
- Un tercer término fruto de la fricción entre el indentador y el recubrimiento.

El primer término es independiente tanto del espesor del recubrimiento, como de las propiedades elastoplásticas del recubrimiento y del sustrato. El conocimiento del complejo estado de tensiones es un requerimiento necesario para la correcta interpretación de los daños que se producen durante este tipo de ensayo. En la figura 7.11 se ilustra la complejidad de un ensayo de rayado efectuado en un recubrimiento delgado en el cual se inducen tensiones de tracción detrás del contacto, de compresión delante y tangenciales en la zona del contacto e incluso de flexión justo delante de la esfera. Todas estas tensiones explican la variedad de daños que pueden presentarse en el recubrimiento y que obedecen a mecanismos diferentes. La pérdida de cohesión del recubrimiento se refleja en la fisuración localizada sin desprendimiento de partículas, mientras que la separación del sustrato se evidencia por el desprendimiento de partículas que dejan expuesto el sustrato a la superficie libre. Cuando el

recubrimiento es frágil y grueso, ó moderadamente grueso, se puede presentar el desconche con respecto al mismo recubrimiento y posteriormente la delaminación con respecto al sustrato.



**Figura 7.11.** Representación del estado tensional debido al ensayo de rayado [45].

La diversidad de tensiones que intervienen durante el ensayo de rayado y la variedad de posibles daños que se producen demuestra claramente que este no es un ensayo de medición de adherencia pura. Este ensayo se debe entender mejor como uno del tipo tribológico de corta duración, en donde se evalúa la adhesión y la cohesión del sistema recubrimiento/sustrato sometido a un estado complejo de tensiones. Así como, estos los distintos modos de fallo que se pueden producir en un recubrimiento, más o menos delgado, la fricción y la tasa de desgaste manifestados por la superficie.

Los distintos modos de fallo que se pueden dar en los recubrimientos se pueden agrupar en dos tipos: frágiles y dúctiles. En general, el área

afectada en el substrato no cubierto como resultado de un modo de fallo tipo dúctil es más pequeña y confinada dentro del surco creado en el transcurso del ensayo de rayado. Mientras que un modo de fallo tipo frágil abarca un área de mayor tamaño, y a menudo se extiende mucho más allá de las dimensiones laterales del trac. Los modos de fallo dúctil generalmente son observados en substratos dúctiles, mientras que los modos frágiles están asociados con substratos cerámicos de elevada dureza. Sin embargo, materiales tales como el acero inoxidable pueden mostrar ambos comportamientos [46]. La carga crítica necesaria para crear estos fallos es mucho mayor en el caso de materiales dúctiles, que para materiales con modos frágiles. Estos valores de carga así como el modo de fallo manifestado por una superficie está directamente asociado con el campo de tensiones generado durante el contacto deslizante de la punta del indentador contra la superficie bajo ensayo. Ambos tipos de tensiones de tracción y de compresión inducidas en el sistema recubrimiento-substrato, durante el ensayo de rayado, son las verdaderas causantes de los distintos modos de fallo presentes en la superficie de un recubrimiento.

Dentro de los modos de fallo frágiles podemos destacar:

- ***El descascarillado*** es un fallo muy común si la adhesión de la capa es muy pobre o si el nivel de tensiones residuales en el seno del recubrimiento es muy elevado. Este modo de fallo se origina al comienzo del ensayo o en algún punto del recorrido de la punta sobre la superficie, donde una grieta se forma en la intercara recubrimiento / substrato y se propaga una gran distancia hacia los lados del surco de rayado. Esta grieta puede originarse en un gran defecto interfacial y propagarse a través del espesor total del

recubrimiento. Otra de las causas que puede dar lugar a este fallo es la presencia de elevados niveles de tensiones residuales de compresión inducidas por la cabeza del indentador. Estas tensiones provocarían el desprendimiento del recubrimiento ante la imposibilidad de acumular el aumento de la energía elástica dentro del espesor del recubrimiento.

- **El astillado** es un fallo usualmente producido en sustratos frágiles, donde la grieta originada durante el ensayo de rayado se propaga fuera del surco antes de que la punta del indentador pase sobre esta zona. Este fallo se produce como consecuencia de la delaminación iniciada a través de una grieta propagada a través del espesor del recubrimiento fuera del surco de rayado donde se produce la rotura. Dicha delaminación es fruto de las diferencias en la recuperación elástica del recubrimiento y del sustrato [47].
- **Tensión radial de tracción** es un tipo de fallo que se produce habitualmente en sustratos muy frágiles. En este caso la punta del indentador genera grietas en forma de anillo, las cuales se propagan desde la superficie del surco de rayado hacia el interior del recubrimiento hasta llegar al sustrato. Estas grietas herzianas se producen como consecuencia de la recuperación elástica.
- **Grietas por conformado** se produce cuando las tensiones de tracción generadas en el surco de rayado al paso de la punta del indentador, generaran grietas de estructura muy similar al caso anterior. Este tipo de grietas se forman perpendicularmente a la dirección de rayado con una curvatura menor que las grietas hertzianas.

Los modos de fallo dúctil muestran claras similitudes con los modos frágiles. Sin embargo, las áreas afectadas por estos fallos, así como las grietas causadas durante el ensayo de rayado son normalmente de menor cuantía que las producidas en los fallos frágiles.

Los fallos por *descascarillado* o por *pandeo* son muy similares a como tienen lugar en los modos frágiles. La diferencia estriba en que la magnitud del fallo es mucho menor y generalmente confinada dentro del surco del ensayo de rayado. En general el *descascarillado* ocurre cuando la adhesión del recubrimiento es muy pobre o en recubrimientos gruesos, donde la fuerza tangencial introduce una elevada energía elástica que es incapaz de acomodar el recubrimiento.

Al igual que ocurriese con los modos de fallo frágiles, las *grietas por conformado* y el *agrietamiento por tensiones de tracción*, introducidas durante el ensayo de rayado, son los otros dos modos de fallo más recurrentes. Las dimensiones de la zona deformada plásticamente en el surco de rayado es mucho mayor para aquellos materiales con comportamiento dúctil, ya que prácticamente la totalidad de la carga transmitida por el indentador es transferida al recubrimiento. Esta mayor ductilidad provoca el aumento del *pile-up* en la parte delantera de la punta y en los laterales de la punta del indentador durante el ensayo de rayado. Este mayor *pile-up* causa la flexión del recubrimiento y aumenta las tensiones contenidas en el recubrimiento. Las fuerzas de fricción tangenciales incrementan las tensiones de compresión en la parte delantera de la punta de indentación, las cuales son las responsables del *descascarillado* y del *pandeo* en el recubrimiento.

Tal y como se ha visto, el incremento de las tensiones causantes de los distintos modos de fallo es consecuencia del aumento de las fuerzas de fricción entre la punta y la superficie. Este aumento en la fricción, combinada con el desgaste, son el resultado de fuerzas que aumentan con el incremento de la densidad de asperezas y con el tipo de deformación a la que están sujetas, durante el contacto deslizante. Cuando dos asperezas opuestas se ponen en contacto a través de un movimiento deslizante, las fuerzas normales y tangenciales se manifiestan en la superficie. Estas fuerzas dependen de la tensión de cizalla en la intercara punta/superficie y las propiedades mecánicas de los materiales en contacto. La suma de las fuerzas puntuales que se desarrollan en las asperezas, extendida a toda el área de contacto, se corresponden con la fuerza de fricción y con la carga normal aplicada durante el ensayo de rayado. Por lo tanto, la interacción de las asperezas superficiales en el recubrimiento puestas en contacto con la punta del indentador son las que determinan la fricción y el desgaste a los que va a ser sometidos el recubrimiento. Estos dos conceptos son claves a la hora de entender la tenacidad de una superficie.

### *7.1.3.1 Fricción*

La fricción la podemos definir como la resistencia u oposición al movimiento de dos cuerpos que se encuentran en contacto, como consecuencia de las fuerzas tangenciales existente en las asperezas puestas en contacto. A pesar de que el contacto se realice a priori a través de puntos de interacción local, la fricción existente entre dos cuerpos es macroscópica. Siendo la suma resultante de estos puntos de contacto los que originan la fuerza de fricción a nivel macroscópico.

Matemáticamente la fuerza de fricción se define como:

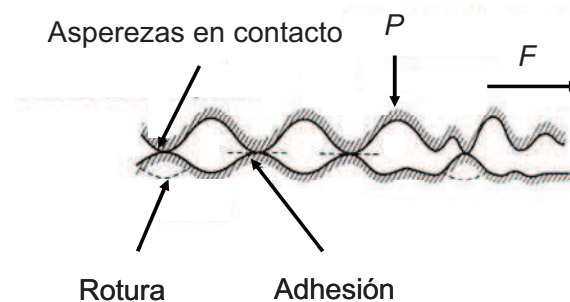
$$F = \mu \cdot P, \quad (7.4)$$

donde  $F$  es la fuerza de fricción,  $P$  es la carga normal transmitida por el indentador y  $\mu$  representa a el coeficiente de fricción. Su valor puede variar en un amplio rango de valores, desde 0.02 hasta incluso 10 o superior en el caso de metales blandos. El cociente entre estas dos fuerzas se define como el coeficiente de fricción existente entre la punta y la superficie. La razón por la cual el valor de este coeficiente permanece constante se debe a que la densidad de asperezas interaccionando es tan elevada que estadísticamente la distribución de puntos en contacto permanece constante.

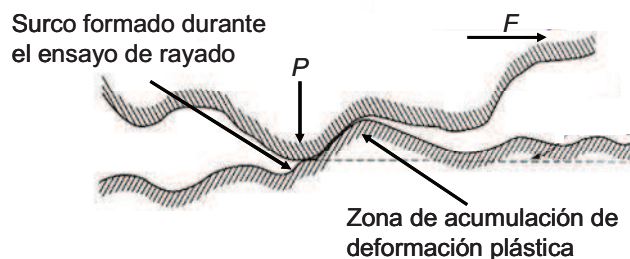
La fricción producida entre dos cuerpos deslizantes es un proceso en el que se incluyen mecanismos de disipación de energía a través del aumento en la temperatura y la fragmentación local de la superficie. Bowden y Tabor propusieron que en los puntos de contacto la temperatura experimentaba un aumento local debido a las elevadas presiones, llegando a provocar a fractura de estos puntos de unión en el movimiento relativo de ambas superficies. Al mecanismo que da lugar a este tipo de deslizamiento se le conoce como contacto adhesivo. Como consecuencia de este tipo de contacto, se generan fragmentos denominados “*drebis*” a lo largo de la intercara de unión entre ambos materiales. Estos fragmentos se convierten en partículas abrasivas, las cuales incrementan la fricción entre las superficies puestas en contacto deslizante. Bajo este mecanismo, la fuerza de fricción depende directamente de las fuerzas tangenciales de los materiales puestos en contacto a través de un movimiento deslizante (*Fig. 7.12*).



Dependiendo de la rigidez del material, otro mecanismo de fricción presente cuando dos materiales son puestos en contacto y sometidos a un movimiento de deslizamiento uno frente al otro es la deformación. Esta deformación se manifiesta en materiales dúctiles cuya tendencia es la acumular y acomodar la deformación plástica como consecuencia del contacto con un material mucho más duro. La acumulación de esta deformación puede llegar a causar la rotura o fragmentación de la superficie más dúctil, aumentando de este modo la fricción entre los dos materiales y su desgaste debido al aumento de la densidad de asperezas o partículas abrasivas y por tanto un mayor “debris” (Fig. 7.13).



**Figura 7.12.** Esquema de las áreas de contacto local (asperezas) entre dos materiales bajo movimiento deslizante y adhesión.



**Figura 7.13.** Acumulación de deformación plástica en dos materiales con rigidez muy distinta cuando son puestos en contacto y sometidos a un movimiento de deslizamiento uno con respecto al otro.

### *7.1.3.2 Desgaste*

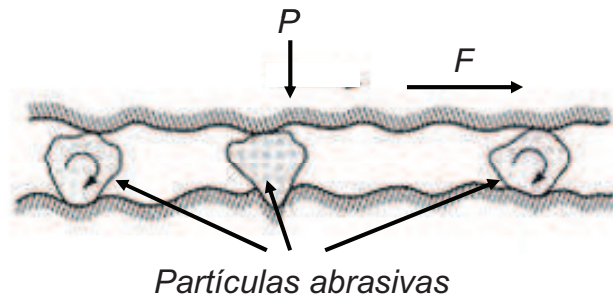
El desgaste de las superficies es un proceso que tiene lugar cuando dos superficies se ponen en contacto a través de un movimiento relativo de la superficie desgastada contra otra. Durante este movimiento, parte del material es deformado y separado de la región de contacto. Igualmente este material extraído puede ser transferido a la superficie del material antagonista al quedarse adherido a ella o romperse y generar *debris*, que puede quedar atrapado por debajo de la zona de contacto. Existen varios tipos de desgaste, de entre los cuales, podemos destacar dos:

➤ **Desgaste Adhesivo**

El desgaste adhesivo tiene lugar cuando en el área de contacto real entre dos superficies se produce la adhesión entre las asperezas, junto con el movimiento relativo de las dos superficies. La fractura de las partes adheridas puede llegar a ocurrir, desprendiéndose pequeños fragmentos, los cuales pueden quedar adheridos, transferirse a la otra superficie o desprenderse y formar partículas de *debris*.

➤ **Desgaste Abrasivo**

En cambio, el desgaste abrasivo ocurre cuando las asperezas de una superficie dura ó *debris* duro, deslizan sobre otra superficie más blanda, produciendo un elevado desgaste como consecuencia de la acumulación de la deformación plástica y la fractura de las asperezas en contacto, tal y como refleja la figura 7.14.



**Figura 7.14.** Perfil de desgaste abrasivo en el que las partículas duras horadan la superficie más blanda.

## 7.2 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE INMERSIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL RECUBRIMIENTO OBTENIDO A PARTIR DEL PROCESO DE SILICONIZACIÓN EFECTUADO EN *AlSi-12*

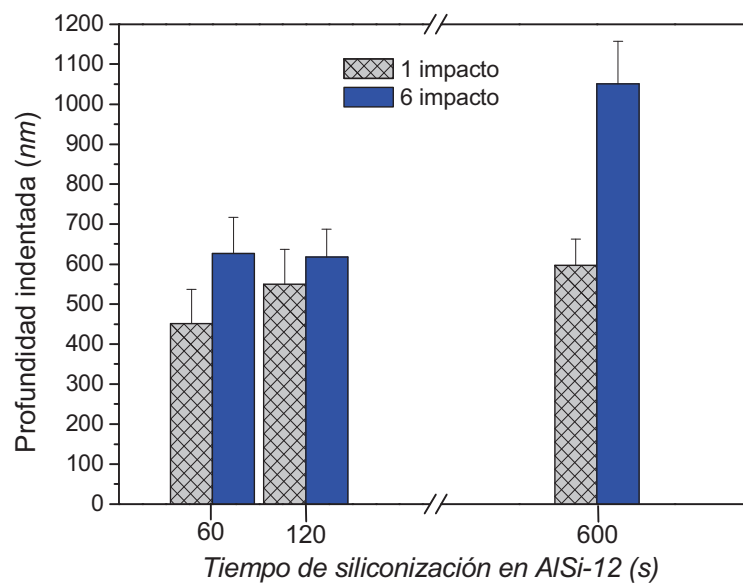
### 7.2.1 Contacto cíclico: Ensayos de impacto

#### 7.2.1.1 Medida de la resistencia al impacto

La figura 7.15 muestra como a medida que el tiempo de inmersión aumenta, la profundidad alcanzada en el primer impacto también aumenta, ya que la resistencia al impacto de estas superficies disminuye. En los siguientes impactos los incrementos en la profundidad alcanzada por la punta *Cube-Corner* van siendo cada vez menores, reflejando la mayor deformación plástica y el mayor endurecimiento introducido bajo la punta. Si comparamos cual es la variación en la profundidad alcanzada entre el primer y el sexto impacto podemos estudiar la evolución que experimenta la tasa de deformación plástica, con el incremento del tiempo de inmersión. De esta manera se visualiza muy claramente, como se modifica la rigidez. Esta variación es tanto más acusada cuanto mayor es el *IP* en las muestras como consecuencia del descenso en la magnitud de las tensiones residuales de compresión presentes. De este modo las superficies ejercen menor resistencia al avance de la punta *Cube-Corner* en cada uno de los sucesivos impactos.

Para  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  siliconizado a 60 y 120 s de inmersión, el aumento en la profundidad entre el primer y el sexto impacto es muy

pequeña en comparación con la siliconización efectuada a 600 s, donde las tensiones de compresión están completamente relajadas. Así pues, las tensiones residuales de compresión, presentes en los tiempos de inmersión cortos, ejercen una fuerza de sentido contrario al avance de la punta *Cube-Corner* hacia el interior del recubrimiento.



**Figura 7.15.** Representación de la variación de la resistencia a impacto con el incremento en el tiempo de siliconización correspondiente al recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

A partir de estos ensayos se ha podido comprobar como en los impactos iniciales se produce una penetración cuya magnitud decrece con el número de impactos como consecuencia del endurecimiento subsuperficial experimentado. Al cabo de un cierto número de impactos, generalmente inferior a 6, se observa una situación estacionaria sin cambios significativos

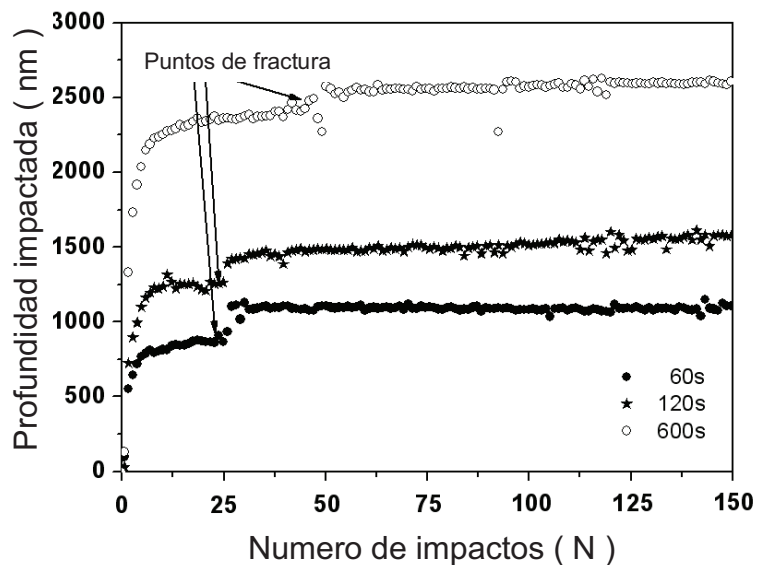
en la profundidad, lo que es compatible con la ausencia de deformación plástica en el punto de impacto y con un periodo de crecimiento de grietas estables. El posterior salto abrupto en la profundidad alcanzada por la punta se corresponde con un crecimiento inestable de la grieta que da lugar a la fractura parcial o total del recubrimiento.

### *7.2.1.2 Medida de la tenacidad a la fractura*

Solamente es posible realizar el estudio de la tenacidad a fractura de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  cuando se provoca el fallo del recubrimiento, entendiendo por fallo la generación de una grieta en el punto donde impacta la punta *Cube-Corner*. La figura 7.16 recoge la profundidad alcanzada en cada impacto en función del número de impactos para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60, 120 y 600 s de inmersión en *AlSi-12*. A medida que el tiempo de inmersión aumenta la profundidad alcanzada es mayor, lo que se relaciona con el mayor *IP* y la menor rigidez que ofrece el recubrimiento. Sin embargo, el número de impactos que es capaz de soportar el recubrimiento antes de la fractura, entendiendo por fractura el salto abrupto en la profundidad impactada, aumenta con el incremento del tiempo de inmersión.

La mayor capacidad para soportar impactos consecutivos y por tanto, de absorber energía antes de que se produzca la fractura, es también consecuencia del aumento en el *IP*. A medida que las tensiones residuales de compresión se van relajando con el aumento del tiempo de siliconización, la plasticidad de la superficie de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  se incrementa. De este modo, el recubrimiento es capaz de absorber mayor energía en los sucesivos impactos, al transformar mayor porcentaje de esta

energía transferida en deformación plástica acumulada en el recubrimiento bajo el punto de impacto.



**Figura 7.16.** Curvas correspondientes a los ensayos de impacto cíclicos efectuados en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  para los tres tiempos de inmersión realizados en *AlSi-12*.

El aumento de energía requerida para producir el fallo del recubrimiento puede ser calculado siguiendo el método propuesto por Beake y col. [48]. La energía transmitida en cada impacto se calcula multiplicando la carga,  $P$ , con la que se realizan los impactos ( $5\text{ mN}$ ) por la distancia recorrida hasta la superficie por la punta cube-corner ( $12\ \mu\text{m}$ ). La energía total ( $\epsilon$ ), acumulada por el recubrimiento, se calcula multiplicando la energía transmitida en cada impacto por el número de impactos ( $N$ ) antes de que la fractura tenga lugar. Esta energía es consumida en la generación

de la nueva superficie, correspondiente a la geometría *Cube-Corner*, en ampliarla en cada impacto realizado, en introducir deformación bajo el punto de contacto y en el rozamiento entre la superficie y la punta. Si se divide esta energía absorbida,  $\varepsilon$ , entre el área proyectada,  $A_p$ , se obtiene el término  $G$ , el cual posee unidades de  $J/m^2$ . Estas unidades son equivalentes a  $Pa \cdot m$ , las cuales se corresponden con unidades de tenacidad. En la tabla 7.1 se recoge el número de impactos antes de la fractura,  $N$ , la profundidad a la cual ocurre la fractura,  $h_C$ , la energía total acumulada,  $\varepsilon$ , el área proyectada correspondiente a un indentador *Cube-Corner*,  $A_p$ , y el valor de tenacidad,  $G$ . A medida que el tiempo de inmersión se incrementa el valor de  $G$  disminuye, es decir, la cantidad de energía por unidad de área capaz de absorber el recubrimiento es menor. Este hecho muestra como el recubrimiento con el menor tiempo de inmersión, y por tanto con el mayor nivel de tensiones residuales de compresión, proporciona el mayor valor de tenacidad.

Una vez producida la fractura del recubrimiento se puede realizar el cálculo de la tenacidad a fractura y su variación en función del tiempo de siliconización. La longitud de grieta central,  $l_C$ , cuyo punto de nucleación se encuentra en el vértice de la punta *Cube-Corner* (Fig. 7.10), se corresponde con el incremento en la profundidad alcanzada en el salto abrupto. Sin embargo, esta longitud ( $l_C$ ) no se corresponde con la dimensiones de las grietas realizadas en los ensayos de indentación con puntas *Vickers*, tal y como Anstis y col. las definieron [1].



<i>T. de inmersión</i> (s)	<i>N</i>	<i>h<sub>C</sub></i> (nm)	<i>ε</i> (μJ)	<i>A<sub>p</sub></i> (μm <sup>2</sup> )	<i>G</i> (MPa·m)	<i>H<sub>C</sub></i> (GPa)
60	30 ± 4	957.5 ± 59.8	1.80 ± 0.24	2.38 ± 0.30	0.76	2.10 ± 0.26
120	31 ± 7	1557.2 ± 189.6	1.86 ± 0.42	6.30 ± 1.53	0.30	0.79 ± 0.19
600	55 ± 13	1919.2 ± 168.7	3.30 ± 0.78	9.57 ± 1.68	0.34	0.52 ± 0.09

**Tabla 7.1.** Número de impactos (*N*), profundidad impactada (*h<sub>C</sub>*), área proyectada (*A<sub>p</sub>*), valor de tenacidad (*G*) y dureza (*H<sub>C</sub>*) justo antes de que se produzca el fallo del recubrimiento en función del tiempo de inmersión en *AISI-12*.

La longitud de grieta total que debemos introducir en la *Ec. 7.1* no es por tanto  $l_C$ , sino el valor correspondiente a la profundidad alcanzada inmediatamente después del salto abrupto, es decir la profundidad impactada final recogida en los ensayos de impacto cíclicos multiplicada por la tangente del semiángulo apical correspondiente a una punta *Cube-Corner*. Esta profundidad final,  $h_f$ , se corresponde con la suma de las longitudes  $h_C$  y  $l_C$ . Multiplicando  $h_f$  con el valor del semiángulo  $\theta$  (42,28) correspondiente al de un cono para el cual el valor de  $A_p$  es equivalente al de la punta con geometría piramidal *Cube-Corner*, se obtiene la longitud,  $c$ , correspondiente a las dimensiones de la grieta causada en los sucesivos impactos. El otro parámetro necesario para poder abordar este cálculo es el valor de la dureza,  $H_C$ , la cual se puede definir como:

$$H_C = \frac{P}{A_p} \quad (7.5)$$

donde  $P$  representa la carga empleada en los impactos ( $5 \text{ mN}$ ) y  $A_p$  se corresponde con el área proyecta de la punta *Cube-Corner*, la cual la podemos definir como:

$$A_p = 2.598 \cdot h_C^2 \quad (7.6)$$

siendo  $h_C$  la profundidad a la cual se produce la rotura. La variación de  $A_p$  y  $H_C$  con el incremento del tiempo de siliconización se recoge en la tabla 7.1. Este descenso en la dureza es la responsable del descenso en la resistencia a impacto, tal y como se vio anteriormente en la figura 7.10.

La presencia de las tensiones residuales y su descenso con el incremento en el tiempo de siliconización condicionan la respuesta elasto-plástica del recubrimiento durante los impactos. Por lo tanto, para el cálculo de la tenacidad a fractura hay que tener en cuenta la presencia de las tensiones residuales de compresión y para ello se ha usado la Ec. 7.3, la cual no es más que la ecuación propuesta por Astins en la que se tiene en cuenta el efecto de las tensiones residuales de compresión sobre la longitud de la grieta  $c$ . Los valores de tensiones residuales empleados para este cálculo han sido los obtenidos para las mediciones realizadas a 570 nm de profundidad. Como se vio con anterioridad, la magnitud de estas tensiones es ligeramente mayor cuanto más cerca de la intercara recubrimiento/sustrato sean efectuadas las medidas de microindentación. Dado, que la fractura del recubrimiento ocurre siempre a profundidades superiores a 1  $\mu\text{m}$  y que los valores de tensión de compresión disponibles son para 570 nm de profundidad, las medidas de tenacidad a fractura obtenidas para el recubrimiento  $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  se encuentra subestimadas. Por otro lado, el valor de la constante  $\alpha$  es dependiente de la geometría del indentador y del coeficiente de Poisson, coeficiente que sin duda es afectado por la presencia de tensiones residuales de compresión, pero que sin embargo desconocemos. Así pues, el valor empleado para el cálculo de la tenacidad a fractura ha sido el de 0.004 [49]. Debido a estas aproximaciones, los valores obtenidos para la tenacidad a fractura han de ser considerados como valores umbrales.

Así pues, el término de tenacidad a fractura total,  $K_C$ , se corresponde con la suma de los términos  $K_a$  y  $\psi\sigma^{1/2}$ . Dado que cada impacto realizado sobre las superficies de  $\text{Al}_{12}(\text{Fe},\text{Cr})_3\text{Si}_2$  es semejante a una indentación, la suma anterior ha de realizarse para cada impacto realizado en la superficie

antes de producirse la fractura, es decir, hay que multiplicar por  $N$ . De este modo se obtienen los valores de  $K_C$  para las muestras de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . En la tabla 7.2 se recogen; la variación de las longitudes  $l_C$  y  $c$  con respecto al incremento en el tiempo de siliconización; la variación del termino de tenacidad definido por Astins,  $Ka$ ; el termino dependiente de las tensiones residuales de compresión,  $\sigma_r$ ; y el de la tenacidad a fractura total,  $K_C$ . Si se observan los valores de tenacidad se puede comprobar como las tensiones residuales de compresión, que disminuyen con el aumento del tiempo de inmersión, se oponen al crecimiento y la propagación de grietas hacia el interior del recubrimiento. Haciendo que el contacto entre la punta y la superficie sea más elástico, ya que el límite elástico,  $\sigma_y$ , que ha de superarse para provocar la deformación plástica es mayor, cuanto mayor es la magnitud de las tensiones de compresión,  $\sigma_r$ , presentes en  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

El valor de  $K_C$  obtenido en el recubrimiento para 60 s de inmersión ( $25.79 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) es semejante a los valores de tenacidad a fractura manifestada por materiales metálicos, tales como aleaciones de aluminio 7075-T651 cuyo valor es de  $24 \text{ MPa}\sqrt{m}$  o el de aleaciones de magnesio AZ31B cuyo valor es de  $28 \text{ MPa}\sqrt{m}$ . Sin embargo, la magnitud de  $K_C$  se reduce drásticamente cuando las tensiones residuales de compresión se encuentran completamente relajadas a 600 s de inmersión, obteniéndose un valor de  $7.42 \text{ MPa}\sqrt{m}$  semejante al manifestado por cerámicas tenaces tales como la Zirconia con un 3 % en  $Y_2O_3$  cuyo  $K_C$  se encuentra entre 7 y 12  $\text{MPa}\sqrt{m}$ .

T. de inmersión (s)	$l_C$ (nm)	$c$ (nm)	$K_a$ (MPa)	$\psi\sigma_c^{1/2}$ (MPa)	$K_C$ (MPa $\sqrt{m}$ )
<b>60</b>	170.99 ± 48.18	1026.12	4.86	20.93	25.79
<b>120</b>	161.21 ± 48.81	1562.54	4.37	10.23	14.60
<b>600</b>	113.41 ± 32.13	1848.24	7.42	0	7.42

**Tabla 7.2.** Variación en la longitud de grieta central ( $l_C$ ), longitud de grieta ( $c$ ), término correspondiente a la tenacidad según Astins ( $K_a$ ) y al de las tensiones residuales de compresión ( $\psi\sigma_c^{1/2}$ ) y el de tenacidad a fractura total ( $K_C$ ) para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en función del tiempo de inmersión en **AISI-12**.

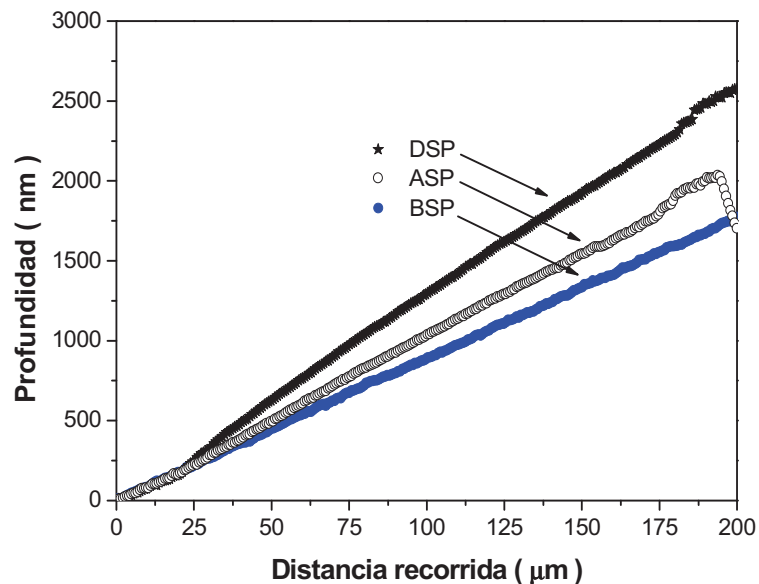
## 7.2.2 Contacto deslizante: Ensayos de rayado

### 7.2.2.1 Medida de la resistencia al desgaste

La adquisición de datos correspondientes al perfil de rayado requiere de tres pasadas de la punta del indentador sobre la superficie del recubrimiento intermetálico, obteniéndose de este modo tres perfiles superficiales. El primero de estos perfiles tiene por objeto escanear la superficie sin aplicar ningún tipo de carga sobre la superficie bajo estudio. A esta primera pasada la designaremos como *BSP* (*before surface profile*). En cambio durante la segunda de estas tres pasadas es cuando verdaderamente se realiza el ensayo de rayado, ya que el indentador transfiere carga a la superficie del recubrimiento en su movimiento deslizante sobre la superficie. Designaremos a este perfil como *DSP* (*during surface profile*). Y por último, la tercera pasada tiene por objeto medir el perfil en profundidades del surco resultante en el ensayo de rayado. Esta última pasada será designada como *ASP* (*after surface profile*). La diferencia en profundidades entre *DSP* y *ASP* engloba la deformación elástica y plástica, así como la recuperación elástica que experimenta la superficie debida a la presencia de las tensiones residuales de compresión. La figura 7.17 muestra los perfiles típicos correspondientes a un ensayo de rayado para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60 s de siliconización en **AISI-12**.

A medida que aumenta el tiempo de inmersión, las tensiones residuales son relajadas y el índice de plasticidad aumenta (Tabla 6.5), por lo que el volumen del surco de rayado aumenta. En este tipo de ensayo las modificaciones en el volumen deformado se manifiestan en las variaciones

en la distancia vertical entre *DSP* y *ASP*. Cuando el tiempo de inmersión aumenta, la distancia vertical entre *DSP-ASP* también se incrementa, indicando que el volumen removido durante el ensayo de rayado es mayor, probablemente porque las fuerzas debidas a la presencia de las tensiones de compresión son también menores cuantos mayores son los tiempos de inmersión. Así pues, la variación en la distancia vertical entre *DSP-ASP* es una forma cualitativa de comparar la mayor o menor resistencia a desgaste, manifestado por la superficies correspondientes al recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .



**Figura 7.17.** Ensayo de rayado realizado en la superficie de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60 s de siliconización en *AISI -12*.

En la tabla 7.3 se recogen las diferencias entre *DSP* y *ASP* para los tres tiempos de inmersión investigados, mostrando como a medida que el tiempo de inmersión crece, la diferencia entre *DSP-ASP* aumenta. De forma equivalente, el volumen deformado a lo largo del surco de rayado aumenta como consecuencia de la menor resistencia a desgaste.

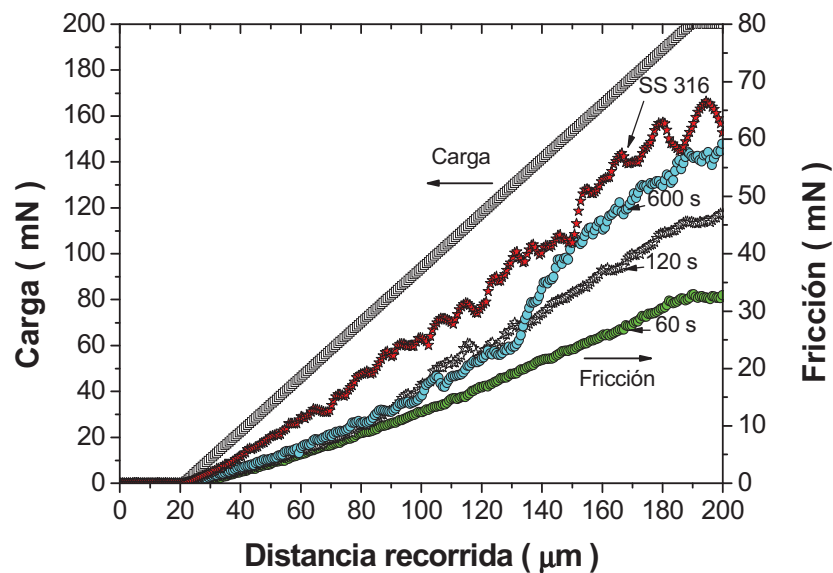
<i>T. de inmersión</i> (s)	<i>DSP-ASP</i> (nm)	<i>L<sub>c1</sub></i> (mN)	<i>L<sub>c2</sub></i> (mN)	<i>Coefficiente</i> $\mu$
60	498.25 ± 5.31	101.82 ± 6.90	150.89 ± 5.67	0.134 ± 0.001
120	557.02 ± 2.74	69.81 ± 2.44	81.98 ± 1.63	0.149 ± 0.002
600	819.66 ± 20.27	59.10 ± 0.92	59.10 ± 0.92	0.159 ± 0.004
<b>SS 316 LVM</b>				
				0.264 ± 0.003

**Tabla 7.3.** Variaciones en la distancia vertical entre DSP y ASP, coeficiente de fricción aparente,  $\mu$ , y cargas críticas ( $L_c$ ) en función del tiempo de inmersión. Los valores de  $L_c$  se han asociado a la nucleación de grietas y un fallo abrupto en el recubrimiento.



### 7.2.2.2 Medida del coeficiente de fricción

En un ensayo de rayado ordinario se registra el incremento de la carga normal aplicada y la fuerza de fricción con respecto a la distancia recorrida en el ensayo de rayado (*Fig. 7.18*). Sin embargo, la variación de la fuerza de fricción es quizás el parámetro que mayor información aporta al entendimiento del carácter elástico o plástico superficial del recubrimiento, así como de su variación con el incremento del tiempo de inmersión.



**Figura 7.18.** Variación en la carga normal aplicada y en la fuerza fricción con respecto a la distancia recorrida y con respecto al incremento del tiempo de inmersión (60, 120 y 600 s).

Conocidas las variaciones en la carga normal aplicada y en la fuerza de fricción, el coeficiente de fricción aparente ( $\mu$ ) registrado durante el ensayo de rayado puede ser definido a través de una sencilla relación lineal:

$$F_R = \mu \cdot F , \quad (7.7)$$

donde  $F_R$  representa a la fuerza de fricción registrada y  $F$  a la carga normal aplicada durante el ensayo de rayado. Los valores correspondientes al coeficiente de fricción aparente, para *SS 316 LVM* y para  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ , se encuentran recogidos en la tabla 7.3. Tal y como cabía esperar, el coeficiente aparente de fricción correspondiente al recubrimiento intermetálico crece a medida que el tiempo de inmersión aumenta, poniendo de manifiesto cambios en el grado de deformación plástica superficial, tal y como evidenciaban las variaciones en el *IP*. No obstante, con independencia del tiempo de inmersión, el coeficiente de fricción para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  es menor que el valor medido para el *SS 316 LVM*. Esto pone de manifiesto una menor rugosidad en el punto de contacto de la punta del indentador con la superficie en el caso del recubrimiento. Así pues, el menor coeficiente de fricción medido en el recubrimiento, asociado a un contacto más elástico entre la punta y la superficie, implica una tasa de desgaste superficial mucho menor que para el *SS 316 LVM*.

### *7.2.2.3 Análisis del modo de fallo superficial*

La pérdida de integridad mecánica en el recubrimiento durante el ensayo de rayado se pone de manifiesto a través de un amplio abanico de modos de fallos que están directamente relacionados con el grado de deformación plástica capaz de soportar el recubrimiento, más que con fallos en la adherencia al substrato [50,51]. Para recubrimientos duros generados sobre substratos blandos (como es el sistema investigado), el recubrimiento puede deformar plásticamente o agrietarse, dependiendo de si las diferencias

---

entre su dureza y módulo con los valores del sustrato son elevadas. Por lo tanto, además de evaluar la adherencia del recubrimiento, los ensayos de rayado también permiten extraer información cualitativa de la tenacidad de estas superficies. En la configuración normal durante un ensayo de rayado, la punta del indentador desliza sobre la superficie del recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  a la par que se incrementa la carga normal. Se define el valor de carga crítica,  $L_C$ , como aquel en el cual ocurre un fallo abrupto en el recubrimiento, entendiendo como fallo abrupto un salto evidente en la derivada de la curva fricción *versus* desplazamiento. El valor de  $L_{C1}$ , representa la carga en la que da comienzo la nucleación de una grieta y  $L_{C2}$  se corresponde con la carga a la cual ocurre un fallo abrupto en la superficie de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ .

La tabla 7.3 recoge los valores correspondientes a las cargas críticas  $L_{C1}$  y  $L_{C2}$  extraídos de la derivada de la curva de fricción *versus* desplazamiento, tanto para el sustrato como para el recubrimiento. Cuando aumenta el tiempo de siliconización, el nivel de carga necesario para iniciar la nucleación de una grieta ( $L_{C1}$ ) o causar algún tipo de fallo abrupto ( $L_{C2}$ ) disminuye, reflejando de este modo un descenso en la tenacidad a fractura del recubrimiento. Por ejemplo, el valor de  $L_{C1}$  correspondiente al recubrimiento obtenido tras 60 s de inmersión en **AISI-12** es más del doble que para el recubrimiento obtenido tras 600 s de inmersión. De manera similar ocurre con el valor de  $L_{C2}$ , sin embargo su descenso es mucho más significativo, poniendo de relieve el fallo superficial del recubrimiento para valores de carga relativamente pequeños. Este comportamiento está asociado con la relajación de las tensiones de compresión en el recubrimiento a medida que aumenta el tiempo de siliconización. Puede afirmarse que dichas tensiones influyen de una forma importante en la

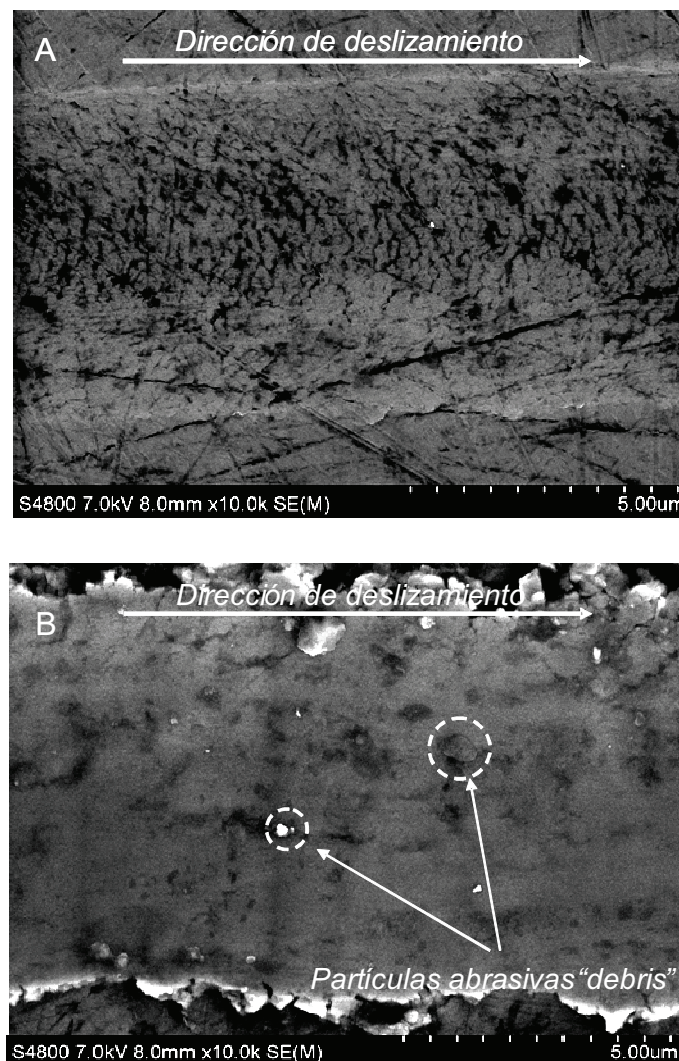
dureza y en el índice de plasticidad, que a su vez condicionan el menor o mayor desgaste. Así pues, la presencia de las tensiones residuales de compresión aumenta el nivel de carga necesario para provocar un defecto. Este aumento de la tenacidad a fractura es sin duda determinante a la hora de considerar la integridad mecánica del recubrimiento intermetálico en servicio.

En la figura 7.19 se muestra una sección del surco de rayado realizado en las superficies de  $Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60 y 600 s de inmersión en *AlSi-12*. En estas imágenes se puede ver con claridad como a medida que se incrementa el tiempo de inmersión el modo de fallo cambia.

Para el recubrimiento obtenido con el menor tiempo de inmersión (60 s), donde la magnitud de las tensiones de compresión son las más elevadas, la superficie del surco de rayado muestra una topografía de grietas similar a la observada durante las operaciones de conformado. En este tipo de fallo la morfología de las grietas se encuentra contenida dentro de las dimensiones del surco de rayado, siguiendo trayectorias semicirculares perpendiculares a la dirección de desplazamiento del indentador. Este tipo de agrietamiento tiene lugar cuando el recubrimiento permanece firmemente adherido al sustrato y la superficie del recubrimiento experimenta principalmente una deformación elástica como resultado de los momentos de tracción y de flexión dentro del recubrimiento, ya que el recubrimiento es empujado hacia abajo por el indentador.

Por el contrario, en el caso del recubrimiento con mayor tiempo de inmersión (600 s), *Fig 7.19 B*, el volumen deformado plásticamente en el interior del surco es mucho mayor. Este mayor volumen deformado se corresponde con el mayor valor del *IP*, como consecuencia de la relajación

de las tensiones de compresión. Este mayor índice de plasticidad superficial provoca que material de los laterales del surco sean arrancado y termine en el fondo del surco arrastrado por la punta del indentador. En consecuencia, el coeficiente aparente de fricción entre la punta y la superficie aumentan lo que contribuye a un aumento del desgaste y la erosión superficial.



**Figura 7.19.** Imágenes de electrones secundarios de los surcos de rayado realizados en la superficie del recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  obtenido tras 60 (a) y 600 s (b) de siliconización en *AlSi-12*.

## 7.3 INFLUENCIA DE LOS PRECALENTAMIENTOS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS PROCESOS DE SILICONIZACIÓN EFECTUADOS EN *AlSi-25*

### 7.3.1 Contacto cíclico: Ensayos de impacto

El contacto cíclico que se establece en los ensayos de impacto, entre la punta *Cube-Corner* y la superficies, permite estudiar la rigidez en el contacto y establecer por tanto, la mayor o menor resistencia al impacto de dichas superficies bajo estudio. Al someter a impactos cíclicos distintas superficies con la misma carga se puede establecer cual de ellas presenta mayor rigidez y por tanto mayor resistencia al impacto, registrando para ello la profundidad alcanzada en el primer impacto. La superficie de menor rigidez será aquella que presente la mayor profundidad impactada, bajo mismas condiciones de carga.

#### 7.3.1.1 Medida de la resistencia al impacto

La mayor rigidez manifestada por el recubrimiento *AlSi-12A* es consecuencia del menor índice de plasticidad (*IP*) Cuanto menor es el *IP*, mayor es el contacto elástico entre la punta *Cube-Corner* y el recubrimiento. Dado que el módulo de *Young* no cambia para las muestras correspondientes a la serie *AlSi-12*, el aumento del *IP* está reflejando el descenso en el límite elástico con el incremento del tiempo de inmersión, es decir, con la relajación de las tensiones residuales. Así pues, la energía transferida en el primer impacto es empleada en superar el límite elástico y deformar

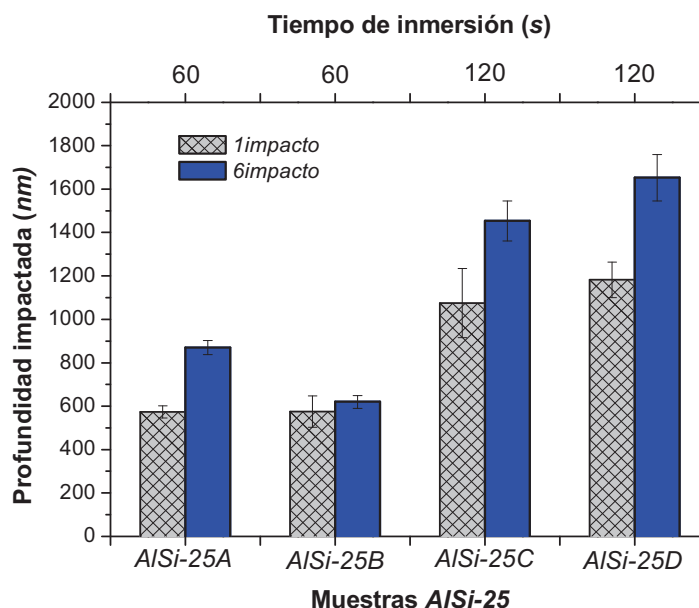
---

plásticamente. Sin embargo, cuanto menor es este  $IP$  mayor es la cantidad de energía consumida durante la deformación elástica, dando como resultado menor deformación plástica y por tanto, menor profundidad alcanzada en el primer impacto sobre el recubrimiento *AlSi-12A* en comparación con el que tiene lugar sobre el recubrimiento *AlSi-12B*.

Por otra parte, los tratamientos de precalentamiento previos a la siliconización del acero, realizados en las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D* tienen dos claras consecuencias. La primera es que atenúan la magnitud de las tensiones residuales de compresión y la segunda, y quizás más importante, es la que provocan la precipitación de la fase  $(Si,Al)_2Cr$  en el seno de la matriz de  $Al_3FeSi_2$ . La combinación de ambas consecuencias hace que los valores de  $IP$  obtenidos para los recubrimientos *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* sean mucho más elevados ( $\sim 0.9$ ) que los obtenidos en el baño *AlSi-12* ( $\sim 0.6$ ) (tabla 7.2), evidenciando un comportamiento mucho más plástico. Indicando en definitiva, que los valores del límite elástico son menores para los recubrimientos *AlSi-25A*, *25B*, *25C* y *25D* que para las muestras pertenecientes a la serie *AlSi-12* si las comparamos a igualdad de tiempos de inmersión, tal y como se recoge en la tabla 7.4.

La figura 7.20 recoge la evolución de la profundidad alcanzada entre el primer y el sexto impacto realizados en las muestras de la serie *AlSi-25*. En la figura se observan notables diferencias dependiendo de si la siliconización ha sido realizada durante 60 o 120 s, o de si han sido realizados precalentamientos previos a la inmersión. En primer lugar, si se comparan las muestras *AlSi-25A* y *AlSi-25B*, las cuales han sido sumergidas durante 60 s, se observa claramente como la acumulación de deformación plástica en los seis primeros impactos es mucho mayor en el recubrimiento

*AlSi-25A*. Esta menor deformación plástica en el recubrimiento *AlSi-25B* pone de manifiesto que los precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$  aportan no solo mayor dureza al recubrimiento si no también mayor rigidez.



**Figura 7.20.** Representación de la variación de la resistencia a impacto, junto con la variación en la rigidez manifestada entre el primer y el sexto impacto para las cuatro muestras correspondientes a la serie *AlSi-25*.

En segundo lugar, si se comparan el incremento de deformación entre el primer y sexto impacto en las muestras siliconizadas con precalentamiento (*AlSi-25B*, *-25C*, *-25D*) se puede establecer que a igual temperatura en el tratamiento térmico realizado, 660 °C para las muestras *AlSi-25B* y *25C*, cuanto mayor es el tiempo de inmersión, 60 s para *AlSi-25B* y 120 s para *AlSi-25C*, mayor es la tasa de deformación y por tanto menor es la rigidez manifestada. Esto mismo sucede si a igual tiempo de inmersión, 120 s, se varía la temperatura del tratamiento térmico, 660 °C en

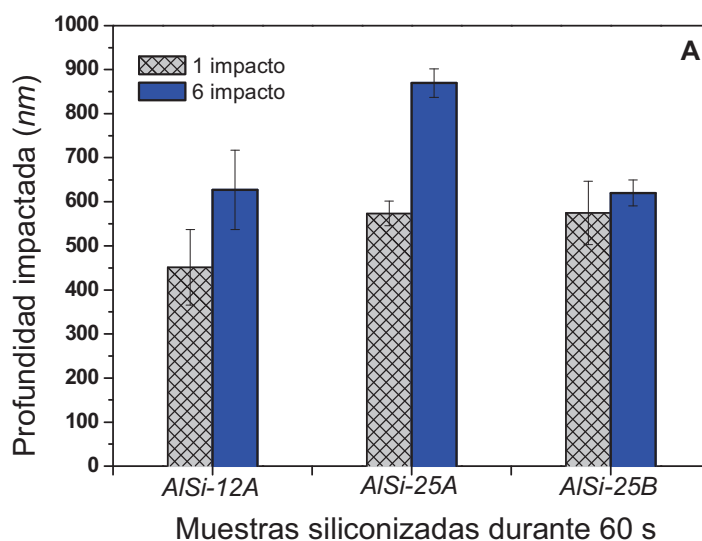


el caso de *AlSi-25C* y 720 °C en el de *AlSi-25D*. Cuanto mayor es la temperatura, mayores son las profundidades alcanzadas en el primer y el sexto impacto y por tanto mayor es la tasa de deformación, reflejando la menor rigidez de *AlSi-25D* frente a la de *AlSi-25C* y este a su vez menor que para *AlSi-25B*.

De acuerdo a la definición de resistencia superficial al impacto establecida en el capítulo anterior. La muestra que ofrece mayor resistencia es aquella que absorbe la energía transmitida durante el impacto en el menor volumen deformado o lo que es lo mismo, que la punta *Cube-Corner* alcance la menor profundidad en el interior del recubrimiento en el primer impacto. Por lo tanto, la variación en la resistencia al impacto experimentado por las muestras *AlSi-25B*, *25C*, y *25D* pone de manifiesto que cuanto mayor es la temperatura en el tratamiento térmico y mayor el tiempo de inmersión, menor es la resistencia superficial al impacto como consecuencia de la menor magnitud de las tensiones residuales en el seno del recubrimiento. Esta afirmación se entiende con mayor claridad si comparamos las muestras de la serie *AlSi-25* con las de *AlSi-12*, para los mismos tiempos de inmersión.

La figura 7.21 A recoge la profundidad alcanzada por la punta *Cube-Corner* para el primer y el sexto impacto realizados en las muestras *AlSi-12A*, *AlSi-25A* y *AlSi-25B*, la cuales han sido siliconizadas durante 60 s. En la muestra *AlSi-12A* sabemos que la magnitud de las tensiones residuales de compresión ronda los 545 MPa y que  $H_0$  es 6.20 GPa. La combinación de esta elevada dureza junto con la presencia de las tensiones residuales confiere a esta superficie la mayor resistencia al impacto de la serie *AlSi-12*. Dicha resistencia es muy semejante a la que presentan las muestras *AlSi-25A*

y *AlSi-25B*, cuyos valores de dureza  $H_0$  son respectivamente: 5.92 y 6.40 *GPa*. Sin embargo, la menor magnitud de las tensiones residuales de compresión desarrolladas en los recubrimientos obtenidos en el baño *AlSi-25* son compensadas con la presencia de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$ .



**Figura 7.21.** Comparación de la resistencia a impacto y la variación en la rigidez entre el primer y el sexto impacto, manifestados en función de los tiempos de inmersión: A) 60 s y B) 120 s, para las distintas muestras siliconizadas pertenecientes a la serie *AlSi-12* y *AlSi-25*.

La resistencia al impacto superficial manifestados por estas superficies son prácticamente idénticos entre sí, aunque algo menores que la manifestada por la muestra *AlSi-12A*. En cambio, si realizamos esta misma comparación para las muestras *AlSi-12B*, *AlSi-25C* y *AlSi-25D* sometidas a siliconizaciones durante 120 s, figura 7.21 B, se puede deducir como los tratamientos térmicos realizados a 660 y 720 °C introducen tensiones residuales en los recubrimientos *AlSi-25B*, *25C*, y *25D* de mucha menor

---

cuantía. Este hecho se manifiesta en valores de  $H_0$  en los recubrimientos AlSi-25C y 25D mas bajos (4.26 y 2.65 GPa) que los del recubrimiento AlSi-12B (5.14 GPa). En la figura 8.7B se ve de forma muy clara como las muestras correspondientes a la serie **AlSi-25** poseen una menor resistencia al impacto superficial que la mostrada por AlSi-12B y que esta es aun menor cuanto mayor es la temperatura del tratamiento térmico de precalentamiento realizado antes de la inmersión.

El número de impactos que es capaz de soportar las muestras de la serie **AlSi-25** aumentan en el mismo sentido en el que lo hacen el tiempo de inmersión y las temperaturas de precalentamiento. La energía acumulada en los sucesivos impactos,  $N$ , hasta el momento en el que se produce el fallo del recubrimiento se recoge en la tabla 7.4. Dado que la energía acumulada,  $\varepsilon$ , en el recubrimiento es directamente proporcional al número de impactos, esta aumenta a medida que  $N$  crece, desde los 2.70  $\mu J$ , en AlSi-25B, hasta los 3.78  $\mu J$  medidos en AlSi-25D.

A priori, se podría pensar que cuanto mayor es la energía absorbida en los sucesivos impactos más tenaz sería la superficie. Sin embargo, el concepto clásico de tenacidad implica una energía por unidad de superficie y dado que el  $IP$  aumenta con el tiempo de inmersión y con la temperatura de precalentamiento, la superficie del área proyectada correspondiente a la punta *Cube-Corner* también aumenta en los sucesivos impactos realizados. Así pues, en términos de tenacidad,  $G$ , representado a través del cociente  $\varepsilon/A_p$ , se puede comprobar como a pesar de que la energía absorbida en AlSi-25B < AlSi-25C < AlSi-25D, los valores de tenacidad manifestados por las muestras de la serie **AlSi-25** son en sentido inverso, siendo la tenacidad de AlSi-25B > AlSi-25C > AlSi-25D.

<b>Muestra</b>	<b><math>N</math></b>	<b><math>h_c</math> (mm)</b>	<b><math>\varepsilon</math> (m.J)</b>	<b><math>A_p</math> (<math>\mu\text{m}^2</math>)</b>	<b><math>G</math> (N·m)</b>
<b>AISI-25A</b>	56 ± 11	1080.1 ± 25.5	3.36 ± 0.66	3.03 ± 0.14	1.11 ± 0.22
<b>AISI-25B</b>	45 ± 5	893.8 ± 47.5	2.70 ± 0.30	2.08 ± 0.22	1.30 ± 0.20
<b>AISI-25C</b>	58 ± 6	1753.9 ± 149.0	3.48 ± 0.36	7.99 ± 1.36	0.44 ± 0.09
<b>AISI-25D</b>	63 ± 9	2181.0 ± 20.1	3.78 ± 0.54	12.36 ± 0.23	0.30 ± 0.04

**Tabla 7.4.** Número de impactos ( $N$ ), profundidad impactada ( $h_c$ ), área proyectada ( $A_p$ ), energía acumulada ( $\varepsilon$ ) y valor de tenacidad ( $G$ ) justo antes de que se produzca el fallo en los recubrimientos correspondientes a las muestras de la serie **AISI-25**.

---

### 7.3.1.2 Medida de la tenacidad a la fractura

Los valores de tenacidad a fractura obtenidos para el recubrimiento *AlSi-12* pusieron de relieve como la presencia de tensiones residuales de compresión dificulta la propagación de la grieta central inducida a través de ensayos de impacto cíclicos. Sin duda, la presencia de los precipitados tipo  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  en *AlSi-25A* y de  $(Si,Al)_2Cr$  en *AlSi-25B*, *25C* y *25D* dificultarán también el crecimiento de la grieta inducida a través de los sucesivos impactos.

Al igual que ocurriese con el recubrimiento *AlSi-12*, el primer impacto realizado en la superficie actúa de manera semejante al de una entalla, concentrando la deformación plástica y la tensión transmitida en los sucesivos impactos en el vértice de la entalla. La fractura del recubrimiento se produce cuando este es incapaz de acumular más deformación plástica y la energía transmitida en los impactos hacen que alguna microfisura alcance un valor crítico, liberándose la energía acumulada en la propagación de la grieta central inducida en los impactos. La longitud  $l_C$  se corresponde con las dimensiones de los saltos abruptos registrados en el recubrimiento. En la tabla 7.5 se recogen los valores de esta longitud,  $l_C$ , así como los valores correspondientes a la longitud de la grieta,  $c$ , la cual se corresponde con la profundidad que alcanza en el impacto siguiente a la fractura multiplicada por la tangente  $42.28^\circ$ , tal y como se hiciese en las superficies de las series *AlSi-12*. Igualmente en esta tabla se recogen los valores del módulo de Young y los valores de dureza,  $H_C$ , obtenidos para la punta *Cube-Corner* y para la profundidad de rotura,  $h_C$ , en las muestras de ambos recubrimientos intermetálicos.

La presencia de precipitados en los recubrimientos generados en el baño *AlSi-25* dificulta la propagación de la grieta inducida a través de los impactos cíclicos. Cuanto mayor sea el tamaño de los precipitados, mayor será la energía en forma de impactos acumulada,  $\epsilon$ , que se ha de transmitir para conseguir la propagación de la grieta,  $c$ , tal y como se recoge en la tabla 7.5. Los precipitados  $(Si,Al)_2Cr$  presentes en *AlSi-25B*, *AlSi-25C* y *AlSi-25D*, aumentan de tamaño a medida que el tiempo de inmersión pasa de 60 a 120 s y la tasa de enfriamiento disminuye. Así pues, cuanto mayor es la tasa de enfriamiento y por tanto, mayor sea la fracción en volumen de estos precipitados, menor es la longitud de la grieta  $c$ , al igual que ocurriese para con las muestras de la serie *AlSi-12*, donde esta longitud es tanto menor cuanto mayores son las tensiones de compresión presentes en el recubrimiento. El otro parámetro necesario para realizar el cálculo de la tenacidad a fractura en estos recubrimientos son los valores de dureza  $H_C$ . Estos valores se recogen también en la tabla 4 para las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*. Del análisis de esta tabla se desprende que la dureza del recubrimiento disminuye en sentido contrario en el que aumenta la profundidad alcanzada por el indentador en el recubrimiento. La razón por la que la punta penetra más en el interior del recubrimiento se haya en el menor contacto elástico entre la punta y el recubrimiento, es decir, en el aumento del índice de plasticidad,  $IP$ .

Una vez medidos los valores del módulo de Young,  $E$ , y la longitud de grieta  $c$ , y calculados los valores de dureza  $H_C$  para las muestras correspondientes a la serie *AlSi-25* es posible estimar los valores de tenacidad a fractura a través de la ecuación propuesta por Anstis y col [52]. A diferencia de los valores de tenacidad a fractura obtenidos para el recubrimiento intermetálico *AlSi-12*, donde eran conocidas las magnitudes

de las tensiones residuales de compresión, en el cálculo de los valores de  $K_C$  para los recubrimientos *AlSi-25*, no se ha incluido la contribución correspondiente a la presencia de tensiones residuales de compresión al no disponer de estos valores. Aun así, los valores obtenidos correspondientes al término exclusivamente de la tenacidad propuesta según Astins,  $K_a$ , ponen de manifiesto como la presencia de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$  en *AlSi-25A* y *AlSi-25B*, respectivamente otorgan al recubrimiento valores de tenacidad a fractura superiores a los medidos en el recubrimiento *AlSi-12*, para el mismo tiempo de siliconización.

Llegados a este punto, es importante recordar que la muestra *AlSi-25A* fue obtenida tras la siliconización durante 60 s, en contraste con la muestra *AlSi-25B* la cual fue obtenida tras la realización de un precalentamiento de 660 °C del SS 316 LVM. No obstante, los valores de  $K_a$  obtenidos son 10.84  $MPa\sqrt{m}$  para *AlSi-25A* y 8.93 para *AlSi-25B*, lo cual es indicativo de que a pesar de que se desarrollen tensiones residuales de compresión más elevadas en el recubrimiento *AlSi-25A*, la contribución más importante a la tenacidad a fractura venga quizás dada por la presencia de los precipitados. En conjunto, el valor de  $K_a$  resultante para el recubrimiento *AlSi-12* es menor que el medido para los recubrimientos *AlSi-25* quedando patente la mayor importancia de la presencia de precipitados. La evolución de  $K_a$  para las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D* es muy distinta de la observada en los recubrimientos *AlSi-12A* y *12B*. Para las muestras de la serie *AlSi-25* sabemos que la mayor relajación de las tensiones residuales de compresión es consecuencia de la menor tasa de enfriamiento provocada por la realización de tratamientos de precalentamiento. Así pues, se puede ver con claridad como a pesar de que existe una evidente variación en la dureza, la presencia de precipitados los recubrimientos *AlSi-25* hace que los valores de

tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , sean de mayor magnitud a los presentados por las muestras de la serie **ALSi-12** y que estos sean menores a medida que el tamaño de los precipitados aumente.



<i>Muestra</i>	$l_c$ ( <i>nm</i> )	$c$ ( <i>nm</i> )	$H_C$ ( <i>GPa</i> )	$E$ ( <i>GPa</i> )	$K_a$ ( <i>MPa</i> $\sqrt{m}$ )
<i>AISI-12A</i>	170.99 ± 48.18	1026.12	2.10 ± 0.26	148.77	4.86
<i>AISI-25A</i>	46.92 ± 8.78	1024.79	1.65 ± 0.08	166.38	10.84
<i>AISI-25B</i>	106.84 ± 14.94	909.87	2.40 ± 0.25	178.03	8.93
<i>AISI-12B</i>	161.21 ± 48.81	1562.54	0.79 ± 0.19	149.69	4.37
<i>AISI-25C</i>	127.49 ± 5.80	1710.73	0.62 ± 0.11	167.46	8.52
<i>AISI-25D</i>	64.55 ± 14.17	2041.86	0.40 ± 0.01	180.34	9.17

**Tabla 7.5.** Variación en la longitud de grieta central ( $l_c$ ), longitud de grieta ( $c$ ) y término correspondiente a la tenacidad según Astins ( $K_a$ ) para los distintos recubrimientos obtenidos en las siliconizaciones pertenecientes a las series *AISI-12* y *AISI-25*.

### 7.3.2 Contacto deslizante: Ensayos de rayado

#### 7.3.2.1 Medida de la resistencia al desgaste

Los estudios de rayado realizados en el recubrimiento *AlSi-12* pusieron de manifiesto como la presencia de tensiones residuales de compresión modifican la distribución de esfuerzos provocados por la modificación de la plasticidad en el contacto deslizante entre la punta y la superficie a medida que la magnitud de las tensiones  $\sigma_r$  van siendo relajadas con el incremento del tiempo de siliconización. Así mismo, se pudo comprobar como la mayor o menor plasticidad en el contacto es reflejado a través de la diferencia *DSP-ASP*, la cual no es más que la resta entre las profundidades máximas alcanzadas, en la pasada durante la que se incrementa la fuerza normal a lo largo del contacto deslizante y en la posterior pasada en la que la punta actúa a modo de perfilómetro. Cuanto mayor es esta diferencia, mayor es por tanto el volumen removido y por tanto deformado durante los ensayos de rayado.

Ahora bien, si la presencia de tensiones residuales de compresión modifica la plasticidad de las muestras *AlSi-12A* y *AlSi-12B* y por tanto, la tasa de desgaste entre la punta y el recubrimiento durante el contacto deslizante. ¿Cuál es el papel que juegan la mayor o menor fracción de volumen de precipitados combinado con las tensiones residuales de compresión existentes los recubrimiento *AlSi-25*?

En la tabla 7.6 se recogen los valores correspondientes a las diferencias de *DSP* y *ASP* para las cuatro muestras correspondientes a la

serie *AlSi-25*. Al igual que sucediese con la tasa de crecimiento de la profundidad alcanzada en los 6 primeros impactos, estudiada en el apartado anterior, la rigidez manifestada a lo largo del contacto deslizante por la muestra *AlSi-25A* es menor que la de *AlSi-25B*, ya que la diferencia vertical (*DSP-ASP*) es de 596.68 nm frente a los 564.77 nm. Esta menor diferencia pone de manifiesto un menor volumen deformado y por tanto una mayor rigidez en el contacto. Dado que la magnitud de las tensiones residuales de compresión desarrolladas en *AlSi-25A* son sin duda superiores a las de *AlSi-25B*, la verdadera razón de que *AlSi-25B* muestre mayor rigidez en el contacto frente al manifestado por *AlSi-25A* se encuentra en las diferentes estructuras cristalinas de los precipitados:  $(Si,Al)_2Cr$  (HCP) y  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  (BCC). Si además sumamos el efecto de las tensiones residuales, presentes en ambas muestras, el efecto neto es la mayor rigidez manifestada por la muestra *AlSi-25B*.

Si comparamos las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, con una menor magnitud de las tensiones residuales de compresión podemos valorar el efecto la presencia de precipitados en el volumen deformado durante el contacto deslizante. El valor correspondiente a la diferencia vertical para estas muestras se hace cada vez mayor, reflejando el mayor volumen removido y deformado, es decir, reflejando la plasticidad del contacto tal y como apuntaban el descenso del cociente *H/E* o, equivalentemente, el aumento en los índices de plasticidad correspondiente a estas muestras. A diferencia de lo argumentado anteriormente, los precipitados presentes en estas muestras son los mismos; la fase intermetálica  $(Si,Al)_2Cr$ . Sin embargo, las diferentes tasas de enfriamiento introducidas con los precalentamientos a distintas temperaturas y diferentes tiempos de inmersión, no solo provocan el desarrollo de  $\sigma_r$  de menor magnitud que las

desarrolladas en el recubrimient *AlSi-12* a tiempos cortos, si no que también modifican el tamaño y por tanto la fracción en volumen de los precipitados. Como estos precipitados poseen una estructura *HCP*, mucho más compacta que la ortorrómbica del recubrimiento *AlSi-25*, la rigidez de los precipitados será mayor que la de la matriz. El porcentaje de deformación plástica será tanto mayor, cuanto mayor sea el tamaño de estos precipitados.

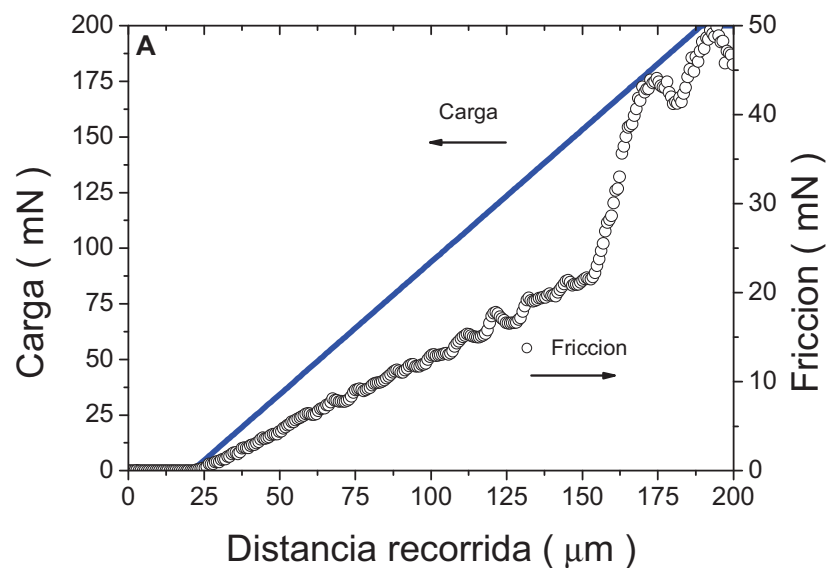
A partir de las curvas correspondientes a las fuerzas normales y de fricción pueden obtenerse en función de la distancia recorrida por la punta, los valores de los niveles de carga aplicados para los cuales se inicia una grieta o se consigue un fallo abrupto del recubrimiento. Sin embargo, el parámetro que puede dar cuenta de la mayor o menor tasa de desgaste de una superficie es sin duda su coeficiente de fricción.

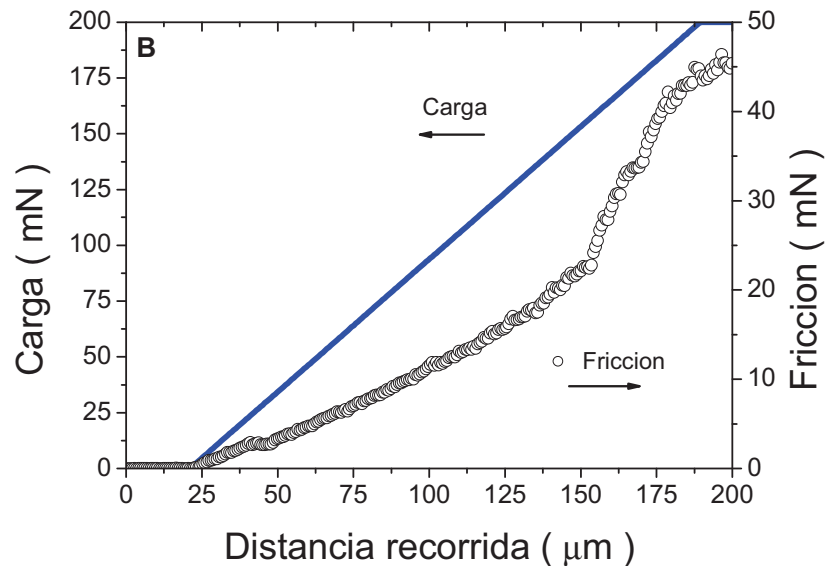
<i>Muestra</i>	<i>T. de inmersión</i> (s)	<i>DSP-ASP</i> (nm)	$L_{c1}$ (mN)	$L_{c2}$ (mN)	<i>Coefficiente</i> $\mu$
<i>AISI-25A</i>	60	596.68 ± 2.92	144.40 ± 1.60	161.84 ± 5.26	0.161 ± 0.001
<i>AISI-25B</i>	60	564.77 ± 1.52	119.28 ± 2.42	155.06 ± 2.54	0.165 ± 0.004
<i>AISI-25C</i>	120	575.84 ± 4.80	106.95 ± 2.79	160.78 ± 1.69	0.172 ± 0.002
<i>AISI-25D</i>	120	585.62 ± 4.74	121.40 ± 2.94	163.60 ± 3.67	0.193 ± 0.010

**Tabla 7.6.** Variaciones en la distancia vertical entre *DSP* y *ASP*, coeficiente de fricción aparente, y cargas críticas ( $L_c$ ) para las cuatro muestras pertenecientes a la serie *AISI-25*. Los valores de  $L_c$  se han asociado a la nucleación de grietas y un fallo abrupto en el recubrimiento.

### 7.3.2.2 Medida del coeficiente de fricción

En la figura 7.22, se recoge las curvas correspondientes a la variación en la carga normal aplicada en la fuerza de fricción con respecto a la distancia recorrida por la punta para las cuatro muestras de la serie *AISI-25*. En estas curvas se puede ver claramente un cambio en la pendiente en la fuerza de fricción entorno a los 150 mN. Este cambio tan acusado pone de manifiesto fallos en la superficie muchos más acusados que los experimentados en la superficie de los recubrimientos *AISI-12*. Este hecho evidencia de una manera gráfica y cualitativa que las tensiones residuales presentes en el los recubrimientos *AISI-12* elevan la tenacidad a fractura para los tiempos de inmersión de 60 y 120 s, ya que cambios tan abruptos son solo observables para el tiempo de 600 s donde los valores de  $\sigma_r$  son nulos y por tanto, los valores de  $K_C$  obtenidos son muy similares a los valores de  $K_a$  obtenidos para las cuatro muestras correspondientes al recubrimiento *AISI-25*.





**Figura 7.22.** Variación en la carga normal aplicada y en la fuerza fricción con respecto a la distancia recorrida para las muestras siliconizadas A) *AlSi-25B* y B) *AlSi-25C*.

El coeficiente de fricción aparente para las muestras *AlSi-2A*, *25B*, *25C* y *25D* se recoge igualmente en la tabla 7.6. Los cuatro coeficientes  $\mu$  son superiores a los registrados en las muestras correspondientes a la serie *AlSi-12*. Si comparamos las muestras en base a los tiempos de inmersión, en la siliconización realizada durante 60 s, *AlSi-12A* y *AlSi-25A*, podemos comprobar como el coeficiente de fricción aumenta a pesar de que la magnitud de las tensiones residuales de compresión son elevadas en ambas muestras, pasando de un valor de  $\mu$  igual a 0.134, para *AlSi-12A*, a un valor de 0.161, para *AlSi-25A*. Así pues, la presencia de precipitados en el recubrimiento *AlSi-25A* sin duda hace aumentar el rozamiento entre la punta y la superficie en su movimiento deslizante, lo cual incrementa la tasa de

desgaste. A medida que los precipitados aumentan de tamaño, el coeficiente  $\mu$  también aumenta y por tanto, la resistencia a desgaste de la muestra *AlSi-25D* será menor que la manifestada por la muestra *AlSi-25C*. En cualquier caso, los valores del coeficiente de rozamiento aparente obtenidos para las cuatro muestras correspondientes a la serie *AlSi-25* son menores que el valor medido para el *SS 316 LVM*, mostrando en cualquier caso una mayor resistencia a desgaste. Comparando los coeficientes de rozamiento aparente de ambos recubrimientos queda patente que el recubrimiento que ofrece mayor resistencia al desgaste es el correspondiente a la serie *AlSi-12* y esta será tanto mayor, cuanto menor sea el tiempo de inmersión.

### *7.3.2.3 Análisis del modo de fallo superficial*

La adherencia de los recubrimientos *AlSi-25* al sustrato ha sido caracterizada a través de las cargas críticas,  $L_{C1}$  y  $L_{C2}$ , siendo quizás el valor de carga más representativo los obtenidos para  $L_{C2}$ , ya que este parámetro refleja los milinewtons necesarios para producir un fallo abrupto en la superficie. Los valores de ambas cargas, para las muestras correspondientes a la serie *AlSi-25*, se recogen en la tabla 7.6. La tendencia creciente en los valores correspondientes a la carga  $L_{C2}$ , para las muestras *AlSi-25B*, *25C* y *25D*, refleja la tendencia de crecimiento de los precipitados, ya que cuanto mayor sea su tamaño, mayor es la carga a aplicar para producir el fallo abrupto del recubrimiento. No obstante estas diferencias son prácticamente despreciables si las comparamos con los valores de  $L_{C2}$  obtenidos para las muestras de la serie *AlSi-12*. En estas muestras correspondientes al recubrimiento se observaba claramente como cuanto mayor era el valor de  $\sigma_r$ , el valor de carga  $L_{C2}$  necesario para provocar el fallo abrupto en el ensayo de rayado aumentaba. No obstante, estos valores tan similares en el

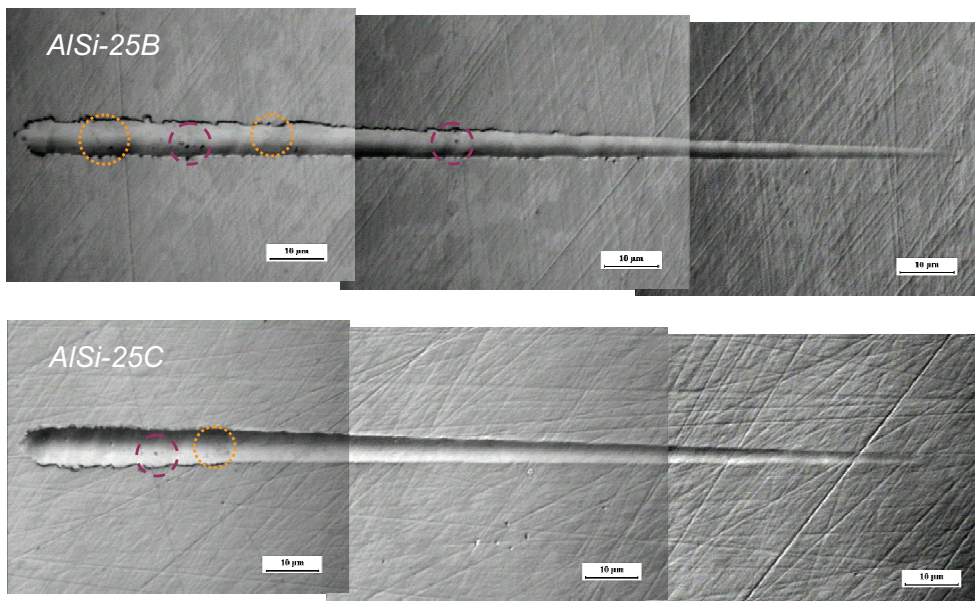


caso de *AlSi-25* pone de manifiesto que la presencia de los precipitados tipo  $(Si,Al)_2Cr$  juega un papel muy importante en la tenacidad a fractura, tal y como se pudo comprobar en el apartado anterior con los valores de  $K_a$ , que son también muy similares entre sí.

El papel que juega la presencia de las tensiones residuales de compresión en la serie *AlSi-25* queda más patente si comparamos el valor de carga  $L_{CI}$  en las muestras *AlSi-25A* con *AlSi-25B*. Dado que las tensiones de compresión se oponen a la nucleación y crecimiento de la grieta, el valor de carga necesario  $L_{CI}$  para nuclearlas será tanto mayor cuanto más elevado sea la magnitud de las tensiones. Esto precisamente ocurre en la muestra *AlSi-25A* donde las condiciones de siliconización produjo la mayor tasa de enfriamiento y por tanto los valores más elevados de  $\sigma_r$ . Así, el valor de  $L_{CI}$  es de 144 mN en *AlSi-25A* frente a los 119 mN correspondiente a *AlSi-25B*.

La figura 7.23 recoge los surcos correspondientes a los ensayos de rayado realizados en las muestras *AlSi-25B* y *-25C*. En la parte final de estas imágenes queda patente como la tasa de desgaste en el recubrimiento *AlSi-25C* es mayor que la manifestada en *AlSi-25B*, ya que el volumen removido en estos surcos, como consecuencia del rozamiento entre la punta y la superficie, es mayor para el recubrimiento con precipitados de segunda fase. El mayor volumen removido demuestra como el mayor coeficiente de rozamiento aparente denota mayor desgaste en el contacto. Igualmente queda patente en estas imágenes el mayor volumen removido en la muestra *AlSi-25C* en comparación con la muestra *AlSi-25B*. Los círculos amarillos señalan la presencia de grietas en el fondo del surco asociadas a la presencia de precipitados  $(Si,Al)_2Cr$ , y los círculos rojo señalan la presencia de partículas que han sido arrancadas por la punta en su movimiento, actuando

estas como partículas abrasivas que aceleran el desgaste de la superficie. En conjunto las superficies correspondientes a las muestras de la serie *AlSi-25* presentan fallos mucho más abrasivos que las superficies correspondientes a las muestras de la serie *AlSi-12*.



**Figura 7.23.** Imágenes de microscopía óptica de los surcos de rayado realizados en la superficie de las muestras *AlSi-25B* y *AlSi-25C* obtenidas tras 60 y 120 s de inmersión, respectivamente y con un precalentamiento a 660 °C.

#### 7.4 REFERENCIAS

- <sup>1</sup> G. E. Dieter. Mechanical Metallurgy, 2nd ed., McGraw-Hill, 1976.
- <sup>2</sup> W. D. Callister Jr., Materials Science and Engineering an Introduction, 6th ed., New York, Wiley, 2003.
- <sup>3</sup> A. Rossoll, C. Berdin, P. Forget, C. Prioul, B. Marini. Mechanical Aspects of the Charpy impact test. Nuclear Engineering and Design. 1999;188: 217-229.
- <sup>4</sup> V. Tvergaard, A. Needleman. An Analysis of Thickness Effects in the Izod Test. Int. J. Solids Struct. 2008; 45: 3951-3966.
- <sup>5</sup> D. K. Leung, M. Y. He, A. G. Evans. J. Mater. Res. 1995; 10: 1693.
- <sup>6</sup> S. Zhang, D. Sum, Y. Fu, H. Du. Toughness measurement of thin films: a critical review. Surf. Coat, Technol. 2005; 198: 74-84.
- <sup>7</sup> T. Fett. Computation of the crack opening displacements for Vickers indentation cracks. Karlsruhe, Germany, Forschungszentrum Karlsruhe, Report FZKA 6757.
- <sup>8</sup> T. Fett, A. B. Kouna, J. Rodel. Crack Opening displacements of Vickers Indentation Cracks. Engineering Fracture Mechanics. 2005; 72: 647.-659.
- <sup>9</sup> S. Palmqvist. Jernkontorets Ann. 1957; 141: 300.
- <sup>10</sup> B. R. Lawn, M. V. Swain. J. Mater. Sci. 1975; 10: 113.
- <sup>11</sup> B. R. Lawn, E. R. Fuller. J. Mater. Sci. 1975; 10: 2016.
- <sup>12</sup> A. G. Evans, T. R. Wilshaw. Acta Metall. 1976; 24: 939.
- <sup>13</sup> A. G. Evans, E. A. Charles. J. Am. Ceram. Soc. 1976; 59: 371.
- <sup>14</sup> G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall. J. Am. Ceram. Soc. 1981; 64: 533.
- <sup>15</sup> K. Niihara, R. Morena, P. D. H. Hasselman. J. Mater. Sci Lett. 1982; 1: 13.
- <sup>16</sup> J. Lankford. J. Mater. Sci. Lett. 1982; 1: 493.
- <sup>17</sup> K. Niihara. J. Mater. Sci Lett. 1983; 2: 221.

- <sup>18</sup> M. T. Laugier. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985; 68: C51.
- <sup>19</sup> D. K. Shetty, I. G. Wright. *J. Mater. Sci Lett.* 1986; 5: 365.
- <sup>20</sup> M. T. Laugier. *J. Mater. Sci. Lett.* 1987;6: 897
- <sup>21</sup> Z. Li, A Ghosh, A. S. Kobayashi, R. C. Bradt. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989; 72: 904.
- <sup>22</sup> W. C. Oliver, G. M. Pharr. *J. Mater. Res.* 1992; 7: 1564.
- <sup>23</sup> G. M. Pharr, W. C. Oliver. *M. R. S. Bull.* 1992;17: 28.
- <sup>24</sup> W. C. Oliver, G. M. Pharr. *J. Mater. Res.* 2004; 19: 3.
- <sup>25</sup> J. I. Jang, M. J. Lance, S. Wen, T. Y. Tsui, G. M. Pharr. *Acta Mater.* 2005; 53: 1759.
- <sup>26</sup> J. I. Jang, M. J. Lance, S. Wen, G. M. Pharr. *Appl. Phys. Lett.* 2005; 86: 131907.
- <sup>27</sup> J. I. Jang, B. G. Yoo, J. Y. Kim. *Appl Phys. Lett.* 2007; 90: 211906.
- <sup>28</sup> K. Kese, D. J. Rowcliffe. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003; 86: 811.
- <sup>29</sup> D. J. Morris, R. F. Cook. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004; 87: 1494
- <sup>30</sup> Jae-il Jang, G. M. Pharr. Influence of indenter angle on cracking in Si and Ge during nanoindentation. *Acta Mater.* 2008; 56: 4458-4469.
- <sup>31</sup> X. Li, D. Diao, B. Bhusham. *Acta Mater.* 1997; 45: 4453.
- <sup>32</sup> S. S. Chiang, D. B. Marshall, A. G. Evans. *J. Appl. Phys.* 1982; 53: 298.
- <sup>33</sup> R. F. Cook, G. M. Pharr. *J. Am. Soc.* 1990; 73: 787.
- <sup>34</sup> G. M. Pharr, D. S. Harding, W. C. Oliver, in: M. Nastasi, Don M. Parkin, H. Gleiter (Eds.), *Mechanical Properties and Deformation Behavior of Materials Having Ultra-Fine Microstructure*, Klumer Academic Press, 1993, p. 449.
- <sup>35</sup> A. A. Volinsky, J. B. Vella, W. W. Gerberich. *Thin Solid Films.* 2003; 429: 201.
- <sup>36</sup> D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995; 356: 663.

- <sup>37</sup> T. W. Scharf, H. Deng, J. A. Barnard. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1997;15: 963.
- <sup>38</sup> T. Fett. *Eng. Fract. Mech.* 1995; V52: 773.
- <sup>39</sup> D. B. Marxhall, B. R. Lawn. *J. Am. Ceram. Soc.* 1977; 60: 86.
- <sup>40</sup> J. Malzbender, G. de With, J. M. J. den Toonder. *Thin Solid Films.* 2000; 366; 139.
- <sup>41</sup> D. J. Green, P. Z. Cai, G. L. Messing. *Residual Stresses in Alumina-Zirconia Laminates. J. Eur. Ceram. Soc.* 1999; 19: 2511-2517.
- <sup>42</sup> B. D. Beake, María Jesús Ibañez García, J. F. Smith. *Micro-impact testing: a new Technique for Investigating Frature. Thin Solid Films.* 2001; 398-399: 438-443.
- <sup>43</sup> B. R. Lawn, S. M. Wiederhorn, D. E. Roberts. *Effect of Sliding Friction Forces on the Strength of Brittle Materials. J. Mat. Sci.* 1984; 19: 2561-2569.
- <sup>44</sup> B. R. Lawn. *Partial Cone Crack Formation in a Brittle Material Loaded with a Sliding Spherical Indenter. Proc. R. Soc. Lond.* 1967; A299: 291.
- <sup>45</sup> G. Berg, C. Friederich, E. Brozeit, C. Bereger. *Scratch Test Measurement of Tribological Hard Coatings in Practice. Fresenius J. Anal. Chem.* 1997; 358: 281-285.
- <sup>46</sup> S. J. Bull, *Failure modes in scratch adhesion testing. Surf. Coat. Technol.* 1991; 50: 25-32.
- <sup>47</sup> R. D. Arnell. *Surf. Coat. Technol.* 1990;43/44: 674.
- <sup>48</sup> B. D. Beake, María Jesús Ibañez García, J. F. Smith. *Micro-impact testing: a new Technique for Investigating Frature. Thin Solid Films.* 2001; 398-399: 438-443.
- <sup>49</sup> D. S. Harding, W. C. Oliver, G. M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995; 356: 663.
- <sup>50</sup> S. J. Bull. *Surf. Coat. Technol.* 1991; 50: 25.

<sup>51</sup> S. J. Bull. J. Tribol Int. 1997; 30: 491.

<sup>52</sup> G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall. J. Am. Ceram. Soc. 1981; 64: 533

## 8.0

### *Conclusiones*

---

El objetivo principal de esta memoria de tesis doctoral ha sido el desarrollo de recubrimientos ricos en Si en el acero quirúrgico 316 LVM mediante siliconización en aleaciones líquidas de Al-Si. El proceso es altamente innovador en lo que se refiere a su utilidad en aplicaciones médicas por lo que se ha procedido a una caracterización química y microestructural de los recubrimientos, con especial énfasis en la determinación de sus propiedades mecánicas bajo cargas estáticas y dinámicas a partir de medidas de ultramicroindentación instrumentada, empleando para ello puntas de distinta geometría. Algunas propiedades mecánicas, tales como el coeficiente de fricción, dureza y módulo de Young, pueden ser cuantificadas directamente empleando el software del equipo. A partir de estos ensayos, se han realizado aproximaciones y utilizado modelos que han permitido determinaciones cuantitativas de; dureza macroscópica (eliminado la fuerte dependencia de la dureza con la

## Conclusiones

---

carga aplicada), límites elásticos, índices de plasticidad, tensiones residuales, y tenacidad a fractura. Así mismo, ha sido posible obtener medidas cualitativas de la resistencia al impacto y al desgaste, demostrando el potencial que las técnicas de indentación instrumentada pueden tener en la caracterización de recubrimientos. Las conclusiones más relevantes son:

### Microestructura

- ✓ La siliconización del acero a partir de baños de *Al-12.6wt.% Si* y *Al-25.5wt.%Si*, utilizando temperaturas que no deterioran las propiedades del acero ( $< 780^{\circ}\text{C}$ ) y tiempos de inmersión de hasta 900 s, ha demostrado ser una ruta de procesamiento eficaz en la obtención de recubrimientos. Estos constan de una parte externa, correspondiente al remanente de aleación líquida que queda adherida, y a una parte interna, de naturaleza intermetálica, que es densa y compacta. La parte externa puede ser eliminada mediante métodos químicos (medio ácido) o físicos (desbaste), preferentemente combinando ambos. Los recubrimientos resultantes tienen un espesor de hasta 15  $\mu\text{m}$ , siendo prácticamente independiente de los tiempos de inmersión investigados.
- ✓ La presencia de *Si* en el baño y su incorporación al recubrimiento favorece el crecimiento de este desde la superficie del acero hacia el interior del baño incorporando *Fe* y *Cr*, propiciando de este modo la formación de recubrimientos firmemente adheridos al sustrato con una interfaz plana, que contrasta con las interfaces con topografía “*tongue-like*” observada cuando se utilizan baños de *Al* puro. Sin



embargo, la realización de precalentamientos previos a la inmersión en el baño líquido ha puesto de manifiesto la pérdida de linealidad en la interfaz acero / recubrimiento, siendo esta desestabilización mayor, cuanto mayor es el tiempo de inmersión y la temperatura de precalentamiento.

- ✓ Los recubrimientos obtenidos son de naturaleza intermetálica, con contenidos altos en Si, y están constituidos por una sola fase tipo  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  (inmersión en Al-12.6wt.%Si) o dos fases ( $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  ó  $(Si,Al)_2Cr$ ) precipitadas en una matriz de  $Al_3FeSi_2$  (inmersión en Al-25.5wt.%Si).
- ✓ El compuesto  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  con estructura cristalina (BCC), obtenido a partir de la siliconización efectuada en Al-12.6wt.%Si a 765°C, es idéntica a la del intermetálico  $Al_{17.5}Fe_4Si_{1.5}$  e independiente de los tiempos de inmersión estudiados (60 – 900 s). En cambio, la formación de precipitados en el recubrimiento  $Al_3FeSi_2$  está directamente relacionado con la realización o no de precalentamientos superficiales en el sustrato antes de proceder a la inmersión en el baño de Al-25.5wt.%Si. Cuando se realiza la inmersión directa del acero, los precipitados desarrollados son del tipo  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . En cambio, cuando se realizan los precalentamientos superficiales a 660 y 720 °C, el precipitado desarrollado es el  $(Si,Al)_2Cr$  independientemente del tiempo empleado. El tamaño de los precipitados desarrollados aumenta al aumentar los tiempos de inmersión.

Propiedades mecánicas

- ✓ Los **módulos de Young**, obtenidos a partir de las curvas de descarga en los ensayos de indentación instrumentada, han revelado valores de 148 GPa para el recubrimiento correspondiente a la serie *AlSi-12*, y entre los 165 y 180 GPa para los recubrimientos correspondientes a la serie *AlSi-25*, dependiendo de si los precipitados son de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$  y de la mayor fracción en volumen de este último precipitado. En cualquier caso, estos valores son inferiores a los 220 GPa medidos para el SS 316 LVM. El gradiente resultante en sistema hueso / recubrimiento / substrato favorecería la transferencia de carga al hueso, reduciendo de este modo el efecto conocido como “*stress yielding*”.
  
- ✓ Un aumento del tiempo de inmersión provoca una disminución de los valores de dureza. Por ejemplo, en el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  la dureza *Vickers* disminuye de 850 a 600 HV a medida que el tiempo de inmersión aumenta de 60 a 600 s.
  
- ✓ El incremento de dureza *Berkovich* con el descenso de la carga empleada es muy acusado, independientemente del tiempo de inmersión durante el procesado. El incremento de dureza asociado a este efecto es de un 60 % para el recubrimiento  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y entre un 40 y 44 % para el recubrimiento  $Al_3FeSi_2$ , dependiendo de la realización o no de precalentamiento, y de entre un 46 a 52 %, dependiendo de si la temperatura del precalentamiento es de 660 o 720 °C. Estas variaciones en los recubrimientos de la serie *AlSi-25* están asociadas no solo al efecto del tamaño de la indentación sino

también, al desarrollo de distintas fracciones en volumen de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ ,  $(Si,Al)_2Cr$ .

Con el fin de eliminar el efecto del tamaño de la indentación en los valores de dureza se determinaron los valores de **dureza macroscópica**. Para el recubrimiento monofásico se ha podido comprobar como los valores de dureza macroscópica descienden desde los 6.2 *GPa* para el tiempo de inmersión más corto: 60 s, hasta los 3.36 *GPa* para los tiempos de inmersión superiores a los 600 s. Este descenso es mucho más acusado para el recubrimiento bifásico con precipitados de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  o  $(Si,Al)_2Cr$ , pasando de los 6.40 a los 2.65 *GPa* para los tiempos de 60 y 120 s, respectivamente. En cualquier caso los valores de dureza obtenidos son siempre superiores a los 1.82 *GPa* correspondientes al *SS 316 LVM*.

- ✓ En el caso del recubrimiento monofásico, la disminución de dureza con el aumento tiempo de inmersión se explica por la presencia de tensiones residuales de compresión y su posterior relajación, ya que no se han observado cambios en el tamaño de grano ni transformaciones de fase. Para los recubrimientos bifásicos, hay que considerar el efecto asociado a un aumento del tamaño de los precipitados.
  
- ✓ Para la determinación de las tensiones residuales de compresión a partir de ensayos de indentación instrumentada, ha sido necesaria la introducción de una corrección angular al modelo desarrollado por Wang y col, ya que este modelo sobre estima la magnitud de las tensiones residuales existentes. En concreto, el calculo de las tensiones residuales de compresión ha sido posible calculando el

semiángulo correspondiente a la huella de indentación residual,  $\theta_0$ , a partir del análisis de distintos parámetros obtenidos en las curvas de descarga de los ensayos de indentación instrumentada.

- ✓ Los perfiles de tensiones residuales de compresión realizados en el recubrimiento monofásico, no solo han confirmado su presencia, sino que han permitido cuantificar su magnitud y como los valores de estas tensiones aumentan a medida que la medida se realiza a mayor profundidad, es decir, mas cerca de la interfaz substrato / recubrimiento. Cuanto mayor es el tiempo de inmersión, las tensiones residuales de compresión se van relajando pasando de unos valores máximos de 600 a 350 *MPa* para 60 y 120 s de inmersión, respectivamente.
  
- ✓ La presencia de estas tensiones de compresión son las responsables de los elevados valores de dureza macroscópicos obtenidas en los recubrimientos, al actuar estas tensiones como agentes endurecedores. Adicionalmente, también afectan a las propiedades elásticas y plásticas de los recubrimientos, tales como el límite elástico, índice de plasticidad, tenacidad a fractura y resistencia a impacto y desgaste.
  
- ✓ El **índice de plasticidad** (*IP*) es un parámetro que permite evaluar el mayor o menor comportamiento plástico superficial. Este parámetro esta asociado a la presencia de dislocaciones tipo *GND*, las cuales se forman durante las indentaciones a bajas cargas como consecuencia de la generación de elevados gradientes de deformación plástica en los pequeños volúmenes deformados durante la indentación. La

presencia de tensiones residuales de compresión incrementa los gradientes de deformación plástica, es decir, incrementando las densidades de dislocaciones tipo *GND* y por tanto, aumentando los valores de dureza de los recubrimientos. Así pues, este índice es muy útil de cara a evaluar las modificaciones en el comportamiento plástico como consecuencia de la presencia de tensiones residuales de compresión.

- ✓ En el caso particular del recubrimiento  $Al_{12}(Fe, Cr)_3Si_2$  se pasa de un valor de *IP* de 0.60 a 0.78 para los tiempos de inmersión de 60 y 600 s. Por lo tanto, para los tiempos cortos de inmersión, donde las tensiones residuales provocan una elevada dureza, las superficies poseen una deformación más elástica al experimentar una mayor recuperación como consecuencia de las elevadas tensiones residuales de compresión. En cambio para el recubrimiento  $Al_3FeSi_2$  la presencia de precipitados y las menores magnitudes de tensiones desarrolladas provoca un comportamiento mucho más plástico ya que toma valores entorno a 0.85, valor muy próximo a 0.89 correspondiente al del *SS 316 LVM*.

A pesar de que los valores de  $\sigma_y$  obtenidos para los recubrimientos son valores umbrales, permiten confirmar la bondad del *IP* como parámetro indicativo de la mayor o menor rigidez manifestada por los recubrimientos.

- ✓ El **límite elástico** medido en el recubrimiento monofásico en función de la presencia o no tensiones residuales de compresión pasa de 0.73 a 0.34 *GPa* para 60 y 600 s, respectivamente. En cambio, para el recubrimiento bifásico se pasa de valores entorno a 0.6 y 0.7 *GPa*

para 60 s de inmersión a 0.44 y 0.24 *GPa* para los 120 s de inmersión, dependiendo de la temperatura a la cual se han realizado los precalentamientos superficiales en el *SS 316 LVM*. Así pues, cuantos mayores son las tensiones de compresión, mayores son los valores de límite elástico obtenido, es decir, menores valores de *IP*, evidenciando un comportamiento superficial más elástico y poseer un valores de  $\sigma_y$  mayores.

- ✓ Los **ensayos de impacto** ponen de manifiesto de manera muy gráfica, tanto las diferencias en dureza, como la presencia o no de tensiones residuales de compresión. Tal y como hemos visto, a medida que el tiempo de inmersión aumenta la dureza del recubrimiento disminuye y esto se manifiesta en un aumento de la profundidad a la que el indentador es capaz de penetrar en cada impacto efectuado, es decir, disminuyendo la resistencia a impacto a medida que las tensiones de compresión son relajadas, tal y como evidencia el recubrimiento monofásico correspondiente a la seire *AISI-12*. De igual modo sucede con los recubrimientos bifásicos de las serie *AISI-25*, en el que la resistencia al impacto disminuye cuanto mayor es el tiempo de inmersión, ya que las tensiones desarrolladas son menores. La misma tendencia se observa cuanto mayor es la temperatura de tratamiento, ya que las fracciones en volumen de los precipitados  $(Si,Al)_2Cr$  son mayores, aumentando por tanto la fragilidad del recubrimiento

Para el calculo de tenacidad a fractura, se debe aclarar que  $K_C$  viene dado por la contribución de dos términos:  $K_a$  y  $\psi\sigma^{1/2}$ , siendo el primero la tenacidad a fractura definida según Astins y el segundo debido a la

presencia de tensiones residuales. Dado que las tensiones residuales presentes en los recubrimientos son de compresión, ambos términos son cooperativos e incrementan por tanto la tenacidad a fractura.

- ✓ El valor de  $K_C$  obtenido en el recubrimiento Al-Si12 con 60 s de inmersión ( $25.79 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) es semejante a los valores de tenacidad a fractura manifestada por materiales metálicos, tales como aleaciones de aluminio 7075-T651 ( $24 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ) o el de aleaciones de magnesio AZ31B ( $28 \text{ MPa}\sqrt{m}$ ). Sin embargo, la magnitud de  $K_C$  se reduce drásticamente cuando las tensiones residuales de compresión se encuentran completamente relajadas a 600 s de inmersión, obteniéndose un valor de  $7.42 \text{ MPa}\sqrt{m}$ , que es semejante al manifestado por cerámicas tenaces tales como la Zirconia con un 3 % en  $Y_2O_3$ , cuyo  $K_C$  se encuentra entre 7 y 12  $\text{MPa}\sqrt{m}$ .

A diferencia de los valores de tenacidad a fractura obtenidos para el recubrimiento monofásico, donde eran conocidas las magnitudes de las tensiones residuales de compresión, en el cálculo de los valores de  $K_C$  para los recubrimientos bifásicos no se ha incluido la contribución correspondiente a la presencia de tensiones residuales de compresión al no disponer de estos valores. Aun así, los valores obtenidos correspondientes al término exclusivamente de la tenacidad propuesta según Astins,  $K_a$ , ponen de manifiesto como la presencia de los precipitados  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$ , otorgan a los recubrimientos bifásicos valores de tenacidad a fractura superiores a los medidos en el recubrimiento monofásico, para el mismo tiempo de siliconización.

## Conclusiones

---

- ✓ Los valores de  $K_a$  obtenidos para los recubrimientos de la serie **AlSi-25** con precipitados de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$  y  $(Si,Al)_2Cr$  son respectivamente 10.84 y 8.93  $MPa\sqrt{m}$ , los cuales son indicativos de que a pesar de que se desarrollen tensiones residuales de compresión mas elevadas en el recubrimiento monofásico, la contribución más importante a la tenacidad a fractura venga quizás dada en este caso por la presencia de los precipitados. En conjunto, los valores de  $K_a$  resultantes para el recubrimiento de las serie **AlSi-12** son menores que los medidos para los recubrimientos de la serie **AlSi-25**, quedando patente la mayor importancia de la presencia de precipitados.

A partir de los ensayos de rayado se ha podido evaluar la resistencia a desgaste determinando el coeficiente de rozamiento. Igualmente, se ha podido verificar la evolución de en los modos de fallo del recubrimiento como consecuencia de la variación en el comportamiento elástico superficial, asociado a la relajación de las tensiones residuales de compresión en ambos tipos de recubrimientos.

- ✓ El coeficiente de fricción aparente,  $\mu$ , correspondiente al recubrimiento monofásico crece a medida que el tiempo de inmersión, pasando de 0.13 a 0.16 cuando el tiempo aumenta de 60 a 600 s de inmersión. Este cambio en el coeficiente de fricción pone de manifiesto las variaciones en el grado de deformación plástica superficial, tal y como evidenciaban los valores del *IP*. No obstante, con independencia del tiempo de inmersión, el coeficiente de fricción para este recubrimiento es menor que el valor de 0.26



medido para el *SS 316 LVM*, ofreciendo por tanto una menor tasa de desgaste que el acero.

- ✓ El coeficiente de fricción aparente  $\mu$  para los recubrimientos bifásicos son superiores a los registrados en las muestras correspondientes a la serie *AlSi-12*. Si comparamos las muestras en base a los tiempos de inmersión, en la siliconización realizada durante 60 s, podemos comprobar como el coeficiente de fricción aumenta a pesar de que la magnitud de las tensiones residuales de compresión son elevadas en ambas muestras, pasando de un valor de  $\mu$  igual a 0.13, para el **recubrimiento monofásico**, a un valor de 0.16, para el recubrimiento bifásico con precipitados de  $Al_{12}(Fe,Cr)_3Si_2$ . La presencia de los precipitados, sin duda hace aumentar el rozamiento, lo cual incrementa la tasa de desgaste. Para el caso del recubrimiento bifásico con precipitados de  $(Si,Al)_2Cr$ , a medida que estos aumentan de tamaño como consecuencia de los precalentamientos realizados a temperaturas cada vez mayores (660 y 720 °C), el coeficiente  $\mu$  también aumenta y por tanto, la resistencia a desgaste de estas muestras disminuyen pasando el coeficiente de rozamiento de un valor de 0.16 a 0.19, ofreciendo por tanto un aumento en la tasa de desgaste para estas muestras que en cualquier caso dicha tasa sería menor que la ofrecida por el sustrato, el *SS 316 LVM*.

## *Conclusiones*

---





*Apéndices*

---

*A-1 Cálculo del tiempo en el que se alcanza el equilibrio térmico*

En el capítulo 6 se ha indicado que la elevada diferencia de temperaturas entre la superficie del sustrato y la temperatura del baño de *AlSi-12* fundido favorece la nucleación y crecimiento de cristales columnares con estructura dendrítica, reflejando de este modo la elevada tasa de enfriamiento producida en la superficie del *SS 316 LVM* como consecuencia de su elevada conductividad térmica [1].a La nucleación es rápida y facilita la formación de recubrimientos constituidos por cristales submicrométricos y compactos a partir de los cuales se desarrollan los granos columnares con crecimiento direccional en sentido contrario al flujo de calor. Sin embargo, se ha podido comprobar como el recubrimiento obtenido a partir de la siliconización efectuada en el baño *AlSi-12* se disuelve en el baño después de 300 s de inmersión, dando lugar a espesores más pequeños. El motivo por el cual la parte externa del recubrimiento en contacto con el baño comienza a disolversees consecuencia de que las

interfaces substrato / recubrimiento y recubrimiento / baño alcanzan el equilibrio térmico, finalizando por tanto el flujo de calor entrante desde el baño hacia el interior del *SS 316 LVM*.

Cuando el flujo térmico en un sistema no varía con el tiempo, la temperatura en cualquier punto también es independiente del tiempo y el régimen es estacionario. En estas condiciones, el flujo de calor entrante en cualquier punto del sistema debe ser exactamente igual al flujo saliente sin producirse variación alguna. Sin embargo, cuando la probeta de *SS 316 LVM* es introducida en el interior del baño de *AlSi-12*, el sistema deja de ser estacionario ya que la temperatura en la interfaz substrato / baño cambia con el tiempo. Así pues, conocido el balance de calor intercambiado, se puede llegar a calcular el tiempo que tarda en igualarse la cantidad de calor absorbida por el substrato con la cedida por parte del baño, el cual funciona de manera semejante a un foco de temperatura constante. Para ello basta conocer las dimensiones de la superficie  $S$  a través de la cual se realiza el intercambio de calor, el espesor  $\Delta x$  con temperaturas  $T_1$  y  $T_2$  entre sus extremos para poder calcular el flujo térmico.

El flujo térmico o cantidad de calor que fluye por unidad de tiempo,  $\phi$ , a través de la superficie, viene dado por la fórmula de Fourier basada en la observación empírica de la conducción térmica estacionaria y unidimensional:

$$\phi = \frac{Q_1}{\tau} = kS \frac{T_1 - T_2}{\Delta x} \Rightarrow Q_1 = \tau kS \frac{T_1 - T_2}{\Delta x}, \quad (\text{A-1.1})$$

donde  $k$  representa la conductividad térmica del *SS 316 LVM*, la cual es una magnitud que depende únicamente del material.

Dado que las probetas de acero se encuentran a una temperatura mucho menor que la del baño, en la interfaz substrato / baño se produce el enfriamiento local del baño como consecuencia del calor cedido a la probeta de *SS 316 LVM*. Así pues, este calor cedido,  $Q_2$ , se puede expresar como:

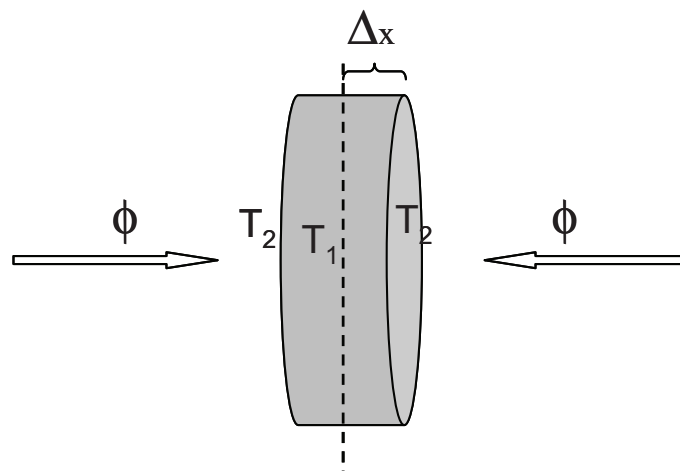
$$Q_2 = mc_e \Delta T + \frac{m \Delta H_f}{T_2}, \quad (\text{A-1.2})$$

donde  $m$  representa la masa de la aleación *AlSi-12* empleada en la siliconización, la diferencia de temperaturas del substrato y del baño viene dado por el término:  $\Delta T$ . En el segundo término,  $\Delta H_f$  se corresponde con el calor latente de fusión de la aleación *AlSi* y  $T_2$  es la temperatura a la cual se encuentra el baño.

El calor cedido por el baño,  $Q_2$ , da lugar al progresivo calentamiento del substrato, el cual continuará mientras exista una diferencia de temperaturas entre la superficie de la probeta y el baño. Dando así lugar a la difusión del *Fe* y el *Cr*, los cuales reaccionaran con el *Al* y el *Si* produciéndose de este modo los recubrimientos. Una vez que toda la probeta de *SS 316 LVM* alcanza la temperatura del baño, el frente de crecimiento del recubrimiento, unidireccional y plano, se desestabiliza y comienza a disolverse la interfaz del recubrimiento en contacto con el baño. Esta es la razón por la que a partir de los 300 s de inmersión el espesor del recubrimiento obtenido en la siliconización efectuada en *AlSi-12*, experimenta un fuerte descenso, tal y como refleja la figura 6.3.

Igualando los términos de calor absorbido por el acero,  $Q_1$ , dependiente del tiempo, con el calor cedido por el baño,  $Q_2$ , se puede conocer el tiempo que tarda el substrato en alcanzar el equilibrio térmico.

En el caso particular de las muestras siliconizadas a partir de la aleación  $Al-12.6wt.\%Si$ , el flujo de calor cedido por parte del baño penetra en el interior de las muestras de  $SS\ 316\ LVM$  a través de todas las caras de las probetas con geometría circular. Por lo tanto, se puede hacer la aproximación de que el flujo de calor entrante en el substrato es el doble que el calor absorbido por parte de una de sus caras circulares, ya que el centro de la probeta es el punto el cual se encuentra a menor temperatura y por tanto el flujo de calor siempre tenderá hacia ese punto (*Fig. A-1.1*).



**Figura A-1.1.** Esquema correspondiente al flujo de calor entrante en las probetas de  $SS\ 316\ LVM$  durante un proceso de siliconización en baños de  $AlSi$ .



La masa de aleación *Al-12.6wt.%Si* empleada en el proceso de siliconización ha sido de 1 Kg; el valor del calor específico,  $c_e$ , 1200  $J/kgK$  [2]; el calor latente de fusión,  $\Delta H_f$ , 179.94  $J/kg$  [3]; y las temperaturas del sustrato y la aleación 298 y 1038  $K$ , respectivamente. Las dimensiones superficiales de la probeta de *SS 316 LVM* son  $3.80 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$  y la conductividad térmica,  $k$ , es 16.3  $W/mK$ . Conocidos todos estos parámetros, es posible calcular cuanto tiempo tarda el centro de la probeta en alcanzar la temperatura del baño igualando los calores  $Q_1$  y  $Q_2$ .

Es importante señalar que este cálculo es una aproximación ya que no tiene en cuenta la nucleación y el crecimiento del recubrimiento. Al producirse este crecimiento, el espesor  $\Delta_x$ , deja de ser 2  $mm$ , ya que para cada diferencia del  $\tau$  existirá una diferencia de  $x$  como consecuencia de la formación del recubrimiento. Esta nueva interfaz introduce cambios no solo en el espesor sino que también disminuye la velocidad de flujo de calor entrante en el sustrato, incrementando el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio térmico. Así pues, el tiempo  $\tau$  que tarda el sustrato, con un espesor total de 4  $mm$ , en alcanzar el equilibrio térmico con el baño es de 132.92 s. Un tiempo menor que el vislumbrado en la figura 6.3 en la cual se ve como a partir de 300 s el espesor del recubrimiento comienza a disminuir.

## *A-2 Proceso de esferoidización*

La morfología de los compuestos intermetálicos y del silicio eutéctico cambia cuando la aleación es sometida a tratamientos a elevadas temperaturas durante largos periodos de tiempo. Dichos cambios, tienen lugar a través de fragmentación y redondeo de las agujas de silicio [4-6] permitiendo variar de este modo la forma y distribución de los cristales de silicio eutéctico.

El crecimiento y evolución de las partículas de *Si* hexagonales que se muestran en las imágenes C y D (*Fig. 6.2*) se puede recoger en tres etapas:

### 1 Etapa de subdivisión o escalonamiento.

En este primer estadio de la evolución, los cristales de *Si* aparecen en aquellos puntos más activos con mayor energía libre, llamados escalones de esferoidización. Los contornos o aristas de los cristales aparecen redondeados después de la subdivisión, debido a la redisolución parcial del *Si* eutéctico; su división produce una reducción de su longitud. De este modo su número aumenta y su morfología tiende hacia formas más esféricas.

El escalonamiento tiene lugar en un amplio margen de tiempos y depende de la temperatura. A bajas temperaturas, esta primera etapa siempre tiene lugar, existiendo una subdivisión previa en estrechamientos o puntos de crecimiento de los brazos dendríticos.

## 2 Etapa de crecimiento

Tras producirse la subdivisión de las partículas de silicio, el siguiente paso es el de crecimiento, en el que unas partículas crecen a expensas de otras por la falta de homogeneidad del silicio en la matriz, lo que supone la existencia de un gradiente de concentración, el cual provoca un flujo de átomos de *Si*, desde las partículas de menor radio hacia las de mayor. Y desde el recubrimiento hacia la matriz de *AlSi-12* comenzando de este modo la disolución del recubrimiento que se encuentra en contacto con la matriz. A partir de la gráfica de espesor *versus* tiempo de inmersión (*Fig. 6.3*) se puede afirmar que no es hasta los 300 s de inmersión, para una temperatura de 765 ° C, cuando da comienzo esta etapa. Hasta entonces el espesor del recubrimiento permanece constante con espesor entorno a las 17  $\mu\text{m}$ .

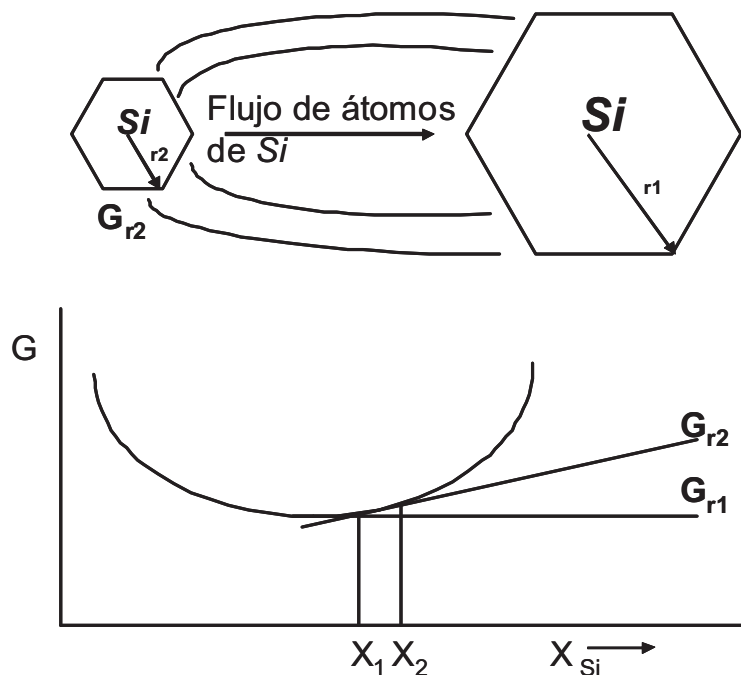
## 3 Etapa de esferoidización

En esta última etapa la esferoidización se superpone a la de crecimiento. La evolución descrita se puede considerar válida para cualquier estructura, independientemente del contenido de silicio de la aleación.

En la etapa de esferoidización [7], se aprecia que unas partículas crecen a expensas de otras, tal y como se puede apreciar en la imagen D (*Fig. 6.22*). Si se consideran dos partículas adyacentes con diferente diámetro, la concentración de soluto en la matriz adyacente a la partícula aumenta cuando el radio de curvatura decrece debido al efecto Gibbs-Thomson, [8] produciéndose por tanto una falta de homogeneidad de *Si* en la matriz de *Al*, lo que supondrá la existencia de un gradiente de concentración en la matriz. Con el fin de mantener el equilibrio en la interfaz se producirá la difusión

de átomos de *Si* desde las partículas de menor radio a las de mayor radio [9]. El resultado es que el número total de partículas decrece y el radio medio crece con el tiempo (*Fig. A-2.1*).

La razón del crecimiento de una partícula de *Si* radica en que cuando el radio de curvatura es pequeño, la energía libre molar de la partícula es mayor que para otra partícula con un radio de curvatura más grande. Puesto que la energía libre molar disminuye al aumentar el radio de curvatura, el número de partículas decrece al incrementarse el tiempo pero sin embargo, estas presentan un tamaño mayor tal y como se aprecia en la imagen D (*Fig. 6.2*).



**Figura A-2.1.** Esquema correspondiente a las curvas de energía libre de Gibbs para las fases *Al* y *Si* según el tamaño (radio) de los cristales [10].

*Referencias*

- <sup>1</sup> W. D. Callister. Materials Science and Engineering. Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2003. pp. 755.
- <sup>2</sup> R. Kayikci. Metal-Mold Contact and Heat Transfer Turing Casting Solidification. Ph. D. thesis. The University of Manchester; 1999.
- <sup>3</sup> W. D. Griffiths. The heat-Transfer Coefficient Turing the Unidirectional Solidification of an Al-Si Alloy Casting. Metall. Mater. Trans. B, 1998; 30: 473-482.
- <sup>4</sup> A. J. Criado, A. Lopez, J. M. Gómez de Salazar, Z. Oteló. Mejora de las propiedades mecánicas Al-Si por colada en coquilla refrigerada y posterior recocido de esferoidización. Revista Fundición, 33, 6 (1987) 27-30.
- <sup>5</sup> A. J. Criado, A. Lopez, J. M. Gómez de Salazar, P. Hierro. Aleaciones del sistema Al-Si: Moldeo en coquillas refrigeradas y posterior tratamiento de recocido de esferoidización, Revista Técnica Metalúrgica, 286, (1988), 4-14.
- <sup>6</sup> F. Paray, J. E. Gruleski. Modification a parameter to consider in the heat treatment of Al-Si alloys. Cast Metals, 5, 4, (1993), 187-198.
- <sup>7</sup> F. A. Calvo, A. K. Criaro, J. M. Gómez de Salazar, F. Molleda. Influencia de los tratamientos térmicos de esferoidización sobre la dureza de las aleaciones del sistema Al-Si. Revista de Metalurgia, 21, 6 (1985), 342-345.
- <sup>8</sup> D. A. Porter, K. E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys, 2<sup>nd</sup> Edition, Ed. Chapman & Hall, London (UK), (1992), 314-318.
- <sup>9</sup> R. E. Smallman. Phase Transformation I-precipitation hardening transformation. Modern Physical Metallurgy, 4<sup>a</sup> ed., Butterworth London (UK), (1985), 378-417.
- <sup>10</sup> M. A. Martínez, A. J. Criado, J. M. Gómez de Salazar. Crecimiento dendrítico del silicio en aleaciones ligeras del sistema Al-Si. Revista Técnica Metalúrgica, 296, (1985) 32-36.

*Apéndices*

---

*Nomenclatura*

---

**A**

a	Radio de contacto circular
a	Parámetro de red
$a_c$	Radio de un núcleo hidrostático
A	Área superficial de una huella residual
AFM	Atomic Force Microscopy
AISI	American Iron and Steel Institute
Al	Aluminio
$\alpha$	Fase alfa del titanio
$\alpha$	Fase martensita del acero
$\alpha$	Semiángulo apical de un cono
$\alpha$	Nomenclatura según Gupta de la fase $Al_8Fe_2Si$
$Al_2O_3$	Alúmina
$A_p$	Área proyectada
Ar	Argon

**B**

$\beta$	Fase beta del titanio
---------	-----------------------

## Nomenclatura

---

$\beta$ la superficie	Radio de inclinación de un indentador con respecto a
$\beta$	Constante dependiente de la geometría de la punta
$\beta$	Nomenclatura según Gupta de la fase $Al_5FeSi$
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo

### C

c	Longitud de grietas radiales
c	Parámetro de red
C	Carbono
C	Factor de constricción
C	Radio de una hemiesfera plástica
$C_\phi$	Constante de restricción plástica
Cl <sup>-</sup>	Anión de cloro
cp	Comercial puro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
$Cr_2O_3$	Cromia

### D

$\delta$ circular	Distancia próxima entre dos puntos en un contacto
d Vickers	Longitud correspondiente a la diagonal de una huella

### E

E	Módulo de Young
E*	Módulo de Young reducido
E <sub>i</sub>	Módulo de Young del diamante
EDX	Electron Dispersion Spectroscopy
$\epsilon$	Constante dependiente de la geometría del indentador



**F**

FCC	Cúbica centradas en las caras
Fe	Hierro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita

**G**

$\gamma$	Fase austenita del acero
GPa	Gigapascales

**H**

h	Profundidad en el perfil de la superficie deformada
h <sub>a</sub>	Profundidad del contacto circular
h <sub>c</sub>	Profundidad de contacto en una indentación instrumentada
h <sub>f</sub>	Profundidad total de penetración
h <sub>max</sub>	Profundidad de contacto máxima en una indentación instrumentada
h <sub>p</sub>	Profundidad de penetración media en un contacto circular
HCA	Hidroxicarbonato de apatita
HCP	Hexagonal compacta
H	Dureza
HA	Hidroxiapatita
H <sub>2</sub> O	Molécula de agua

**I**

ISE	Indentation Size Effect
-----	-------------------------

## *Nomenclatura*

---

### **K**

k	Constante de fuerza de un cantilever
K <sub>C</sub>	Valor de tenacidad a fractura

### **L**

L <sub>C</sub>	Carga crítica
----------------	---------------

### **M**

Mn	Manganeso
MPa	Megapascales
Mo	Molibdeno
μ	Coefficiente de fricción

### **N**

N	Nitrógeno
Nb	Niobio
Ni	Niquel
N <sub>2</sub>	Molécula de nitrógeno
ν	Coefficiente de Poisson
ν <sub>i</sub>	Coefficiente de Poisson del diamante
n	Coefficiente de endurecimiento por deformación
Na <sup>+</sup>	Catión de Sodio

### **O**

O	Oxigeno
OH <sup>-</sup>	Grupo hidroxilo

**P**

P	Carga empleada en los ensayos de indentación
$P_{\max}$ descarga	Carga máxima alcanzada en las curvas de carga- descarga
P	Fosforo
ppm	Partes por millón
$p_m$	Presión media en el contacto
p.i.e	Punto isoelectrico
pH	Potencial de hidrógeno
PVD	Physical Vapour Deposition

**R**

R	Radio de la una esfera
---	------------------------

**S**

S	Azufre
S	Rigidez en el contacto de superficie indentada
Si	Silicio
$SiO_2$	Sílice
SEM	Scanning Electron Microscopy
SS 316 LVM	Stainless Steel 316 Low Vacuum Melting
STM	Scanning Tunnelling Microscopy
$\sigma_f$	Flujo de tensión
$\sigma_y$	Límite elástico
$\sigma_z$	Tensión en la dirección z
$\sigma_r$	Tensión residual

**T**

$\tau$	Tensión de cizalla
--------	--------------------

## *Nomenclatura*

---

$\tau_4$  Nomenclatura correspondiente al competo  
intermetálico:  $Al_3FeSi_2$

$\tau_5$  Nomenclatura correspondiente al competo  
intermetálico:  $Al_5FeSi$

$\tau_6$  Nomenclatura correspondiente al competo  
intermetálico:  $Al_8Fe_2Si$

$\theta$  Semiángulo apical

Ta Tantalio

Ti Titanio

TiO<sub>2</sub> Rutilo

### **V**

V Vanadio

### **X**

XRD X Ray Diffraction

### **Y**

Y Límite elástico

*Publicaciones, patentes y  
congresos*

---

*Publicaciones*

*2011*

---

**[7] Título:** Corrosion behaviour and biocompatibility of a novel Ni- free intermetallic coating growth on austenitic steel by hot dipping in an Al-12.6%Si alloy

**Autores:** M.A. Arenas, **E. Frutos**, L. Saldaña, A. Conde, L. Labajos-Broncano, M.L. González-Martín, J. L. González-Carrasco, N. Vilaboa.

**Revista:** Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2011; 22: 1005-1014.

**[6]** **Título:** Nanomechanical properties of novel intermetallic coatings developed on austenitic stainless steels by siliconisation in the liquid phase

**Autores:** **E. Frutos**, R. Martínez-Morillas, J. L. González-Carrasco, N. Vilaboa

**Revista:** Intermetallics. 2010; 19: 260-266.

**[5]** **Título:** Superficial severe plastic deformation of 316 LVM stainless steel through grit blasting: Effects on its microstructure and subsurface mechanical properties

**Autores:** M. Multigner, S. Ferreira, **E. Frutos**, M. Jaafar, J. Ibáñez, P. Marín, T. Pérez-Prado, G. González-Doncel, A. Asenjo, J.L. González-Carrasco

**Revista:** Surface and Coating Technology. 2010; 205: 1830-1837.

**[4]** **Título:** Novel approaches to determining residual stresses by ultramicroindentation techniques: Application to sandblasted austenitic stainless steel

**Autores :** **E Frutos**, M. Multigner, L. González-Carrasco

**Revista:** Acta Materialia. 2010; 58: 4191-4198.

*2009*

---

**[3]** **Título:** Development of hard intermetallic coatings on austenitic stainless steel by hot dipping in an Al-Si alloy

**Autores:** E Frutos, L. González-Carrasco, C. Capdevila, J. A. Jiménez, Y. Houbaert

**Revista:** Surface and Coatings Technology. 2009; 203: 2916-2920.

**[2]** **Título:** Interrogations on the sub-surface strain hardening of sandblasted *Ti-6Al-4V*

**Autores:** M. Multigner, E Frutos, J. L. Mera, J. Chao, L. González-Carrasco.

**Revista:** Surface and Coatings Technology. 2009; 203: 2036-2040.

*2008*

---

**[1]** **Título:** Influence of the sandblasting of 316 LVM steel on the subsurface microstructure: implications on the magnetic and mechanical properties.

**Autores:** M. Multigner, E Frutos, J. L. González-Carrasco, J.A. Jiménez, P. Martín, J. Ibáñez.

**Revista:** Materials Science and Engineering C. 2009; 29: 135-1360.

## *Patentes*

*2010*

---

**[1]** **Título:** Procedimiento de obtención de un biomaterial con recubrimiento metálico

**Autores:** JL Gonzalez-Carrasco, **E. Frutos**, L. Saldaña, N. Vilaboa..

**N. de solicitud:** ES1641.784

**Países:** Ámbito nacional

**[2]** **Título:** Material compuesto de polímero con partículas de magnesio para aplicaciones biomédicas.

**Autores:** J.L. Gonzalez-Carrasco, M. Multigner, M. Lieblich, M-Muñoz, **E. Frutos**, L. Saldaña, N. Vilaboa.

**N. de solicitud:** ES1641.785

**Países:** Ámbito nacional



*Congresos*

*2010*

---

**[13]** Congreso: EUROMAT 2011

**Título:** Assessment of toughness by nanoindentation techniques of novel intermetallic coatings growth on medical stainless steel.

**Autores:** E. Frutos, A. Cuenvas, J.L. González-Carrasco, F. Martín, N. Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** Montpellier (Francia).

**[12]** Congreso: BIO-COAT 2010

**Título:** Siliconisation of metallic biomaterials: a novel coating approach to enhance their biocompatibility?

**Autores:** E. Frutos, L. Saldaña, N. Vilaboa, J.L. González-Carrasco.

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España).

**[11]** Congreso: XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Nuevos recubrimientos intermetálicos obtenidos en el acero 316 LVM mediante siliconización en fase líquida de aleaciones Al-Xat.%Si.

**Autores:** E. Frutos, D. Álvarez, L. Fernández, N. Vilaboa, J.L. González-Carrasco.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España).

**[10] Congreso:** XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Viabilidad del chorro de agua a alta presión como método alternativo para incrementar la rugosidad de materiales metálicos con aplicaciones biomédicas.

**Autores:** M. Lieblich, S. Barriuso, M. Multigner, I. Etxeberria, **E. Frutos**, A. Alberdi, A. Rivero, J.L. González-Carrasco.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España).

**[9] Congreso:** XI CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Nuevos Materiales Compuestos Polímero/Metal Biocompatibles y Reabsorbibles.

**Autores:** M. Muñoz, M. Multigner, S. Cifuentes, **E. Frutos**, M. Angulo, M. Lieblich, J.L. González-Carrasco.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** Zaragoza (España).

**[8]** Congreso: NINHT ANNUAL MICRO MATERIALS EUROPEAN USER MEETING.

**Título:** Assessment of subsurface residual stresses in grit blasted austenitic stainless steel by means of ultramicroindentation techniques.

**Autores:** E. Frutos, M. Multigner, J.L. González-Carrasco.

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** Praga (Republica checa).

**[7]** Congreso: XXXII CONGRESO DE LA SOCIEDAD IBÉRICA DE BIOMECÁNICA Y BIOMATERIALES

**Título:** Desarrollo de nuevos recubrimientos intermetálicos en el acero 316 LVM con aplicaciones médicas.

**Autores:** E. Frutos, L. Saldaña, M. Multigner, J.L. González-Carrasco, N Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** Palma de Mallorca (España)

**[6]** Congreso: 22 EUROPEAN CONFERENCE ON BIOMATERIALS

**Título:** Development of Ni-free intermetallic coatings on 316 LVM steel for medical applications.

**Autores:** E. Frutos, L. Saldaña, M. Multigner, J.L. González-Carrasco, N Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** Palma de Mallorca (España)

*2008*

---

**[5] Congreso:** EIGHTH ANNUAL MICRO MATERIALS EUROPEAN  
USER MEETING

**Título:** Assessment of mechanical properties of thin intermetallic coatings developed on the 316 LVM austenitic stainless steel.

**Autores:** E. Frutos, M. Multigner, J.L. González-Carrasco, y N. Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** Madrid (España).

**[4] Congreso:** 7 IBERIAN VACUUM MEETING AND 5 EUROPEAN  
TOPICAL CONFERENCE ON HARD COATINGS

**Título:** Development of novel hard metallic coatings on 316 LVM steel by hot dipping in Al-Si alloy.

**Autores:** E. Frutos, M. A. Arenas, L. Saldaña , M. Multigner, J.L.González-Carrasco, J. de Damborenea, y N Vilaboa..

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** Lisboa (Portugal).

**[3] Congreso:** X CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Procesado y caracterización de nuevos recubrimientos en el acero 316 LVM, obtenidos mediante siliconización en fase líquida, con posibles aplicaciones biomédicas.

**Autores:** E. Frutos, J.L. Gonzalez-Carrasco, L. Saldaña, C. Capdevila, M. Multigner, y N Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Póster.

**Lugar de celebración:** San Sebastian (España).

**[2] Congreso:** X CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Enriquecimiento en silicio mediante implantación iónica del Ti6Al4V y del acero 316 LVM: caracterización e implicaciones en la respuesta biológica y adhesión bacteriana.

**Autores:** M. Multigner, A. Calzado, C. Serra, J. Perera-Núñez, L. Mera, J.C. Galvan, E. Frutos, L. Saldaña, A.M. Gallardo-Moreno, M.A. Pacha-Olivenza, M.T. Dorado, J.L. González-Carrasco, G. Rivero, L. Munuera, M.L. González-Martín, y N. Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** San Sebastian (España).

**[1] Congreso:** X CONGRESO NACIONAL DE MATERIALES

**Título:** Implicaciones del arenado del acero inoxidable 316 LVM en la respuesta mecánica, magnética y biológica de implantes quirúrgicos.

**Autores:** M. Multigner, A. Calzado, L. Saldaña, E. Frutos, J.L. González-Carrasco, L. Munuera y N. Vilaboa.

**Tipo de participación:** Contribución Oral.

**Lugar de celebración:** San Sebastian (España).

---





