

DISMINUCIÓN DEL DESGASTE DEL PEUAPM EN PRÓTESIS ARTICULARES: RECUBRIMIENTOS DE DLC Y NANOTUBOS DE CARBONO

Proyecto Fin de Carrera

**Ingeniería Técnica Industrial, especialidad Química
Industrial**

Curso: 2011-2012

Autor: Eva Espuelas Izquierdo

Director: Vanesa Martínez Nogués

Ponente: Dolores Mariscal Masot

Departamento: Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos

Agradecimientos

A mis padres, por todo su apoyo y paciencia.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1. EL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR COMO MATERIAL PROTÉSICO.....	6
1.2. ORÍGENES DEL PEUAPM EN LAS ARTOPLASTIAS.....	9
1.3. DESGASTE DEL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR.....	10
1.4. OBJETIVOS DEL PROYECTO REALIZADO.....	12
2. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	14
2.1.MATERIALES.....	14
2.1.1. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR VIRGEN.....	14
2.1.2.RECUBRIMIENTOS DE CARBONO DIAMANTIZADO (DLC).....	16
2.1.3. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR IRRADIADO Y CON VITAMINA E.....	24
2.1.4. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR CON NANOTUBOS DE CARBONO.....	26
2.1.5. BOLAS.....	31
2.1.6. SIMBOLOGÍA.....	32
2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	33
2.2.1. PULIDO DE LAS MUESTRAS.....	33
2.2.2. PROTOCOLO DE LIMPIEZA (ASTMF 2025-00).....	36
3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	37
3.1. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.....	37
3.1.1. DEFINICIÓN DE TRIBOLOGÍA Y DESGASTE.....	37
3.1.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO TRIBOMÉTRICO.....	40
3.1.3. FUNCIONAMIENTO Y SOFTWARE DEL TRIBÓMETRO.....	43
3.1.4. LUBRICANTE.....	50
3.2. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	51
3.2.1. MICROSCOPIA CONFOCAL.....	51
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
4.1. MEMORIA DE FORMA DEL POLIETILENO ¿RECUPERACIÓN DE TODA LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA?.....	55
4.2. ENSAYOS DE DESGASTE.....	64
4.2.1. PEUAPM GUR1050-V RECUBIERTO DE DLC FRENTE A BOLA DE ALÚMINA.....	65

4.2.2. BOLAS DE METAL.....	73
4.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO.....	77
5. CONCLUSIONES.....	82
5.1. ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CON DISTINTAS FORMAS DE ENFRIAMIENTO.....	82
5.2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE DE DIFERENTES TIPOS DE RECUBRIMIENTOS DE CARBONO DIAMANTIZADO (DLC- DIAMOND-LIKE CARBON) SOBRE PEUAPM Y SOBRE CoCrMo COMO MÉTODO DE DISMINUCIÓN DEL DESGASTE EN REGIONES NO ARTICULANTES.....	82
5.3. EFECTO FRENTE AL DESGASTE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) EN PEUAPM.....	83
6. ANEXOS.....	85
ANEXO 1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).....	85
ANEXO 2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO EN MODO AMBIENTAL (ESEM).....	87
ANEXO 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	90
7. INDICE DE ILUSTRACIONES.....	91
8. INDICE DE TABLAS.....	94
9. BIBLIOGRAFÍA.....	96

1. INTRODUCCIÓN

La implantación de biomateriales en el cuerpo humano permite reestablecer funciones biológicas y mecánicas. En las últimas décadas, el número de prótesis implantadas en el mundo ha aumentado considerablemente, por lo tanto los esfuerzos realizados en este campo, son importantes debido a que supone una mejora en la calidad de vida funcional de la población.

Cualquier material implantado debe ser biocompatible, es decir, debe producir el mínimo grado de rechazo. Los productos que se forman a partir de reacciones con los fluidos corporales deben ser tolerados por los tejidos circundantes de tal manera que la función del tejido normal no sea afectada. La biocompatibilidad es una función de la localización del implante, así como de su composición y forma.

El fluido corporal consiste en una disolución aireada a la temperatura del cuerpo que contiene aproximadamente un 1% en peso de NaCl junto a otras sales y compuestos orgánicos en concentraciones mucho menores. Por tanto, los fluidos corporales son altamente corrosivos y en las aleaciones metálicas pueden producir no solo corrosión uniforme sino también ataque por picaduras y corrosión por aireación diferencial; cuando hay tensiones presentes conducen a desgaste, a corrosión bajo tensión y a fatiga con corrosión. Se ha estimado que la velocidad de corrosión máxima tolerable en aleaciones metálicas implantadas es del orden de $2,5 \times 10^{-4}$ mm por año.

Otra consecuencia adversa de la corrosión es la generación de productos de corrosión que pueden ser tóxicos o que pueden interferir en las funciones normales del cuerpo. Estas sustancias son rápidamente transportadas por todo el cuerpo; algunas pueden ser captadas por órganos específicos. Aunque otras pueden ser expulsadas del cuerpo, pueden todavía persistir en concentraciones relativamente altas en virtud del proceso continuo de corrosión.

Los huesos y los componentes de los implantes deben soportar fuerzas que se originan desde dentro del mismo cuerpo, tales como las debidas a la gravedad; además deben transmitir las fuerzas que se originan de la acción muscular tales con el andar. Estas fuerzas son de naturaleza compleja y sus magnitudes, direcciones y velocidades de aplicación varían con el tiempo. Por tanto, las características mecánicas tales como módulo de elasticidad, límite de elasticidad, resistencia a la tracción, tenacidad de fractura y ductilidad son todas importantes consideraciones con respecto a la elección de los materiales de las prótesis de cadera y rodilla.

Por otro lado, para minimizar el desgaste de las superficies articulares, se emplean materiales muy duros. El desgaste no uniforme y excesivo puede conducir a un cambio en la forma de las superficies articulares y originar un mal funcionamiento de la prótesis. Además, se generan partículas de deshecho a medida que las superficies articulares se desgastan uno con otra; la

acumulación de partículas de deshecho en los tejidos circundantes puede producir inflamación.

Las fuerzas de fricción en estas superficies en frotamiento deben ser minimizadas para evitar el aflojamiento de la prótesis, ya que podría experimentar una degradación prematura que exija su reemplazo.

Finalmente, tres importantes factores de los materiales son la densidad, la reproducibilidad de las propiedades y el costo. Es muy deseable que los componentes utilizados sean ligeros, que las propiedades de los materiales de una prótesis a otra sean estables en el tiempo y, desde luego, que el costo de los componentes de la prótesis sea razonable.

En las tendencias actuales de biomateriales para prótesis articulares, se requiere mayor profundización de las bases científicas para afianzar la transferencia de la investigación al uso industrial adecuado. Por otra parte, es necesaria una valoración biológica sólida que apoye el beneficio para la salud de las propuestas de innovación de los biomateriales para estas prótesis.

1.1. EL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR COMO MATERIAL PROTÉSICO.

El polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) es un polímero perteneciente a la familia del polietileno. Este homopolímero lineal-no ramificado presenta notables valores de rigidez, resistencia al impacto y a la abrasión y un bajo coeficiente de fricción debido fundamentalmente a un alto peso molecular ($3-6 \times 10^6$ g/mol). Además de las características anteriores, también son dignas de mención sus propiedades de autolubricación, alta resistencia química, y especialmente su biocompatibilidad. Ésta última y la alta resistencia al desgaste abrasivo son las propiedades que explican el alto interés clínico del PEUAPM y su extendido uso como material ortopédico.

Desde principios de los años 60, el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) mantiene una gran relevancia como biomaterial de interposición en prótesis de cadera y de rodilla,

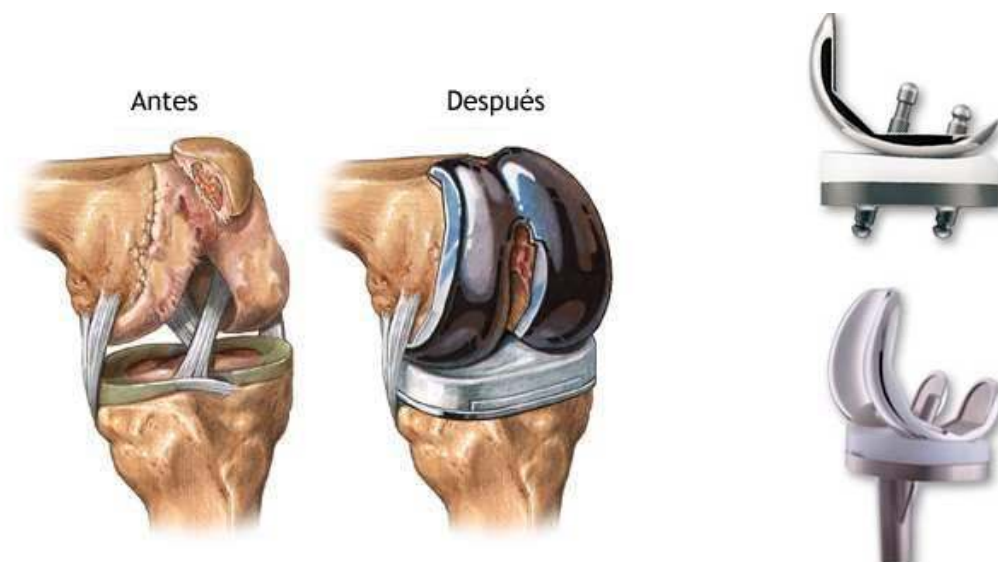


Figura 1. Artroplastia de rodilla.

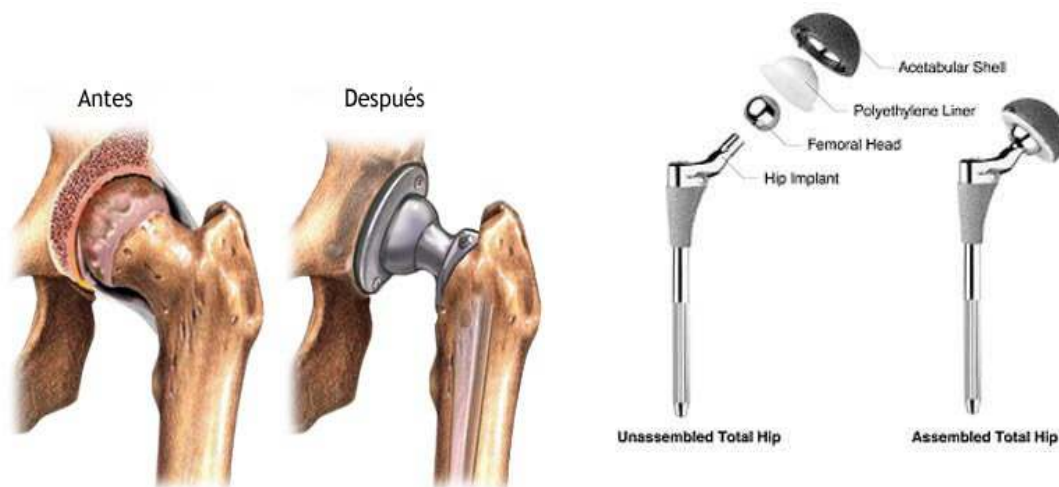


Figura 2. Artroplastia de cadera.

formando parte habitualmente del par de fricción polímero-metal (acero inoxidable, TiAlV, aleaciones cobalto-cromo-molibdeno) o más recientemente del par polímero-cerámica (alúmina). Sin embargo, estos sistemas no son perfectos y su supervivencia está limitada a un máximo de 12-15 años.

El fallo puede tener un origen aséptico, asociado al desgaste y formación de partículas que genera una reacción a cuerpo extraño en el receptor, o por el contrario un origen séptico, con infección del implante que genera una infección osteoarticular secundaria. Esto tiene graves consecuencias para el paciente

(en calidad de vida y en desempeño social y laboral), pero también para la sociedad, que afronta costes económicos muy altos, en una patología creciente y con demanda exponencial.

En ambos modos de fallo, el material que destaca como protagonista principal es el PEUAPM. En el primer modo, la liberación de un alto número de partículas de polietileno en tamaños de máxima reactividad biológica (submicrónicos) se debe al desgaste del material y se asocia a osteolisis y aflojamiento del implante, pese a las excelentes propiedades mecánicas y tribológicas del PEUAPM. En este modo de fallo, generalmente a largo plazo, la generación de partículas ocurre no sólo en las superficies articulares del par de fricción, sino en cualquier interfaz modular. Además, esta limitación del polietileno coincide con el aumento de esperanza de vida en la población de los países desarrollados, el sobrepeso y la demanda de artroplastias por pacientes con patología destructiva articular más jóvenes y activos.

En el segundo modo de fallo, el material se contamina y actúa de reservorio bacteriano, comprometiendo su función y extendiendo la infección al entorno osteoarticular. La infección en prótesis articulares de rodilla se estima entre el 1,3 y el 2,9% y genera ingresos hospitalarios, tratamientos prolongados, cirugías múltiples y, en ocasiones, secuelas graves. Por todo ello, es quizás la complicación local más temible de la cirugía de implantes. La aparición de gérmenes multirresistentes con difícil o imposible tratamiento, la formación de biofilm y la gran facilidad para la adherencia a materiales sobre todo poliméricos de algunas bacterias, han realzado el valor de una profilaxis adecuada y de una menor susceptibilidad del implante a la colonización bacteriana como armas más eficaces, aún para mantener en el futuro el buen servicio actual de los biomateriales implantados.

Ante estos problemas que presenta el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) de uso en prótesis articulares, se siguen buscando modificaciones del material para perfeccionarlo frente a la oxidación o el desgaste (fallo aséptico) y la infección (fallo séptico).

Aunque la combinación metal-polímero es la predominante en las artroplastias de cadera y rodilla, la vulnerabilidad del PEUAPM hace que se mantenga cierta competencia con otros pares de fricción. Hoy en día se usan cuatro pares de fricción dentro del campo ortopédico:

- Metal-polietileno.
- Metal-metal
- Cerámica-polietileno.
- Cerámica-cerámica.

Los implantes metal-metal se vienen usando desde 1938 sustituyendo la articulación natural por componentes fabricados con diferentes metales, aunque en la actualidad se fabrican con la aleación Co-Cr-Mo. A pesar de que las prótesis metal-metal se caracterizan por tasas de desgaste bajas, su aceptación no es muy alta, ya que permanece la controversia sobre los riesgos de la exposición a largo plazo del cuerpo humano a iones metálicos.

Por otra parte, la alúmina y la zircona, dos materiales cerámicos protésicos, también poseen una altísima resistencia al desgaste. Esto motivó el comienzo de su uso clínico en Europa y Japón en los años 70. Además estas cerámicas son biológicamente inertes, por lo que las partículas de desecho generadas por el desgaste de los componentes no producirían reacciones adversas. Estas ventajas se ven eclipsadas por el alto riesgo de fractura frágil inherente a los componentes cerámicos, y en menor medida por una mala osteointegración. El riesgo de rotura hace que los pares cerámica-cerámica exijan una gran precisión quirúrgica, ya que una implantación incorrecta multiplica las propiedades de fractura. Esto, junto con los altos costes, ha limitado el uso de implantes cerámicos. En los últimos años, se vienen realizando importantes esfuerzos para reducir el riesgo de fractura “in vivo” de las cerámicas ortopédicas.

Dado que a pesar de sus inconvenientes son los pares de fricción: metal-PEUAPM y cerámica-PEUAPM los que más se utilizan por su mejor resultado y dado que cada vez más la sociedad pide articulaciones útiles para pacientes de edad media y actividad alta, incluso deportiva. Se sigue investigando intensamente en el polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM-UHMWPE), mediante modificaciones superficiales (recubrimientos) y cambios en su microestructura, para alargar su vida operativa y retrasar los procesos de revisión.

1.2. ORÍGENES DEL PEUAPM EN LAS ARTOPLASTIAS.

La experiencia en cadera con la articulación de metal contra metal (McKee-Farrar) concluyó con la inconveniencia de enfrentar dos superficies metálicas deslizantes en una articulación artificial. Como consecuencia, Sir John Charnley, cirujano ortopédico en el Hospital de Wrightington propuso un material plástico de interposición en su prótesis de baja fricción en la cadera y, tras múltiples ensayos, seleccionó el polietileno (PE). Gunston, en el propio laboratorio de Charnley, aplicó por primera vez este principio a la rodilla en 1968. así nació la primera prótesis de rodilla de deslizamiento fisiológico.

Sir John Charnley, dedicó gran parte de su vida a investigar articulaciones humanas y de animales con el objetivo final de diseñar una articulación artificial lo más idónea posible. La conclusión principal de los estudios de Charnley fue que el bajo coeficiente de fricción de la articulación natural garantiza su óptimo funcionamiento. En el caso de las articulaciones humanas, el bajo coeficiente de fricción lo proporciona el cartílago que favorece la lubricación de toda la articulación. Sin embargo, éste puede perder sus propiedades a causa de enfermedades como la artritis, con lo que la articulación se lubrica deficientemente y el cartílago se va desgastando. Bajo las premisas de la lubricación y e bajo coeficiente de fricción (0.04-0.05), Charnley introdujo en 1962 el PEUAPM. Las pruebas de resistencia a desgaste resultaron excelentes. Una vez comprobadas la biocompatibilidad y la

resistencia química, Charnley fabricó sus prótesis mediante moldeo por compresión y comenzó a implantarlo como parte de artroplastias de cadera en noviembre de 1962.

Este concepto preside desde entonces el trabajo de bioingenieros que procuran, en sus diseños, reproducir al máximo la compleja geometría natural de las artroplastias como garantía de supervivencia protésica. A pesar de los intentos por reemplazarlo por modificaciones o materiales alternativos, éste sigue vigente en las artroplastias articulares que se realizan actualmente.

1.3. DESGASTE DEL POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR.

A pesar de las excelentes propiedades mecánicas del PEUAPM, el desgaste de este polímero se mantiene como limitación principal a la duración de las prótesis articulares. Con el paso del tiempo la acumulación de daño “in vivo” causada por la articulación continuada y por las cargas cíclicas a las que se ve sometido el PEUAPM, dan lugar a la formación de partículas de desgaste. Estas partículas son identificadas como cuerpos extraños por el organismo y dan lugar a una reacción adversa que provoca inflamación dolor e infección. En última instancia, los problemas de osteolisis hacen necesaria la revisión quirúrgica del paciente.

Independientemente que haya o no oxidación, tanto las prótesis de rodilla como de cadera sufren inevitablemente el desgaste de los componentes poliméricos. Si bien el desgaste entre las superficies articulares de una prótesis (figura 3), es un mecanismo fundamental en la producción de partículas, cada vez se está prestando más atención a la producción de partículas en otras superficies de contacto del polietileno en implantes modulares, que fue detectado por primera vez hace 10 años (figura 4).

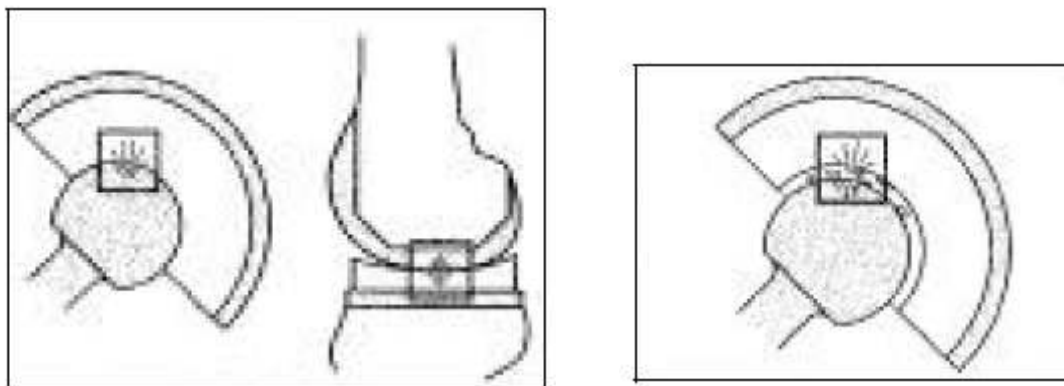


Figura 3. Modo de desgaste 1 (Adhesión) y modo de desgaste 2 (Efecto del tercer cuerpo).

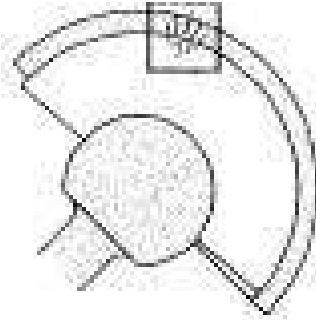


Figura 4: Desgaste en superficies no articulares.

Este desgaste de las superficies no articulares, es uno de los objetivos de este proyecto, se ha relacionado con la micromovilidad en uniones modulares, por insuficiente fijación de partes que en teoría deberían ser fijas, pero que presentan deficiencias en los mecanismos de sujeción a lo largo de su vida útil. Primero fue detectado en la cadera y posteriormente y de manera creciente también en la rodilla. En las figuras 5 y 6 se puede observar marcadas en rojo las zonas a las que se hace referencia anteriormente tanto en artroplastias de rodilla como de cadera.



Figura 5: Reemplazo total de rodilla.



Figura 6: Componente acetabular en una artroplastia de cadera.

Se han propuesto modificaciones en los mecanismos de fijación modular en implantes, para reducir la micromovilidad, que puede oscilar de 5 a 311 micras en cadera, y que provoca el subsiguiente desgaste. El problema fundamental se encuentra en la rodilla, ya que el movimiento de la misma provoca una alta cizalladura entre el polietileno y la base metálica tibial. Una de las modificaciones en estudio, consiste en el revestimiento del polietileno no articular, con recubrimientos de carbono diamantizado (DLC), para conseguir una menor fricción en esa zona.

1.4. OBJETIVOS DEL PROYECTO REALIZADO.

En el presente proyecto se plantean los siguientes objetivos:

1.- Tras diferentes estudios del desgaste del PEUAPM utilizando ensayos tribológicos y posterior tratamiento térmico a 120 grados para eliminar la deformación plástica producida en el ensayo tribológico, ya que este material presenta memoria de forma, se plantea la posibilidad de que no se elimine totalmente esta última y en la determinación posterior mediante microscopia confocal aparezca un factor de desgaste más elevado debido a esta causa. Por tanto, se estudiará la desaparición de la deformación plástica a diferentes temperaturas y con distintas formas de enfriamiento.

2.- Evaluar el comportamiento frente al desgaste de los recubrimientos de carbono diamantizado (DLC- diamond-like carbon) sobre el polietileno de ultra alto peso molecular como método de disminución del desgaste en regiones no articulares. Este material presenta buenas propiedades en cuanto a dureza, bajo coeficiente de fricción, estabilidad química y buena biocompatibilidad, que hacen de él una de las mejores opciones para su integración como componente de biomateriales. El recubrimiento, con distintos espesores, se realizará mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida mediante plasma (PECVD) como propuesta para disminuir el desgaste en regiones no articulares.

3.- Los distintos tipos de recubrimientos de DLC sobre PEUAPM estudiados en los últimos años por el Grupo de Biomateriales, han demostrado problemas de adherencia al realizar ensayos tribológicos. Como esta deposición es menos compleja sobre metal, se depositó DLC sobre bolas de CoCrMo y se estudiará el comportamiento del desgaste de los pares: DLC depositado sobre CoCrMo frente PEUAPM, CoCrMo frente a PEUAPM, DLC depositado sobre CoCrMo frente a DLC depositado sobre PEUAPM. El recubrimiento se ha realizado mediante la técnica de deposición física en fase vapor (PVD) por pulverización catódica (Magnetron Sputtering).

4.- Comprobar el efecto frente al desgaste de los nanotubos de carbono (NTC) en polietileno de ultra alto peso molecular de diferentes fabricantes.

Desde finales de los 90 se comprobó que las prótesis que contenían PEUAPM con cadenas reticuladas presentaban implantadas un mejor comportamiento frente al desgaste. La reticulación se produce habitualmente con irradiación con rayos gamma, que además esteriliza, sin embargo se producen radicales libres que originan posteriormente problemas de oxidación del PEUAPM. En estudios anteriores realizados por el Grupo de Biomateriales, se observó el efecto antioxidante de los NTC así como su respeto por la reticulación previa producida por la radiación, por lo que se decidió comprobar su comportamiento frente al desgaste

2. MATERIALES Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

2.1. MATERIALES

2.1.1. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR VIRGEN

El polietileno (PE) está compuesto de monómeros de etileno (C_2H_4) (figura 7). Estas unidades o monómeros combinados entre sí forman cadenas.

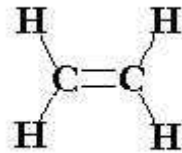


Figura 7. Monómero del polietileno

De acuerdo a las características de peso molecular, densidad y estructura el polietileno puede ser clasificado como:

Polietileno de Baja Densidad (LDPE), es generalmente ramificado, tiene un peso molecular entre 6000 y 40000 g/mol.

Polietileno de Alta Densidad (HDPE), es lineal con un peso molecular de 50000-200000 g/mol.

El *Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)*, tiene largas cadenas lineales, con un peso molecular en el rango de 2-6 millones g/mol. Este último se obtiene a través de la catálisis de Ziegler-Natta para prevenir ramificaciones como ocurre en el LDPE.

El PEUAPM tiene una estructura semicristalina. Las partes cristalinas (45-55%) son regiones donde las largas cadenas se doblan formando una estructura ordenada. La parte no cristalina, llamada amorfa, es donde las cadenas permanecen desordenadas. Las posiciones de los átomos de carbono en la parte cristalina pueden representarse con una celda unitaria ortorrómbica.

Las regiones cristalinas y amorfas están conectadas por largas moléculas, ya que, debido a su longitud, una misma cadena polimérica de PEUAPM puede atravesar varios dominios cristalinos y amorfos como se ve en la figura 8.

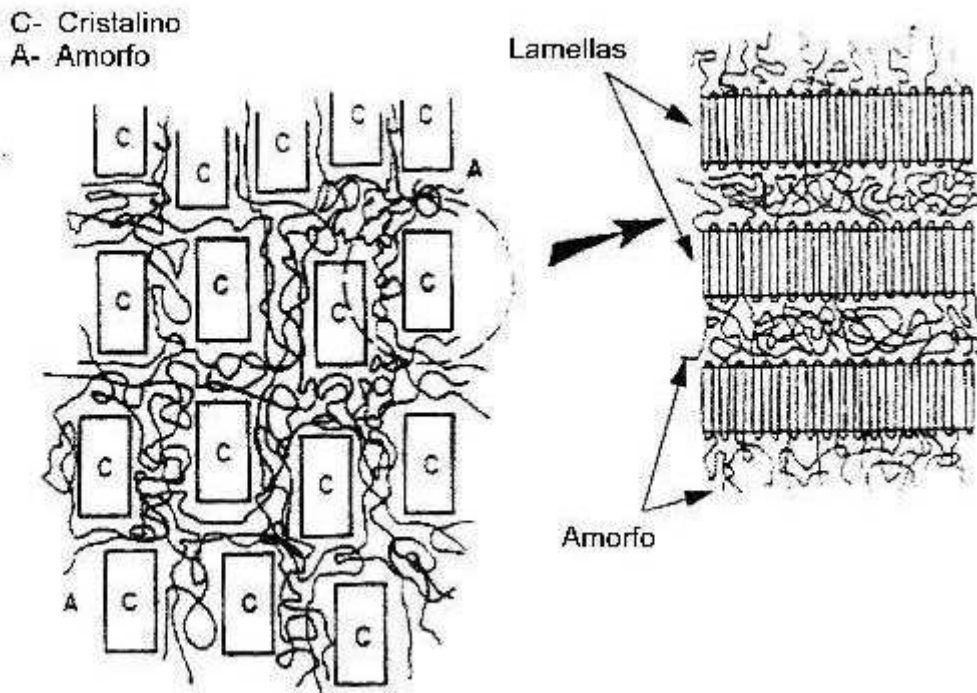


Figura 8. Dominios cristalinos entrelazados con parte amorfa

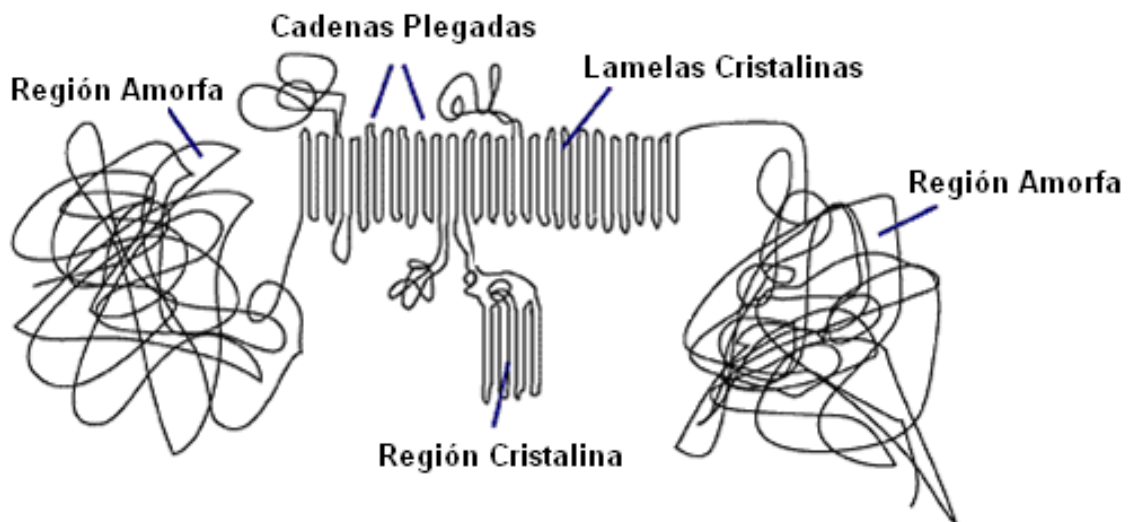


Figura 9. Otra forma de representación de la estructura del PEUAPM.

El largo de las cadenas, el número de enlaces entre ellas y el ser semicristalino le otorga buenas propiedades mecánicas: notable resistencia al desgaste, elevada deformación antes de ruptura, así como altos límite elástico, tensión a rotura, tenacidad y resistencia a la fatiga.

2.1.2. RECUBRIMIENTOS DE CARBONO DIAMANTIZADO (DLC):

Los recubrimientos de DLC (diamond-like carbon), han emergido como un material prometedor para aplicaciones biomédicas debido a sus excelentes propiedades de resistencia a la corrosión, biocompatibilidad y hemocompatibilidad.

La suerte de los biomateriales está determinada por su reacción con el medio biológico. El cuerpo humano es tan sensible y hostil que las propiedades del biomaterial deberían ser tan compatibles como para no perturbar sus diversas funciones.

Las películas de DLC son usadas en una gran variedad de aplicaciones ortopédicas debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, muy próximas a las de un diamante cristalino, presenta inerticidad, resistencia a la corrosión y al desgaste, alta dureza (mayor que 10 GPa), bajo coeficiente de fricción y transparencia en la región del infrarrojo, de ahí el nombre que reciben de carbono diamantizado o carbono tipo diamante (DLC), y a su biocompatibilidad. El principal problema con las prótesis articulares se encuentra en el desgaste y corrosión durante su largo tiempo de uso.

Este tipo de recubrimiento se realiza con objeto de disminuir la formación de partículas deletéreas de polietileno y disminuir también su susceptibilidad a la infección, es decir, que en el momento del implante el recubrimiento actúa como “repelente” de microorganismos y bacterias que puedan provocar infección y como consecuencia complicaciones en el postoperatorio.

En realidad, cuando se habla de DLC y de materiales relacionados, se están considerando una gran variedad de posibles composiciones de carbono e hidrógeno.

La denominación DLC se utiliza para designar materiales con bajo contenido de hidrógeno y con una proporción muy elevada de enlaces sp^3 . En estas condiciones el material presenta una elevada dureza, una considerable resistencia a la abrasión y bajo coeficiente de fricción, condiciones que a priori pueden considerarse como ideales para su integración como recubrimiento de piezas de polietileno para su uso en implantes.

El carbono es el sexto elemento de la tabla periódica y tiene dos isótopos. Es un elemento químico de gran abundancia en la naturaleza y de alta importancia en la formación de muchos materiales tanto orgánicos como inorgánicos. Puede ser encontrado en diferentes variedades alotrópicas tales como el grafito, el diamante, fullerenos o nanotubos y en estado amorfo. Toda esta diversidad de estructuras es consecuencia de sus propiedades físico-químicas y se relacionan con los diferentes estados electrónicos híbridos sp , sp^2 y sp^3 a la hora de formar las uniones químicas, tal como se puede observar en la siguiente figura.

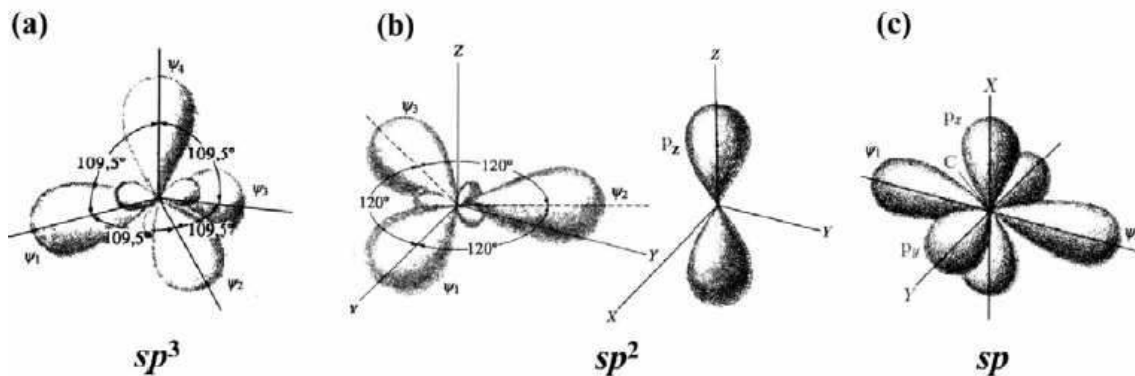


Figura 10. Orbitales electrónicos de los estados híbridos del carbono. a) sp^3 , b) sp^2 , c) sp .

El diamante es una forma cristalina del carbono puro. Consiste básicamente en átomos con hibridación sp^3 dispuestos en una red cúbica centrada en la cara. Debido a la coordinación de 4 átomos dentro de la red y a las uniones entre ellos forman una estructura rígida tridimensional con una gran dureza (100 GPa) y un módulo de elasticidad aproximadamente de 700 GPa.

A lo largo de los últimos años han sido desarrolladas finas capas de carbono tipo diamante. Una de las técnicas de crecimiento de estos recubrimientos es la deposición química en fase vapor asistida mediante plasma (CVD). Los espesores máximos que han logrado obtenerse, son del orden del milímetro, aunque en nuestro caso se obtuvieron espesores de 300 y 500 nm.

Las capas obtenidas mediante este método, a temperatura ambiente, contienen un % de hidrógeno que dependen de los parámetros utilizados para su deposición. Cuanto mayor sea el contenido de hidrógeno, peores serán las propiedades mecánicas del recubrimiento. Esto se puede ver representado en un diagrama de fase ternario, Figura 11.

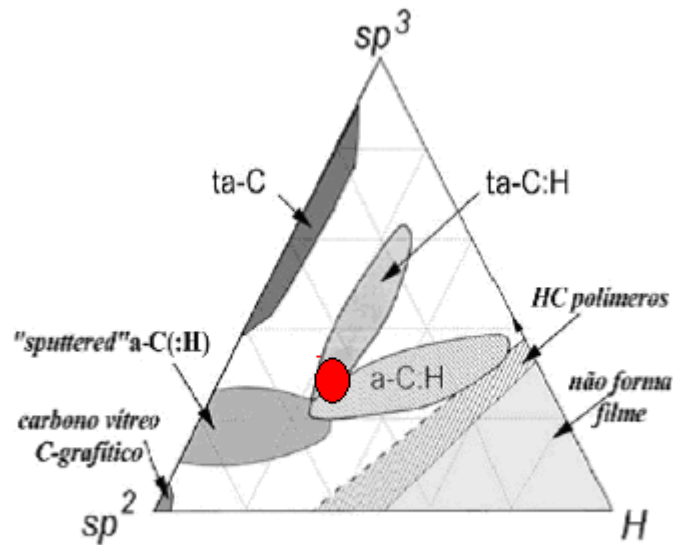


Figura 11. Diagrama ternario para el carbono amorfo.

Existen tres tipos de DLC's:

- *Amorfos hidrogenados (a-C-H)*: contienen menos de un 50 % de uniones sp^3 y alto contenido en hidrógeno.
- *Amorfos tetraédricos no hidrogenados (ta-C)*: el % de uniones sp^3 es mayor que el 70% y tienen el mínimo contenido de hidrógeno.
- *Amorfos tetraédricos hidrogenados (ta-c-H)*: el % de enlaces sp^3 es menor al 70%.

Algunas regiones del diagrama ternario, Figura 11, se definen grupos específicos de carbonos tales como los carbonos amorfos formados por "sputtering", los tetraédricos (ta-C), los grafiticos (ga-C) así como sus fases hidrogenadas. También están representados el carbono vítreo, los polímeros HC y la región en la cual ya no se puede formar el recubrimiento debido al alto contenido en hidrógeno.

Deposición química en fase vapor: CVD

Las técnicas de deposición de materiales a partir de una fase gaseosa permiten obtener recubrimientos uniformes y de espesor controlado de una gran variedad de materiales y, por lo tanto, con un amplio abanico de propiedades. Estas técnicas son de naturaleza atómica, es decir, las especies depositadas son átomos o moléculas o una combinación de las mismas y las más habituales son la deposición física en fase vapor o PVD, y la deposición química en fase vapor o CVD (Chemical Vapour Deposition).

La técnica CVD consiste en el crecimiento de una capa continua y bien adherida sobre un sustrato a partir de la disociación o reacción química de precursores gaseosos en un entorno activado (calor, luz, plasma). También se obtienen una serie de productos secundarios volátiles en las condiciones de crecimiento que son expulsados junto con el gas precursor que no ha reaccionado. El CVD puede operar en un amplio rango de presiones, a una temperatura entre 200 y 1.600 °C, y como gas precursor se puede utilizar un único gas o una mezcla de gases.

Se trata de una técnica conocida desde finales del siglo XIX pero es sólo a partir de los años sesenta cuando de forma creciente se han ido desarrollando distintas aplicaciones. Las principales incluyen capas funcionales aislantes, conductoras y semiconductoras en microelectrónica, recubrimientos protectores de circuitos electrónicos y recubrimientos que mejoran ciertas propiedades superficiales como la resistencia al desgaste, corrosión, oxidación y choque térmico. El CVD también se utiliza para preparar incluso componentes macroscópicos como crisoles, fibras cerámicas para refuerzo en materiales compuestos y polvos muy finos para pulvimetalurgia. En la actualidad existe un fuerte interés en explorar la potencialidad de la técnica de CVD en áreas emergentes como la nanotecnología y en estructuras microelectromecánicas.

Existen una gran variedad de técnicas CVD que se pueden clasificar en función de distintos parámetros, como la temperatura (alta temperatura o baja temperatura), la presión (baja presión, presión atmosférica o alta presión), la fuente de energía para activar las reacciones (térmica, plasma, láser, fotones), los precursores (organometálicos, hidrocarburos, hidruros) o el tipo de reactor y su configuración.

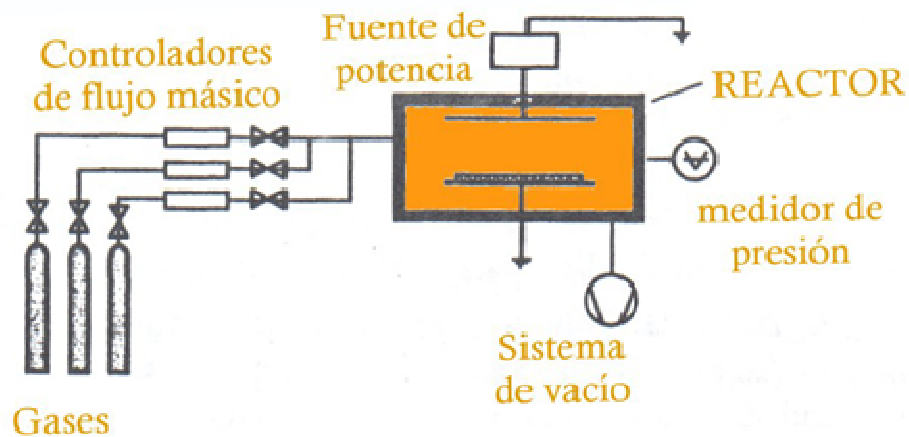
El método **PECVD** es una deposición química en fase vapor activada por plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Puede operar a bajas temperaturas (25-450 °C) y bajas presiones 200-600 Pa. En este caso, la aplicación de una descarga eléctrica al gas a baja presión genera un plasma frío en el que las moléculas precursoras son ionizadas y disociadas por la interacción con los electrones (reacciones homogéneas). Este proceso produce iones, radicales químicamente activos que experimentan las reacciones heterogéneas en o cerca del sustrato y que dan lugar a recubrimiento. El régimen de trabajo es de control superficial y se puede depositar Si, SiO₂, Si₃N₄, WSi₂, TiN, TiC, Al₂O₃, aleaciones Si-C, aleaciones Si-Ge, diamante, o como en este proyecto DLC (Diamond-like Carbon).

En general, el PECVD puede operar en modo directo y en modo remoto. En el primero, los sustratos que se vayan a recubrir se colocan directamente en el seno del plasma. En el modo remoto, el diseño del reactor permite generar el plasma en una región alejada de la zona de deposición y el transporte de las especies neutras reactivas hasta el sustrato, de esta forma se limita el efecto dañino de los iones energéticos y electrones sobre la capa, ya que éstos no pueden alcanzar e sustrato.

Sus principales ventajas son la posibilidad de recubrir sustratos que no soportan elevadas temperaturas como en el caso de los polímeros, los altos ritmos de deposición, la buena adherencia del recubrimiento y la reducción de las tensiones mecánicas. La principal desventaja es la dificultad para depositar capas de alta pureza y que los recubrimientos que se obtienen son de compuestos no estequiométricos. Este hecho se debe a la incompleta desorción de los subproductos de las reacciones y de las moléculas precursoras que no reaccionan.

A continuación se muestra un esquema del reactor de plasma:

REACTOR DE PLASMA:



Sistema de control de gases: entrada de precursores, controladores de flujo másico, bombas de vacío y medidores de presión

Reactor de plasma

Fuentes de potencia

Sistemas de seguridad: limitadores de flujo, purgas, detectores, trampas,...

Figura 12. Esquema del reactor de plasma

Un típico equipo de PECVD está formado por varios controladores de flujo másico para los gases, un reactor, una fuente de radiofrecuencias (13.56 MHz) y un sistema de vacío RF-PECVD. Los gases entran en el reactor donde son ionizados mediante electrodos generando un plasma frío. También es común utilizar como fuente de energía un generador de microondas de 2,45 GHz como valor típico **ECR-PECVD** (deposición química en fase vapor activada por plasma con generador de microondas).

En trabajos anteriores a la realización de este PFC se había utilizado DLC depositado sobre PEUAPM por RF-PECVD sin embargo en este Proyecto se ha trabajado con muestras de PE con DLC depositado por ECR-PECVD.

El Instituto de Ciencia de materiales de Madrid (ICMM) preparó capas DLC sobre sustratos de polietileno suministradas por el grupo de la Universidad de Zaragoza. Las capas DLC se han depositado mediante la técnica de CVD asistida por plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance) (figura 13), a partir de mezclas de metano y argón, aplicando durante el proceso de crecimiento una tensión negativa de 200 voltios al sustrato.

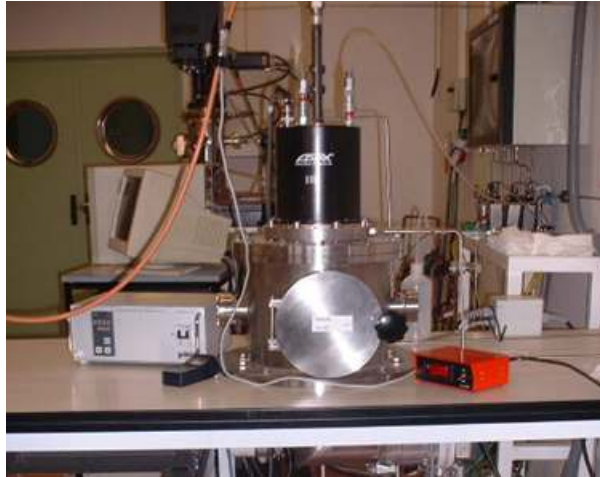


Figura 13. Equipo CVD asistido por plasma ECR (ECR-CVD).

En la tabla 1, están recogidos los parámetros experimentales utilizados durante el proceso de preparación de las capas. Como puede verse, se han crecido cuatro tipos de capas de carbono sobre sustratos de polietileno:

Serie 1: Capas DLC (~500 nm) depositadas en las condiciones indicadas ($\text{CH}_4/\text{Ar}=15/35$, 2×10^{-3} mbar, 30 min y $V_b=-200\text{v}$).

Serie 2: Capas DLC (~500 nm) con nanopartículas de cromo ($\varnothing=50\text{nm}$) incorporadas ($[\text{Cr}]<0.5\%$).

Mejora adherencia: Con objeto de mejorar la adherencia entre la capa DLC y el sustrato, a continuación se depositó una capa polimérica de carbono de adaptación entre ambos. Se crecieron capas poliméricas de carbono de diferente espesor variando el tiempo de formación de este tipo de capa (10 y 20 min de crecimiento).

Serie 3: Capas DLC con una intercapa polimérica (~70 nm) entre el sustrato de polietileno y la capa DLC. Espesor total de la capa~300 nm. La capa polimérica se depositó durante 10 minutos sin aplicar tensión al sustrato durante el proceso de crecimiento, seguido a continuación de 30 min en

las mismas condiciones pero además aplicando -200 v al portasustrato (condiciones de formación de capas DLC).

Serie 4: Capas DLC con una intercapa polimérica (~140 nm) entre el sustrato de polietileno y la capa DLC. Esta serie se obtuvo de forma similar a la serie 3 pero duplicando el tiempo de crecimiento de la capa polimérica (20 min).

Serie	Sustrato	Tipo recubrimiento	Intercapa polimérica	Flujo gases (sccm)		Presión mbar	V _{bias}	Tiempo (min)	Espesor (nm)	Comentarios
				CH4	Ar					
1	Polietileno (U. Zaragoza)	DLC	NO	15	35	2×10^{-3}	-200v	30	~500nm	
2		Cr-DLC	NO				-200v	30	~500nm	Capas DLC con nanopartículas Cr incorporadas
3		DLC + intercapa polimérica	10 min sin bias				0v(10 min)+ -200v (30min)	40	~300nm	Intercapa polimérica~70nm
4			20 min sin bias				0v(20 min)+ -200v (30min)	50	~300nm	Intercapa polimérica~140nm

Tabla 1. Parámetros experimentales utilizados durante el proceso de preparación de las capas DLC.

GUR1050-V con Capa DLC 500nm y GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm

El PEUAPM GUR1050, de grado médico, fue suministrado por la casa comercial Orthoplastic Medical Ltd (Lancashire, UK) en forma de barras fabricadas por extrusión con diámetro 30 mm. En la tabla 2 se muestra los valores certificados por el proveedor para las propiedades más relevantes del material.

PROPIEDAD	RESULTADO TEST	UNIDADES
Densidad	931	Kg/m ³
Contenido de cenizas	<150	mg/kg
Impacto Charpy (doble entalla)	111	KJ/m ²
Límite de fluencia	22,6	Mpa
Carga a rotura	53,2	Mpa
Elongación a rotura	413	%
Punto de fusión	125-135	°C
Módulo elástico	1,0-1,39	GPa
Cristalinidad	45-50	%
Peso molecular	3-6	millones g/mol

Tabla 2. Propiedades físicas del PEUAPM GUR 1050 certificadas por Orthoplastic Medical Ltd

Se han realizado ensayos con muestras de polietileno de ultra alto peso molecular GUR1050 recubierto de DLC, del tipo del de la zona marcada en rojo en el diagrama de la figura 11, mediante la técnica de deposición química en fase vapor ECR-CVD y también con muestras de este mismo material con la diferencia de que la capa depositada de DLC contiene cromo. La función principal del cromo es actuar como Antimicrobiano

El espesor de las capas de DLC de los sustratos es de 500 nm.

GUR1050-V con Capa DLC 300nm con intercapa polimérica

El método de deposición es el mismo que el de ECR-CVD. Se deposita DLC, del tipo del de la zona marcada en rojo en el diagrama de la figura 11, con una intercapa de un DLC con mayor contenido en hidrogeno, del tipo del que en el diagrama de la figura 11 se denomina HC - Polímeros, que hace que las propiedades sean más similares a las del sustrato (PEUAPM) de manera que las tensiones residuales que se producen al depositar la capa sean más pequeñas y la adhesión sea mejor.

El espesor total de la capa (contando la intercapa inicial) es de aproximadamente 300nm (medido a partir del testigo de silicio que se introduce en la cámara cuando se hace la deposición).

Se han comparado dos muestras (a y b) con diferente espesor de la capa intermedia, siendo el de una de ellas (b) el doble que la otra. El espesor de la muestra "a" es de 70 nm y el de "b" es 140 nm.

2.1.3 POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR IRRADIADO Y CON VITAMINA E

El mayor problema en las prótesis de cadera es el desgaste del material polimérico y los inconvenientes que trae este desgaste en la vida útil de la prótesis, asociado con la fractura y los procesos de fatiga. Por esta razón en los últimos años se ha tratado de reducir este desgaste y los fenómenos que vienen aparejados con el mismo.

El uso del entrecruzamiento con el objeto de mejorar los componentes de las prótesis no es nuevo, ya en 1971 se utilizaron cadenas poliméricas entrecruzadas. Sin embargo un gran interés en el estudio del entrecruzamiento comenzó a fines de los noventa cuando se encontró que estas prótesis tratadas, habían durado más que cualquier otra (entre 14-18 años).

Existen diferentes métodos para producir el entrecruzamiento del UHMWPE, entre los cuales destacan:

1. Rayos gamma, (radiación ionizante)
2. Peróxidos (inducción química)
3. Compuestos de silano (inducción por injerto (grafting))
4. Lupersol 130 (usado como agente de entrecruzamiento)
5. Electrones, (radiación ionizante)
6. Tratamiento con plasma
7. Implantación iónica

La aplicación de una alta energía radiactiva, método más utilizado, tiene como primer efecto la creación de radicales libres por la escisión que se produce en las largas cadenas moleculares. Estos radicales pueden recombinarse entre sí, dando lugar a dobles enlaces carbono-carbono y puntos de reticulación, o bien pueden participar en el ciclo de oxidación del material en presencia de oxígeno.

Por tanto, el ambiente de irradiación será determinante para que predominen las reacciones de recombinación (ambiente pobre en O_2) o las de oxidación (ambiente rico en O_2).

El entrecruzamiento en general hace que el polímero aumente su dureza y su densidad de reticulación, lo que supone una mejora de la resistencia al desgaste prolongando la duración del material en las prótesis además de la esterilización del material.

Sin embargo, la irradiación también provoca que algunos radicales libres sobrevivan atrapados en la fase cristalina. Con el tiempo, estos radicales

pueden tomar parte en el ciclo de oxidación y alterar las propiedades del PEUAPM, empeorándolas.

- Estabilización del PEUAPM mediante vitamina E:

La adhesión bacteriana es la principal causa de las infecciones ocasionadas en los implantes ortopédicos. La infección tiene su origen en la colonización de bacterias que dan lugar a la formación de una biopelícula sobre el implante, siendo el PEUAPM un material propenso a dicha colonización. La incorporación de vitamina E como método de reducción de la oxidación del PEUAPM puede dar lugar a cambios superficiales del material reduciendo la capacidad de adhesión de las bacterias y evitando así la infección. Estudios llevados a cabo demuestran que la presencia de vitamina E reduce la adhesión sobre el PEUAPM de las bacterias *Staphylococcus epidermidis*, especie responsable de más del 80% de las infecciones producidas en implantes ortopédicos.

El desarrollo de una segunda generación de polietilenos altamente reticulados tiene por objeto la eliminación de las deficiencias presentes en los polietilenos de la primera generación, irradiados y estabilizados térmicamente.

Otra razón por la que se realiza la estabilización del PEUAPM altamente reticulado mediante la incorporación de antioxidantes, es la de proporcionar resistencia a la oxidación sin la necesidad de recurrir a un tratamiento de refundido o recocido post-irradiación. Los principales estabilizadores frente a la oxidación son los fenoles impedidos estéricamente, entre los que se encuentran la vitamina E y el Irganox (1010, 1035, 1076). Sin embargo, aunque datos presentes en la literatura muestran que estos antioxidantes son generalmente más efectivos, actualmente siguen apareciendo nuevas alternativas para la estabilización oxidativa del PEUAPM, entre ellos se encuentran el ácido ascórbico, más conocido como Vitamina C, los nitróxidos y algunos lantánidos.

A pesar de los resultados prometedores que presentan otros antioxidantes, estudios sobre los mecanismos de estabilización durante el procesamiento de polímeros han demostrado que la vitamina E es más eficiente en comparación con otros aditivos comerciales. Hoy en día se considera que la vitamina E es por el momento la mejor alternativa para la estabilización oxidativa de los PEUAPMs altamente reticulados.

DSM-I-E DE GRADO MEDICO

El PEUAPM irradiado y con vitamina E utilizado en este proyecto fue DSM MG003 de grado médico, irradiado a 90kGy con irradiación gamma y con un contenido en vitamina E del 0,1 %. Fue suministrado por DSM BIOMEDICAL (NETHERLANDS)

El DSM tiene, en comparación con el GUR1050, menos ramificaciones en su estructura, es decir, es más lineal, lo que da lugar a una mayor cristalinidad.

PROPIEDADES	VALOR TIPICO	UNIDADES
Densidad	938	Kg/m ³
Límite elástico	25	MPa
Resistencia ala rotura	50	Mpa
Elongación	300	%
Resistencia al impacto Charpy	60	Kj/m ²
Punto de fusión	140-145	°C
Cristalinidad	50-55	%

Tabla 3. Valores típicos de las formas fabricadas de MG003.

2.1.4. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR CON NANOTUBOS DE CARBONO

GF y GF CON CNT's

Los nanotubos de carbono (**CNTs**) poseen una composición química y configuración atómica sencilla, sin embargo, dentro de los nanomateriales conocidos exhiben la mayor diversidad y riqueza en la relación estructura-propiedades intrínsecas. Como consecuencia, los nanotubos de carbono son unos materiales de gran versatilidad que presentan propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y ópticas excepcionales que les capacitan para ser utilizados en multitud de aplicaciones.

Una de las aplicaciones más atractivas de los CNTs consiste en fabricar materiales compuestos con diferentes matrices poliméricas para incrementar las propiedades intrínsecas de los polímeros a través de la incorporación de los CNTs. Para conseguir un efecto reforzante por parte de los CNTs, es imprescindible que estos se encuentren dispersos homogéneamente a lo largo de la matriz polimérica. Además, para que se produzca una eficiente transferencia de carga es necesaria una buena unión interfacial entre los CNTs y la matriz. Este hecho es fundamental para conseguir una mejora en las propiedades mecánicas del nanocompuesto.

Debido a que los CNTs tienden a formar agregados, son extremadamente difíciles de dispersar y alienar en una matriz polimérica. Actualmente se utilizan varios métodos para mejorar la dispersión de los CNT sobre matrices poliméricas, entre los que se encuentran los basados en mezcla

en disolución, que es el más habitual, dispersión en estado fundido y la polimerización in situ.

En este material, la biocompatibilidad y toxicidad es un tema que se encuentra en el punto de mira de numerosos estudios científicos, a pesar de todo el esfuerzo invertido para elucidar estos aspectos existe una falta de información sobre los posibles riesgos de estos nuevos nanomateriales.

Existen varios elementos que complican el proceso de determinar el grado de toxicidad de los nanotubos de carbono así como la interpretación de los resultados obtenidos en el estudio de la misma. Por un lado, se ha comentado que los CNTs pueden sinterizarse mediante diversos métodos, los cuales vienen condicionados entre otras cosas, por la aplicación que se tenga en mente. Esto se traduce en la existencia de nanotubos con formas muy variadas. A esto hay que sumarle la dificultad de obtención de muestras que contengan nanotubos de carbono libre de impurezas o trazas metálicas. Es decir, si el material no ha sido purificado correctamente se pueden encontrar restos de partículas de carbono amorfo o restos de partículas utilizadas como catalizadores. Estas partículas han demostrado tener una toxicidad inherente, lo que enmascara la posible toxicidad de los nanotubos de carbono.

En trabajos anteriores del Grupo de Biomateriales se comprobó que un incremento sucesivo de la concentración de los CNTs sobre el polietileno provoca por un lado, una ligera disminución del punto de fusión del polímero y por otro, un significativo descenso en el porcentaje de cristalinidad. Es decir, los CNTs disminuyen la capacidad de cristalización del polímero debido probablemente a la pérdida de movilidad de las cadenas poliméricas por el material reforzante que se traduce también en una ligera disminución del tamaño lamelar.

En cuanto a las propiedades mecánicas de los composites, se comprobó el reforzamiento con CNTs es positivo ya que aumenta la rigidez un 20-40% hasta una concentración del 3%. La incorporación de los CNT contribuye también positivamente a compensar los efectos negativos que la irradiación tiene sobre la tenacidad del PEUAPM debido al incremento de la reticulación.

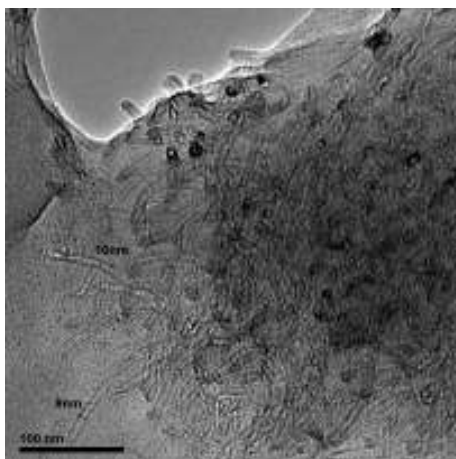


Figura 14. Fotografía de PEUAPM Goodfellow con 3%CNTs tomada con TEM.

La capacidad de reacción por parte de los nanotubos de carbono con los radicales generados durante la irradiación se puso también de manifiesto en las medidas de resonancia de spin electrónico (ESR), donde se observó una disminución de la concentración de radicales conforme aumentaba la concentración de nanotubos, actuando por lo tanto como atrapador de radicales.

El cálculo de los índices de oxidación de los composites después de ser sometidos a un proceso de envejecimiento acelerado, demostró la capacidad antioxidante por parte de los nanotubos de carbono, ya que el incremento de dicho índice fue menor en presencia del material reforzante.

Por último, vieron que los datos de densidad de reticulación así como de índice de transvinilenos mostraban que los CNT son capaces de mantener la reticulación generada en el polímero durante la irradiación, incluso a pesar de su interacción con los radicales generados durante dicho proceso.

El hecho de que la incorporación de los nanotubos de carbono no influya en la eficiencia de la reticulación, es de suma importancia ya que este factor es el responsable de que los composites MWNTC/PEUAPM puedan presentar una buena resistencia al desgaste, por lo que se decidió comprobar su comportamiento frente al desgaste, trabajo abordado por este PFC.

También en trabajos anteriores del Grupo de Biomateriales, se realizó la preparación de compuestos de PEUAPM con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono multicapas (MWNTC) obteniéndose una buena dispersión del material reforzante en el seno de la matriz polimérica.

La matriz polimérica utilizada en la fabricación de los nanocompuestos fue la resina de polietileno de ultra alto peso molecular suministrado por la empresa **Goodfellow** (Huntingdon, England), libre de aditivos. El tamaño de partícula y su peso molecular fueron de 150 μm y $3\text{-}6 \times 10^6$ g/mol, respectivamente.

En la siguiente tabla se muestran los valores certificados para algunas de las propiedades de este material en polvo.

Propiedad	Resultado	Unidades
Densidad	940	Kg/m ³
Módulo de tracción	0.2-1.2	Gpa
Resistencia a la tracción	20-40	Mpa
Elongación a rotura	500	%
Cristalinidad	50-55	%

Tabla 4. Propiedades del PEUAPM Goodfellow

Como material reforzante se utilizaron nanotubos multipaca de carbono denominados Nanocyl700, suministrados por la empresa Nanocyl (Sambreville, Belgium) y producidos con una pureza superior al 90% mediante deposición catalítica (CCVD).

En la siguiente tabla se recogen las propiedades de los CNTs Nanocyl.

Propiedad	Resultado	Unidades
Diámetro medio	9.5	Nanómetros
Longitud media	1.5	Micras
Pureza C	90	%
Óxidos metálicos	10	%
Área superficial	250-300	m ² /g

Tabla 5. Propiedades de los CNTs Nanocyl.

La cristalinidad del PEUAPM Goodfellow con 3% de CNTs es de 49.6 %.

El grado de cristalinidad del Goodfellow y del Goodfellow con nanotubos de carbono, la técnica experimental de caracterización físico-química que se utilizó para calcularla fue Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Se utilizó también otro tipo de nanotubos suministrados por el instituto de Carboquímica (Campus Rio Ebro), denominados nanotubos de carbono de arco ya que fueron producidos por el método de arco de descarga. Estos CNTs son rectos, altamente grafitados, de micrómetros de longitud, tienen entre 20 y 30nm de diámetro, y se prepararon en un depósito eléctrico de arco de descarga bajo condiciones estandar.

El proceso del conformado por moldeo se llevó a cabo mediante una prensa hidráulica Perkin Elmer, provista de dos placas calefactores y un controlador de temperatura. La presión máxima permitida para el trabajo es 19 MPa y la temperatura máxima 300 °C.



Figura 15. Prensa hidráulica y placas calefactoras utilizadas en el proceso de conformado por moldeo.

Dado que como ya se ha indicado que las condiciones del conformado por moldeo de los composites fueron optimizadas en trabajos anteriores, las condiciones que se utilizaron para llevarlo a cabo fueron:

Molde pequeño: Se conforman directamente los “pines” para la realización de los ensayos de desgaste con 3mm de espesor y 20mm de diámetro.

La presión teórica en el molde es 10MPa, pero la presión real no se puede saber exactamente, ya que la presión se utiliza para comprimir el material e introducir en el molde las probetas, pero no se aplica realmente, es más un termoconformado.

Las condiciones del termoconformado fueron:

- **T = 175°C**
- **Pteorica = 10 MPa**
- **5 min de precalentamiento**
- **t = 15 min**
- **Enfriamiento bajo corriente de agua y presión**

Molde grande: Se obtiene una placa circular de 3mm de espesor y 10 cm de diámetro, para la conformación de las probetas a las dimensiones

necesarias para efectuar los ensayos de desgaste se utiliza “un sacabocados”.

En este caso, si que se puede hablar de un proceso de moldeo por compresión, ya que la presión que se aplica con la prensa es la que se aplica 100% al material.

Las condiciones del conformado por moldeo por compresión fueron:

- **T = 175°C**
- **Preal = 10 MPa**
- **5 min de precalentamiento**
- **t = 30 min**
- **Enfriamiento bajo corriente de agua y presión**

2.1.5. BOLAS

Las bolas utilizadas en los ensayos tribométricos son bolas de alúmina (Al_2O_3), bolas de CoCrMo y bolas de CoCrMo recubiertas de DLC.

Bola	Rugosidad (nm)
Alúmina (Al_2O_3)	40
CoCrMo	51
CoCrMo recubiertas de DLC.	65

Tabla 6. Rugosidad de las bolas usadas en los ensayos tribométricos

La deposición de DLC sobre la bola de CoCrMo se realizó mediante la técnica de deposición física en fase vapor (PVD) por pulverización catódica (Magnetron Sputtering). El espesor de capa de DLC depositada sobre la bola es de 800nm. Fueron suministradas por la Universidad de Namur, LARN Laboratory (Laboratorio de Análisis de reacciones nucleares) (Bruselas, Bélgica).

PVD-Magnetron Sputtering

El funcionamiento básico de la deposición por pulverización consiste en producir una descarga eléctrica de forma que los átomos de gas inerte del interior de la cámara de deposición se ionizan, los iones son acelerados por el propio campo eléctrico que produce la descarga y colisionan con el blanco. En la colisión, los iones acelerados arrancan el material del blanco que se deposita sobre el sustrato. Aunque la eficiencia de pulverización, es decir, los átomos arrancados por ión incidente, es función de las características del blanco, de la masa y energía del ión incidente y del ángulo de incidencia, existe tan sólo un orden de magnitud de diferencia en su valor para distintos materiales. Esta variación es muy inferior al caso del ritmo de evaporación en las técnicas térmicas con una variación de hasta cinco órdenes de magnitud. Este hecho favorece que mediante la pulverización de un blanco correspondiente a una aleación o compuesto se pueda producir un recubrimiento que posea unas proporciones similares a las del material fuente.

Los procesos de pulverización son más lentos que los de evaporación, pero tienen la ventaja de ser más limpios, más versátiles, más controlables y no requieren alcanzar altas temperaturas en el material de partida.

2.1.6. SIMBOLOGÍA

La simbología empleada para distinguir y hacer referencia a los diferentes tipos de probetas de PEUAPM que han sido estudiadas, identifica si está irradiada o no, si tiene algún aditivo, el espesor del recubrimiento aplicado y su técnica de deposición.

Tipos de PEUAPM utilizado:

- GUR1050
- GF : Goodfellow
- DSM

Irradiación:

- I : el sustrato está irradiado
- V: el sustrato es virgen

Aditivos:

- E : el polímero contiene vitamina E.
- CNTs : se han añadido nanotubos de carbono.

Técnica de deposición del recubrimiento de DLC (diamond-like carbon):

- ECR-PECVD : deposición química en fase vapor activada por plasma con generador de potencia de microondas (electron cyclotron resonance chemical vapour deposition)

- PVD-Magnetron Sputtering: Deposición física en fase vapor por pulverización catódica.

-

Espesor del recubrimiento de DLC:

- 500nm
- 300nm

Espesor de la intercapa polimérica de DLC:

- 140nm
- 70nm

Bolas:

- Al₂O₃: Alúmina
- CoCrMo: Cobalto Cromo Molibdeno

2.2 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

2.2.1 PULIDO.

Se deben pulir las probetas antes de depositar el recubrimiento de DLC sobre la superficie, para obtener una rugosidad adecuada. Es importante conseguir la mínima rugosidad posible sobre el sustrato ya que después de la deposición del DLC ésta aumentará su valor.

Las muestras de PEUAPM en las que no se deposita DLC, se han sometido a pulido en aquellos casos en que su rugosidad no estuviera en valores similares a los del material en prótesis. Es decir en los casos, que partiendo de barra o placa de PEUAPM se hubiera mecanizado para la conformación de las probetas para el ensayo de desgaste.

Se efectúa utilizando una serie de hojas de lija con abrasivos más finos sucesivamente. En este caso se requerían probetas con rugosidades de 0,15µm.

Por lo general las operaciones de pulido se hacen en seco, sin embargo, en algunos casos, como el de preparación de materiales suaves, se puede usar un abrasivo de carburo de silicio el cual tiene mayor velocidad de remoción y se puede usar con un lubricante, el cual impide el sobrecalentamiento de la muestra, minimiza el daño cuando los materiales son blandos y también proporciona una acción de enjuague para limpiar los productos removidos de la superficie de la muestra para que el papel no se ensucie.

Se pule la superficie a ensayar durante el tiempo indicado y utilizando las lijas con tamaño de grano adecuado.

Para probetas con rugosidades de $0,15\mu\text{m}$ el procedimiento a seguir es:

- 2 min --- lija P400
- 3 min --- lija P600
- 3 min --- lija P1200
- 2 min --- lija P2500
- 2 min --- lija P4000

El desbaste se da por terminado cuando se obtiene una cara perfectamente plana, con rayas muy finas en toda la superficie, producidas en un solo sentido, por el disco abrasivo de grano más fino.

Mediante topografías realizadas con el microscopio confocal, se puede distinguir a simple vista la superficie de una muestra que ha sido pulida hasta una rugosidad de $0,15\mu\text{m}$ de otra sin pulir.

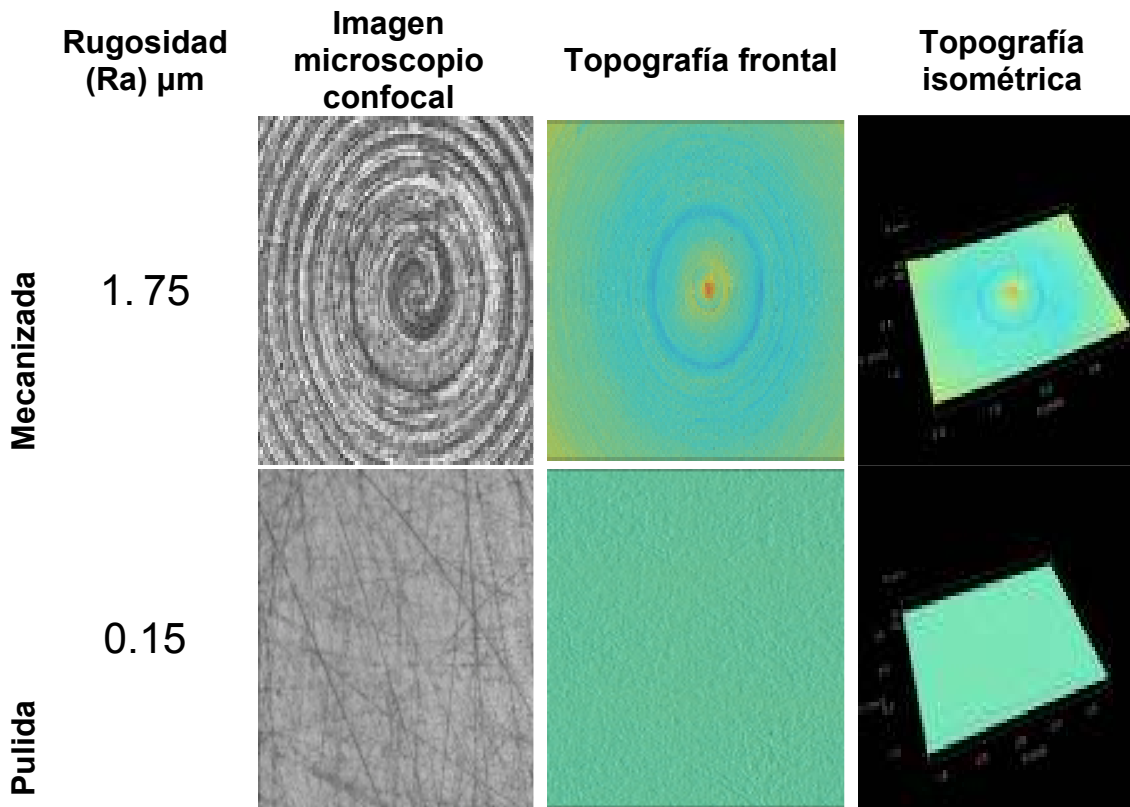


Figura 16. Topografías realizadas mediante Microscopio Confocal de una muestra pulida y otra sin pulir.

La operación completa de pulido se hizo únicamente sobre la cara que estará en contacto con la bola. A la cara opuesta tan sólo se le realizó un pulido superficial para eliminar las marcas procedentes del mecanizado y asegurar la planitud de la misma.

En este proceso, se utilizó una pulidora Struers LABOPOL-1 (Figura 16), a una velocidad de 300 rpm, empleando discos abrasivos de carburo de Silicio (SiC) con un diámetro de 200mm. Las lijas construidas en este material son conocidas como “lijas al agua”, ya que se usan humedecidas con agua.



Figura 17. Pulidora Struers LABOPOL-1



Figura 18: Discos abrasivos de SiC de mayor a menor grano.

2.2.2 PROTOCOLO DE LIMPIEZA (ASTMF 2025-00)

Previo a la deposición del recubrimiento es importante la limpieza cuidadosa de las muestras del polímero para eliminar cualquier impureza que pueda afectar a la deposición de la capa

Así mismo aquellas muestras que han sido sometidas a procesos de pulido para alcanzar la rugosidad deseada, también serán tratadas con este protocolo de limpieza para eliminar cualquier partícula de abrasivo que pudiera interferir en los ensayos tribológicos y por tanto en las medidas de desgaste.

Método para la limpieza de muestras:

1. Frotar suavemente las muestras con un material no abrasivo para quitar las partículas de suero. Verificar bajo una lupa.
2. Enjuagar bajo una corriente de agua desionizada.
3. Limpiar en un limpiador de ultrasonidos.
 - 3.1. Cinco minutos en agua desionizada.
 - 3.2. Aclarar con agua desionizada.
 - 3.3. Diez minutos en 10 ml de detergente líquido de limpieza con ultrasonidos más 500ml de agua.
 - 3.4. Aclarar con agua desionizada.
 - 3.5. Diez minutos en agua desionizada.
 - 3.6. Aclarar con agua desionizada.
 - 3.7. Tres minutos en agua desionizada.
 - 3.8. Aclarar con agua desionizada.
4. Sumergir en alcohol 95 % durante 5 minutos (véase la nota A1.1).
5. Secar en una campana de vacío con un vacío mínimo de 10^{-3} torr durante 30 minutos.
6. Sacar las muestras de la campana de vacío con unas pinzas adecuadas y envolverlas en papel para evitar su contaminación.

Éste es un procedimiento de limpieza apropiado sugerido para metales, cerámicas, carbono, y el polietileno de alto peso molecular.

3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.

3.1. CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA.

3.1.1. DEFINICIÓN DE TRIBOLOGÍA Y DESGASTE.

La tribología estudia la fricción y el desgaste de dos superficies en contacto y en movimiento relativo. El conocimiento que se tiene de ambos aspectos apunta a que su comportamiento no es intrínseco de las propiedades mecánicas de los materiales, sino que también depende de la morfología e interacción de las superficies y de las condiciones de la aplicación específica en la que se desarrolla el contacto. Las fuertes implicaciones económicas del desgaste avalan la continua investigación en este campo, la cual permite aumentar la vida operativa de los componentes sin la consiguiente pérdida de producción y aumento del coste cuando se reemplazan los componentes desgastados.

Cuando existe contacto entre dos cuerpos sometidos a una carga normal, F , para iniciar y mantener el movimiento relativo entre ellos se requiere una fuerza tangencial F_s , que viene expresada por

$$F_s = \mu_i F$$

donde μ_i es el **coeficiente de fricción** que es independiente del área nominal de contacto y mayor en el caso estático que en dinámico.

Existen básicamente tres factores que controlan la fricción entre sólidos no lubricados: la superpie real de contacto A_r , dependiente de la rugosidad de las superficies, la resistencia de las uniones adhesivas que se forman en los puntos en contacto y los mecanismos que intervienen en su ruptura durante el movimiento relativo.

La teoría mecánica del contacto entre materiales sometidos a carga proporciona la distribución de tensiones axiales y cortantes en el contacto y en área real de contacto. De acuerdo a esta teoría, la deformación entre dos asperezas sometidas a carga puede ser elástica o plástica en función de la carga aplicada, F , y del módulo elástico, E , del límite elástico σ_y y del límite elástico a cortadura, τ_c , del material. En el caso de deformación plástica entre asperezas (microsoldadureas), el área real que se crea en el contacto de las mismas y la fuerza tangencial para romperlas vienen dadas por las expresiones siguientes:

$$A_r = F/3 \sigma_y \quad , \quad F_s = A_r \tau_c$$

Teniendo en cuenta la ecuación $F_s = \mu_i F$ y que $\tau_c = \sigma_y/2$, se obtiene un coeficiente de fricción $\mu_i = 1/6$, entre metales que presentan un comportamiento

elasto-plástico perfecto y sin lubricación. Este modelo explica también el menor valor del coeficiente dinámico, debido a que no existe tiempo suficiente para que se formen todas las microsoldaduras durante el deslizamiento.

Además de esta fricción que ocurre por deformación entre las asperezas, también están otros mecanismos. La fricción por arañado (ploughing) ocurre cuando las durezas de los materiales son muy diferentes y las asperezas de un material penetran en el otro de manera que la fuerza tangencial al desplazarlas genera surcos en el material más blando. La fricción por adhesión se debe a la interacción adhesiva que se produce a escala atómica entre las asperezas a través de enlaces de tipo metálico, covalente, iónicos o de Van de Waals, éstos últimos en los contactos entre polímeros. Debido a estos enlaces, la interfaz tiene una resistencia tan alta como la fuerza de cohesión del material.

Por otra parte, la presencia de una película de lubricante entre los dos materiales (lubricación, hidrodinámica) disminuye el coeficiente de fricción, ya que impide la acción de los mecanismos mencionados entre las asperezas al evitar su contacto.

El **desgaste** es un tipo de fallo progresivo que se produce en las superficies de componentes con movimiento relativo y que implica una pérdida de masa del material, w . El desgaste, no sólo se puede expresar como pérdida de masa, sino también como desgaste volumétrico, V . Algunos de los parámetros más significativos que cuantifican el desgaste son:

- Volumen de desgaste (ΔV): es el factor que relaciona la pérdida de masa y la densidad, ρ :

$$\Delta V = \Delta m / \rho$$

- Velocidad o ritmo de desgaste (ω): se define como la pérdida de masa, volumen o espesor por unidad de distancia o tiempo del movimiento relativo entre superficies. La definición más usual es ΔV por unidad de deslizamiento relativo, L , y se expresa en m^{-2} .

$$\omega = \Delta V / L$$

Este parámetro, de acuerdo a la ecuación de desgaste de Archard se relaciona con la dureza H y la carga aplicada F , mediante la expresión

$$\omega = K (F / H)$$

siendo K el coeficiente de desgaste que depende del tipo de lubricación entre las partes en contacto, la velocidad relativa de deslizamiento, v , la

temperatura inicial y las propiedades mecánicas, térmicas y químicas de ambas superficies.

- Coeficiente dimensional de desgaste (k): es el factor que relaciona el ritmo de desgaste por unidad de carga aplicada y unidad de deslizamiento, siendo F la carga normal aplicada y L la longitud de deslizamiento experimentado por los componentes en contacto:

$$k = K/H = \Delta V / F L$$

La introducción de este factor permite comparar técnicas que se realizan con diferente carga y tensión de contacto, aspecto que el ritmo de desgaste no refleja.

- Coeficiente lineal de desgaste: este coeficiente muestra la variación del espesor de los materiales presentes en la zona de contacto. En medicina, se utiliza para expresar el desgaste de los materiales de las prótesis articulares implantadas, y se mide mediante métodos radiográficos.

Una primera clasificación del desgaste se establece en función del comportamiento del ritmo de desgaste al aumentar la severidad de las condiciones de carga, velocidad relativa o temperatura. La representación de k en función de alguna de estas variables muestra una transición a partir de la cual el desgaste se incrementa considerablemente. Por debajo de la discontinuidad el desgaste se denomina suave y por encima severo, independientemente de los mecanismos que intervienen en cada proceso. Estos regímenes se manifiestan en materiales metálicos con diferencias en el tamaño de las partículas de desgaste que se producen, ~100 nm en el suave frente a ~10 µm en el severo, y en el acabado superficial, más rugosos que el inicial en el severo, frente a una superficie más lisa incluso que la de partida en el régimen suave.

Los tipos de desgaste más habituales se producen por

- Adhesión. Cuando las tensiones locales que se desarrollan entre las asperezas que están en contacto son mayores que la fuerza de cohesión del material, se producen partículas del material menos tenaz que se adhieren a la otra superficie formando una película de transferencia. Inicialmente, no se pierde material, ya que se considera una transferencia del material entre superficies; ero, finalmente, sí se produce desgaste, si bien entre superficies del mismo material.
- Abrasión. Cuando existe una fuerte diferencia entre las durezas de los materiales en contacto y bajo la acción de la carga, las asperezas del material más duro penetran en el material blando a través de una deformación plástica. La acción de la fuerza tangencial genera surcos y hendiduras en el material blando, con la consiguiente liberación de partículas. Este desgaste se denomina abrasión por dos cuerpos, para distinguirlo del desgaste por tercer cuerpo en el que una partícula de

otro material y con dureza superior al más blando se interpone entre las superficies en contacto.

- Fatiga. Si en un proceso cíclico de carga se generan estados tensionales en el contacto, superiores al límite de fatiga del material menos resistente a ella, se pueden producir grietas, picaduras, y delaminación. Este desgaste se produce generalmente cuando las superficies en contacto presentan curvaturas muy diferentes, esto es, una baja conformidad, y generalmente el proceso se inicia en la subsuperficie ya que allí es donde aparecen las tensiones cortantes máximas.
- Corrosión. El proceso de fricción puede generar reacciones químicas en la superficie de contacto, tanto entre los mismos materiales como de éstos con el ambiente. Los subproductos de las reacciones pueden constituirse en tercer cuerpo y provocar un desgaste indirecto. En procesos de corrosión, el desgaste puede contribuir a dañar la capa protectora o de pasivación e incrementar a su vez el proceso de corrosión, y por consiguiente, el del daño.

En tribometría unidireccional, un penetrador con forma plana o esférica se carga sobre la muestra de ensayo con un peso exacto conocido. El penetrador se monta en una palanca rígida, diseñada como transductor de la fuerza de fricción. Como la muestra rota, no resbala, las fuerzas de fricción resultantes que actúan entre el *pin* y la muestra se miden mediante las mínimas desviaciones que se producen en la palanca.

El coeficiente de desgaste de la muestra se calcula a partir del volumen de material perdido durante el funcionamiento con una fuerza de fricción específica. Este simple método facilita la determinación y el estudio del comportamiento de fricción y desgaste de casi todas las combinaciones de materiales de estado sólido, con su variación en el tiempo, presión de contacto, velocidad, temperatura, humedad, lubricantes, etc.

3.1.2. DESCRIPCIÓN DEL ENSAYO TRIBOMÉTRICO.

En este estudio de desgaste se utilizó un tribómetro tipo *pin-on-disk* de CSM Instruments (Figura 18), suero bovino como lubricante, muestras de diferentes tipos de PEUAPM y bolas de 6mm de radio.

Se realizaron **22 ensayos tribométricos**:

- En 19 de ellos la muestra de PEUAPM fue desgastada frente a **alúmina**. Los materiales utilizados fueron:
 - PEUAPM Goodfellow conformado por moldeo con molde grande,
 - PEUAPM Goodfellow con un 3% de CNTs Nanocyl como reforzante conformado por moldeo con molde grande,
 - PEUAPM Goodfellow termoconformado con molde pequeño,

- PEUAPM Goodfellow con un 1% de CNTs de arco como reforzante termoconformado con molde pequeño,
 - PEUAPM Goodfellow con un 3% de CNTs Nanocyl como reforzante termoconformado con molde pequeño,
 - PEUAPM GUR1050 con película de DLC recubierto mediante la técnica de deposición química en fase vapor ECR-PECVD,
 - PEUAPM GUR1050 con película de DLC recubierto mediante la técnica ECR-PECVD en la que se ha incorporado cromo
 - y muestras de PEUAPM GUR1050 con película de DLC recubierto mediante ECR-PECVD con intercapa polimérica de DLC siendo el espesor de una el doble de la de la otra.
- Los siguientes ensayos fueron de muestras de PEUAPM frente a bolas de **CoCrMo**:
- Se desgastó PEUAPM de tipo DSM irradiado y con vitamina E frente a una bola de CoCrMo,
 - PEUAPM de tipo DSM irradiado y con vitamina E frente a una bola de CoCrMo recubierta de DLC mediante la técnica de deposición física en fase vapor Sputtering
 - y una muestra de PEUAPM GUR1050 con película de DLC recubierto mediante la técnica de deposición química ECR-PECVD frente a una bola de CoCrMo recubierta de DLC mediante la técnica de deposición física en fase vapor Sputtering.

MUESTRA DE PEUAPM	BOLA
GF conformado por moldeo	Alúmina
GF + 3% CNTs Nanocyl conformado por moldeo	Alúmina
GF termoconformado	Alúmina
GF + 1% CNTs de arco termoconformado	Alúmina
GF + 3% CNTs Nanocyl termoconformado	Alúmina
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	Alúmina
GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm	Alúmina
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica DLC 70 nm)	Alúmina
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica DLC 140 nm)	Alúmina
DSM-I-E	CoCrMo
DSM-I-E	CoCrMo - DLC
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	CoCrMo - DLC

Tabla 7. Ensayos tribométricos realizados

El lubricante utilizado para simular el cuerpo humano era una dilución de suero bovino formado por los siguientes compuestos:

- 0,2% en peso NaN_3 (Azida)
- 20mM de EDTA = 3,7224 gr de EDTA.
- 150 ml de suero bovino (Bovine Serum B-9433, SIGMA- ALDRICH)
- 350 ml de agua destilada.

Estos reactivos (NaN_3 y el EDTA) fueron añadidos para evitar la degradación del suero por bacterias y la precipitación de fosfato de calcio que pudieran afectar al funcionamiento correcto de los ensayos. Para evitar su degradación debía permanecer congelado desde su preparación hasta que fuera a ser usado.

La dilución del suero se realizó porque la cantidad total de proteínas inicial (77 g/l) debía de ser rebajada hasta 20-23 g/l, ya que según distintos estudios, existe una alta dependencia entre la concentración de proteínas y el desgaste producido en las muestras. A mayor concentración de proteínas el desgaste es mayor, ya que conforme va absorbiendo proteínas, la adhesión de la capa se debilita.

Una vez introducido en la cubeta del tribómetro, el suero se calienta a una temperatura de 37 °C para simular con la máxima exactitud las condiciones tribológicas que tienen lugar en las articulaciones del cuerpo humano.

Se aplicó una carga de 5,23 N sobre el penetrador, de los cuales 5 N son debidos a la pesa y 0,23 N al útil portapesas.



Figura 19. Imagen del tribómetro durante un ensayo

Las condiciones de los experimentos fueron:

- Velocidad lineal: 0,05m/s = 120 rpm
- Radios: 4mm
- Temperatura : 37 ° C
- Frecuencia de toma de datos : 0,1 Hz.
- Carga aplicada: 5,23 N.
- Lubricante: suero bovino.

Estos parámetros, así como la composición del suero y el procedimiento de limpieza de las muestras están descritos en la norma ASTM 732-00 Estándar Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials for use in Total Joint Prostheses .

Los ensayos realizados permiten obtener conclusiones sobre la influencia en el desgaste de:

- El espesor de la capa de DLC depositada sobre el polietileno.
- Irradiación de las muestras.
- Duración del ensayo.

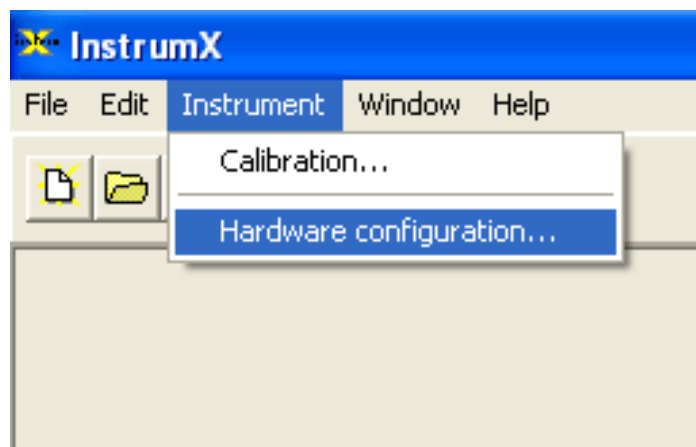
El funcionamiento completo del tribómetro y el software empleado necesario para poder programar y realizar los diferentes ensayos tribométricos, a partir de los cuales se calcularon los desgastes volumétricos de las probetas, así como el coeficiente de fricción entre las bolas de ensayo y las muestras de polietileno de ultra alto peso molecular, se detallan a continuación.

3.1.3. FUNCIONAMIENTO Y SOFTWARE DEL TRIBÓMETRO.

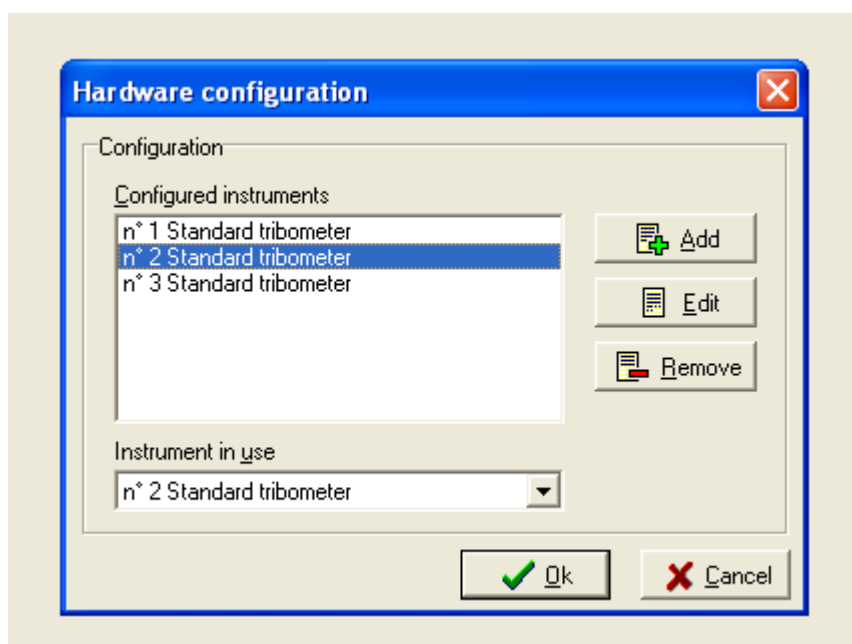
El programa utilizado para realizar los ensayos es el TriboX 4.1. Aproximadamente, una vez a la semana se debe calibrar el equipo para una obtención óptima de resultados.

Se deben seguir los siguientes pasos para la calibración:

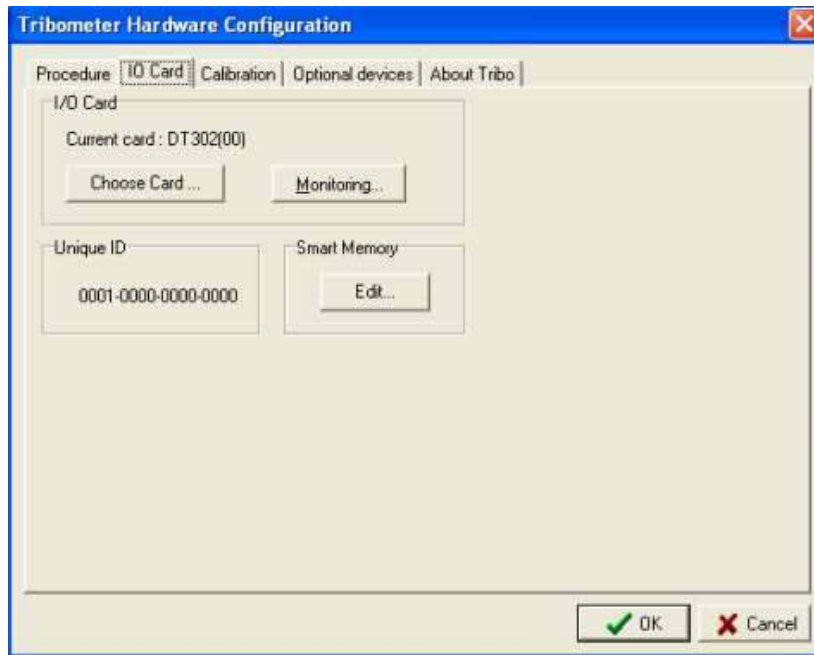
- 1.- Elegir en la barra de menús en la opción *Instrument*.
- 2.- Seleccionar la opción *hardware configuration*.



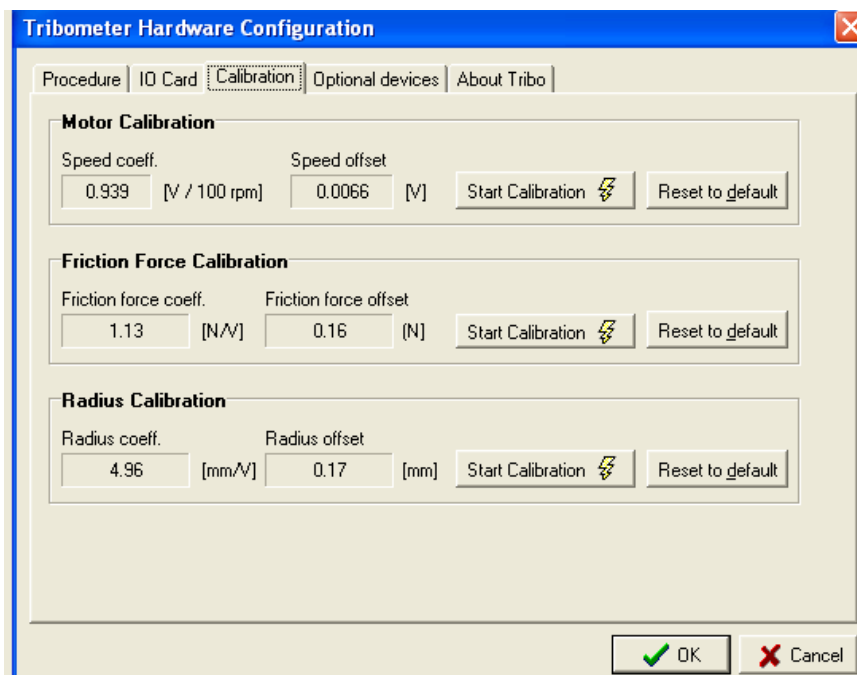
3.- Aparece un cuadro de diálogo en el cual hay diferentes opciones ya configuradas. Se elige la opción que se desea calibrar y se pulsa *Edit*. Este cuadro también ofrece la posibilidad de configurar un instrumento nuevo. Por último, en la opción de *Instrument in use* deberá aparecer la misma opción elegida en *Configured instruments*.



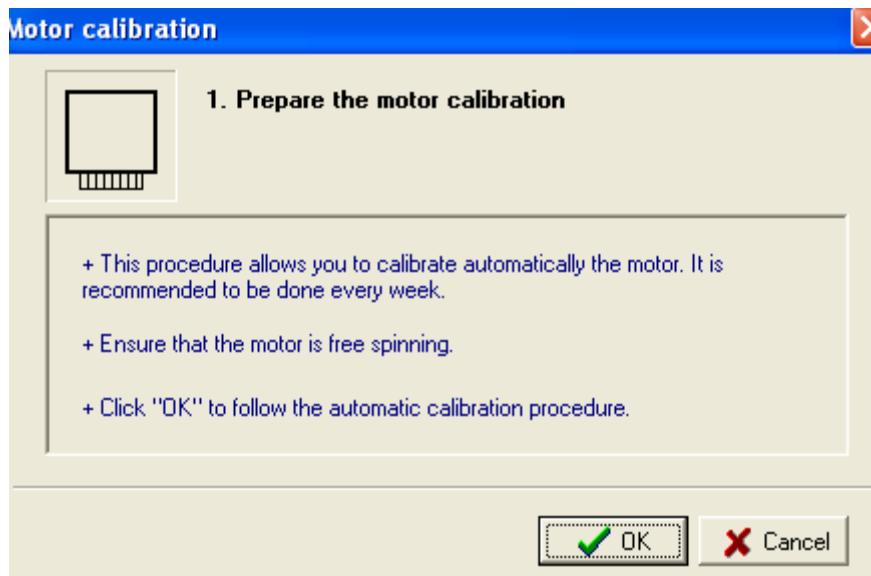
4.- Al pulsar *Edit* se accede a una ventana con varias pestañas. En la pestaña *IO Card* se selecciona la tarjeta DT302(00) pulsando en *Choose card*.



5.- En la pestaña *Calibration* se permite ajustar la velocidad el motor, la fuerza de fricción y el radio de aplicación, pulsando *Start calibration* en cada una de las opciones.



6.- Para calibrar la velocidad del motor seguir las instrucciones que se indican en la ventana siguiente y pulsar *OK*.



7.- Para calibrar la fuerza de fricción seguir las instrucciones que se indican en la ventana siguiente y pulsar *Finish*.

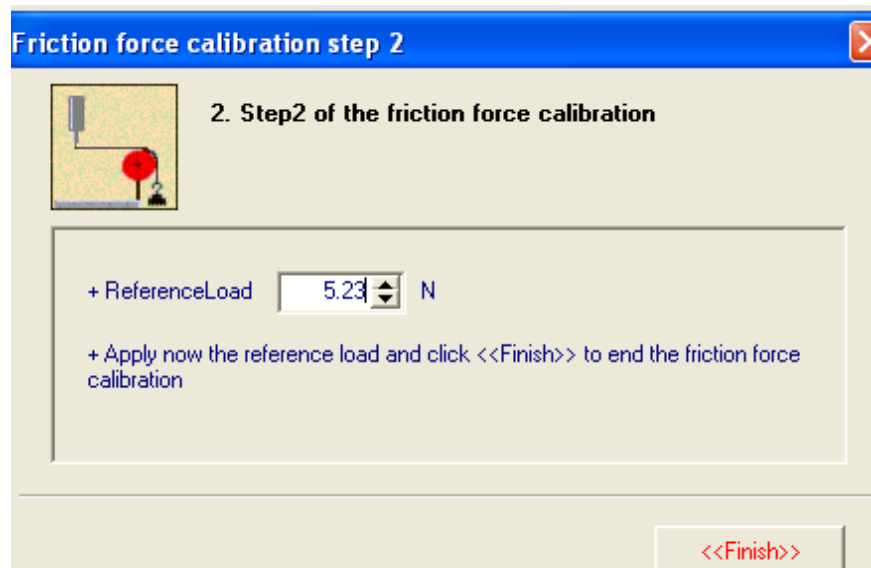
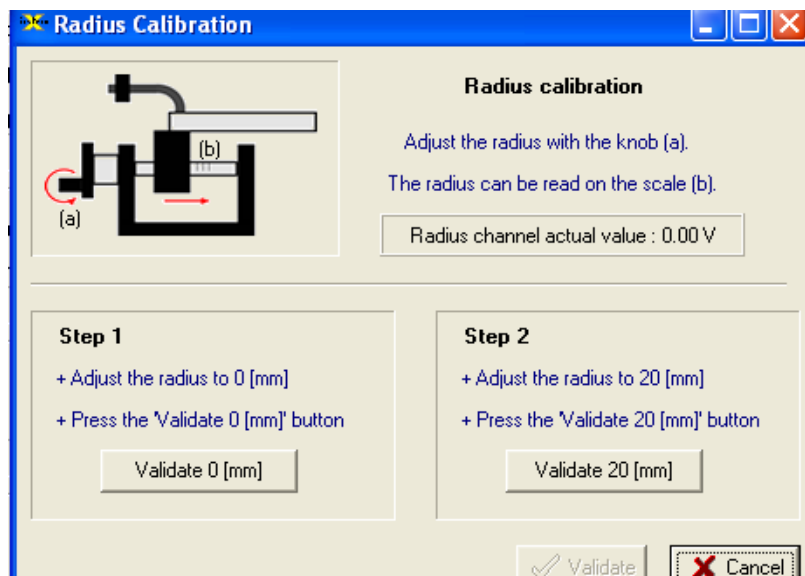




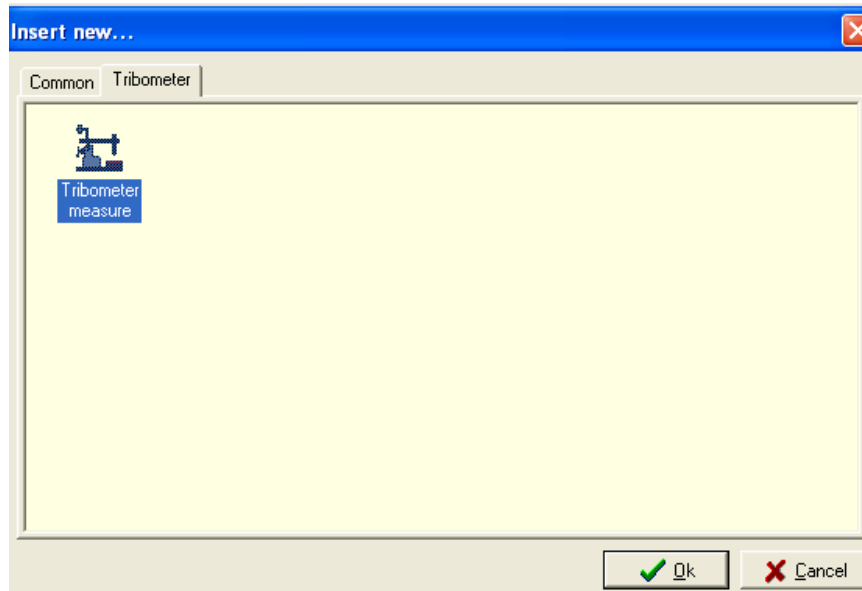
Figura 20. Montaje de calibración de la fuerza de fricción

8.- Para calibrar el radio de aplicación, aflojar el tornillo de fijación y colocar el brazo del tribómetro en posición de 0mm mediante el husillo pulsar *Validate 0 (mm)*. A continuación, colocar el brazo en la posición de 20mm y pulsar *Validate 20 (mm)*. Para finalizar pulsar *Validate*.



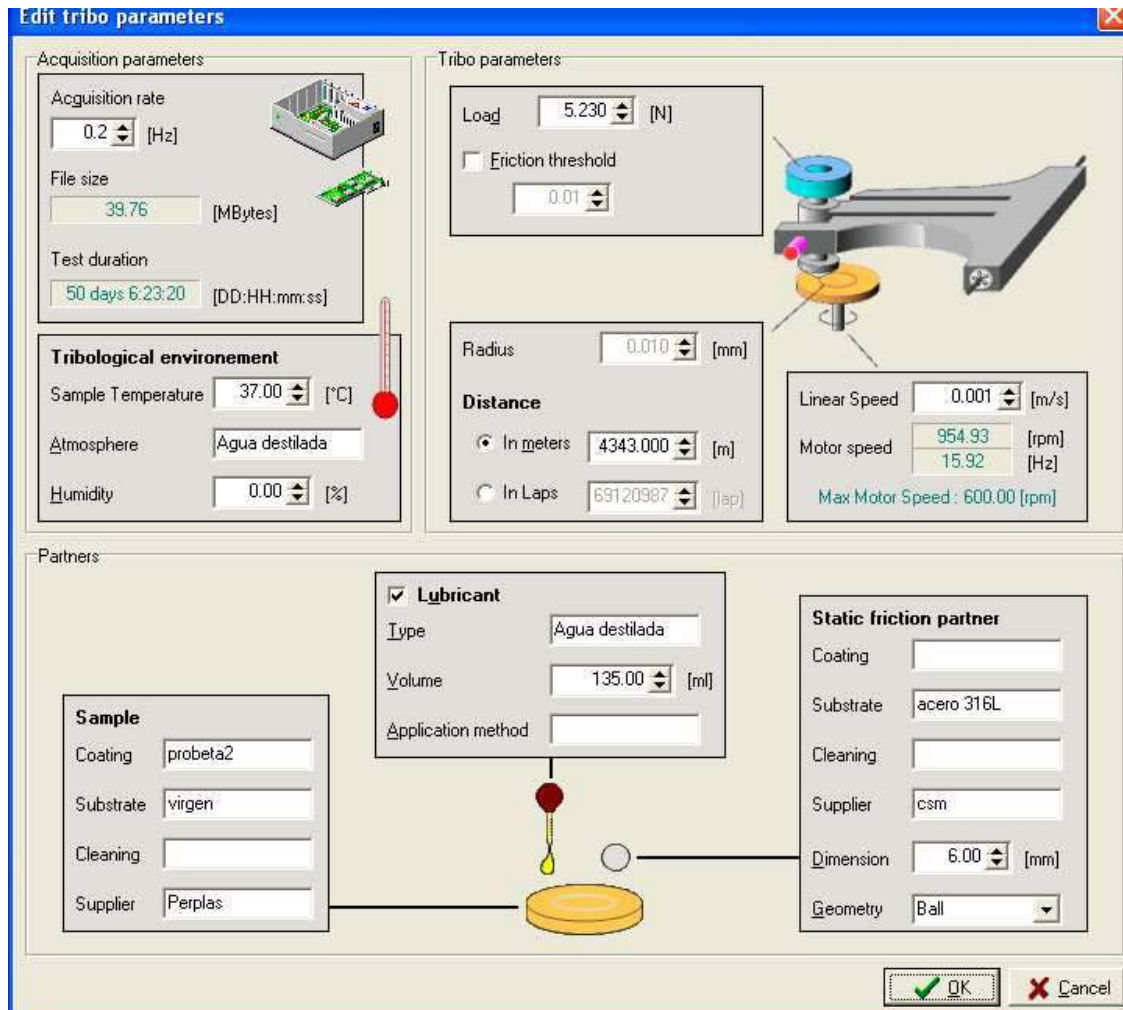
Una vez calibrado el equipo se procede a la programación del ensayo:

1.- Se hace la selección de los parámetros del ensayo. El primer paso será pulsar en el icono situado en la parte superior de la ventana. Aparecerá una ventana en la que se seleccionará la pestaña *Tribometer* y en ella el icono *Tribometer measure*. Después pulsar *OK*.

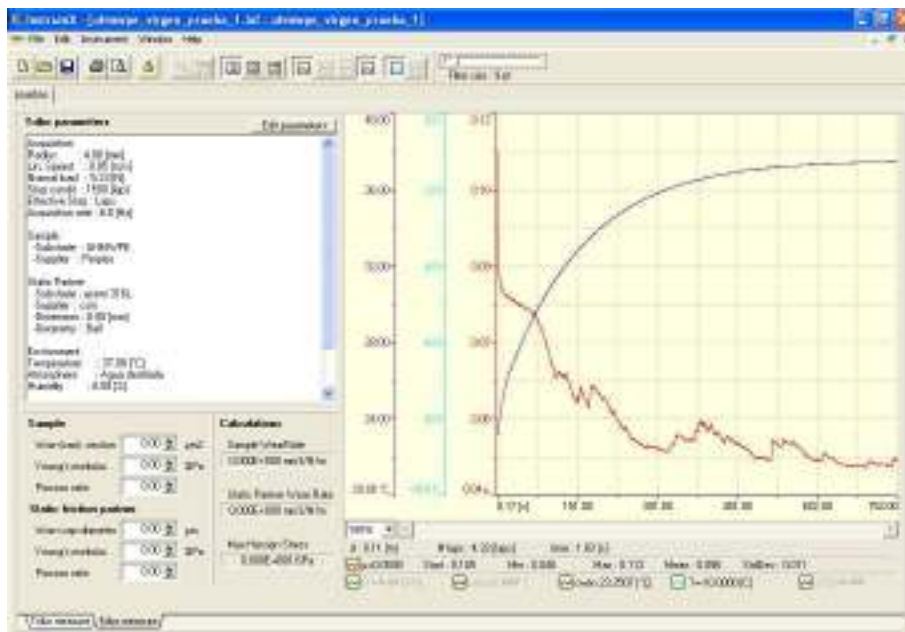


2.- Aparecerá una ventana en la cual se pueden introducir los parámetros y características del ensayo. Éstos se dividen en:

- *Acquisition rate*: permite variar la frecuencia de adquisición de datos, muestra tanto el tamaño del archivo que se creará como la duración del ensayo y pueden seleccionarse las condiciones del ambiente tribológico (temperatura, atmósfera y humedad).
- *Tribo parameters*: permite variar los valores de carga aplicada, radio de aplicación, distancia de deslizamiento recorrida (tanto en metros como en vueltas) y la velocidad lineal. También muestra la velocidad del motor tanto en rpm como en Hz.
- *Partners*: en esta parte se puede incluir información adicional de la muestra a ensayar, el lubricante elegido y el tipo de pin utilizado.



3.- Tras pulsar *OK* en el cuadro de diálogo anterior, se pasa a la pantalla donde aparecerán la gráficas del ensayo. El programa indica que hay que levantar el brazo del tribómetro. Levantarlo y pulsar *OK*. En este instante, el equipo empezará a calentar el lubricante alojado en la cubeta de ensayo hasta alcanzar la temperatura deseada, siendo ésta regulada por el termopar incorporado. Una vez alcanzada dicha temperatura, pulsar *Start*, bajar el brazo y pulsar *OK*. El ensayo está en marcha.



3.1.4. LUBRICANTE

La muestra se lubrica con suero de la sangre bovina (a menos que un medio alternativo pueda ser justificado).

Ya que los diferentes sueros difieren en la composición (concentración de proteínas, etc), la dilución con agua desionizada hasta el 75% (fracción en volumen) puede ser apropiada. Una correcta dilución se basa en la satisfacción de los criterios de validación clínica.

Debe utilizarse un suero filtrado y esterilizado en lugar de mezcla de sueros ya que el primero es menos probable que contenga material de sangre hemoizada, ya que se ha demostrado que afecta negativamente a las propiedades lubricantes del suero. El suero debe ser filtrado para eliminar los contaminantes abrasivos, partículas que podrían afectar a las propiedades de desgaste de las muestras que están siendo probadas.

Debe mantenerse el volumen, concentración y temperatura del lubricante casi constante durante toda la prueba. Esto puede lograrse mediante el sellado de las cámaras para que el agua no se evapore de forma periódica o por continua sustitución de agua evaporada con agua desionizada, o por recirculación de lubricante en un entorno cerrado.

Para retardar la degradación bacteriana, se congela y almacena el suero hasta que se necesite para la prueba. Además, se recomienda que el suero contenga una fracción en masa de 0,2 al 0,3 % de azida de sodio (u otro agente antibacteriano adecuado) para minimizar la degradación bacteriana.

Además, es aconsejable la adicción de EDTA al suero en concentración de 20 mm (7,45 g/l) que une la solución de calcio y minimiza la precipitación de

fosfato de calcio en las superficies de contacto. Esto ha sido demostrado ya que afectan en gran medida a las propiedades de fricción y desgaste, particularmente a la combinación de polietileno/cerámica.

El intervalo apropiado para la sustitución del suero utilizado depende del tiempo que el suero mantiene su composición, en las condiciones/materiales utilizados de pruebas específicas y de los aditivos presentes en el suero. No hay un intervalo de sustitución mínima. El intervalo de sustitución máxima es de dos semanas.

Un lubricante que no sea suero bovino se utiliza solo cuando se puede demostrar que el lubricante reproduce los mecanismos de desgaste clínico tan bien o mejor que el suero bovino. En tal caso, el lubricante se especifica en el informe del ensayo.

3.2 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.

3.2.1 MICROSCOPIA CONFOCAL.

Se utiliza la microscopia confocal para evaluar el volumen del surco realizado en el ensayo de desgaste. A dicho volumen se le resta el efecto de la deformación plástica al ser ésta evaluada utilizando su característica memoria de forma.

El principio de la Microscopia Confocal se basa en eliminar la luz reflejada procedente de los planos fuera de foco. Para ello, se ilumina una pequeña zona de la muestra y se registra el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores. El método de trabajo del microscopio confocal es por epiluminación, es decir, con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de la luz incidente. Como fuente de luz se utiliza un sistema monocromático que permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra. Además, cuenta con un sistema de barrido en el eje Z, así la muestra es escaneada verticalmente en diferentes planos y se puede obtener una imagen tridimensional de la superficie en observación.

Las medidas se han realizado con un Microscopio confocal marca Sensofar modelo PL μ 2300 que combina la técnica confocal y la interferométrica. Como fuente de iluminación cuenta con un LED que emite a una longitud de onda de 460nm. El equipo dispone de cuatro objetivos confocales y dos interferométricos. La interferometría se utiliza frecuentemente para medir topografías de superficies muy planas, posee una gran resolución en el eje Z, independiente de los aumentos que se utilicen. Por el contrario, la técnica confocal es muy sensible a la apertura numérica de los objetivos utilizados, permite utilizar valores de apertura numérica muy altos y se pueden

medir perfiles con pendientes muy abruptas. Cuando se utilizan los objetivos confocales, el equipo posee una alta resolución lateral que depende del objetivo utilizado y que va desde $0.935\ \mu\text{m}$ para el objetivo de menos aumentos (10X) hasta $0.311\ \mu\text{m}$ para el de mayor (100X). Esta alta resolución lateral proporciona al equipo en la modalidad confocal la funcionalidad de perfilómetro óptico, lo que permite evaluar la rugosidad de la superficie no sólo en 3D a través de su topografía sino que también en 2D a partir de la adquisición de perfiles. El microscopio no hace contacto con la superficie por lo que es una técnica no destructiva.

En este caso, el microscopio confocal fue utilizado para medir el desgaste a partir de los perfiles transversales del surco de las muestras. (Figura 20) y tratamiento de datos mediante el programa Kaleidagraph:

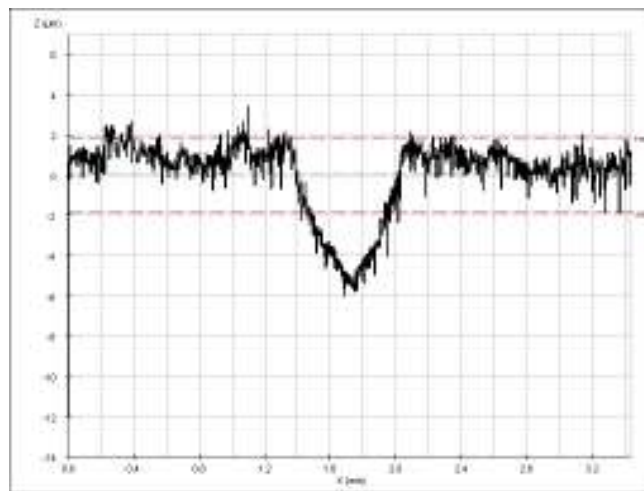


Figura 21. Ejemplo de perfil longitudinal de una muestra.

Posteriormente las muestras se sometieron a un tratamiento térmico durante 36 horas a $120\ ^\circ\text{C}$ en el horno mostrado en la Figura 22. El horno debía precalentarse durante aproximadamente 2 horas para que alcanzara una temperatura uniforme.



Figura 22. Horno para el tratamiento térmico.

El objetivo del tratamiento térmico dentro del procedimiento global es eliminar la memoria de forma del polietileno de ultra alto peso molecular y poder medir exclusivamente el desgaste volumétrico. Al calentar el PEUAPM desaparece la deformación plástica por lo que las medidas realizadas sobre el surco obtenido en el ensayo tribológico permiten calcular directamente el desgaste.

Aquí se muestra la medida de desgaste de una muestra, antes del tratamiento térmico y después.

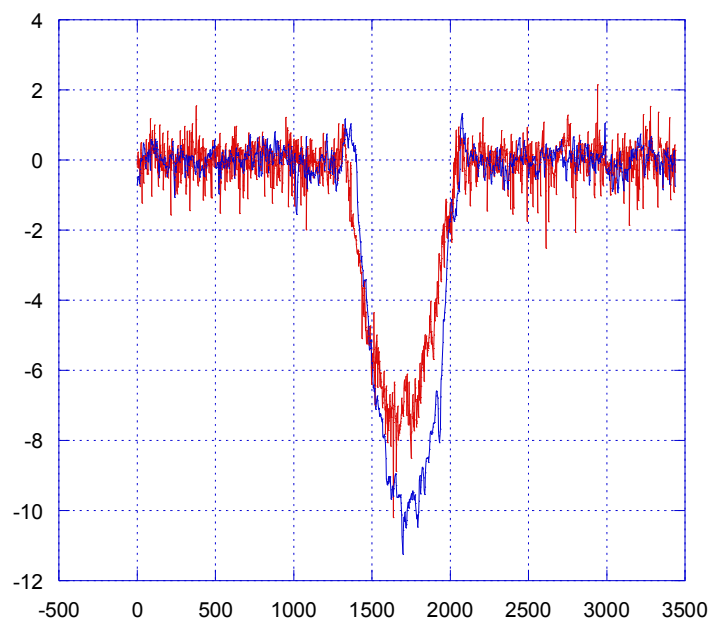


Figura 23. Perfil del desgaste de una muestra antes (azul) y después (rojo) del tratamiento térmico

También se apreciaba la existencia de memoria de forma al desaparecer la deformación plástica, tal como se aprecia en la Figura 23.

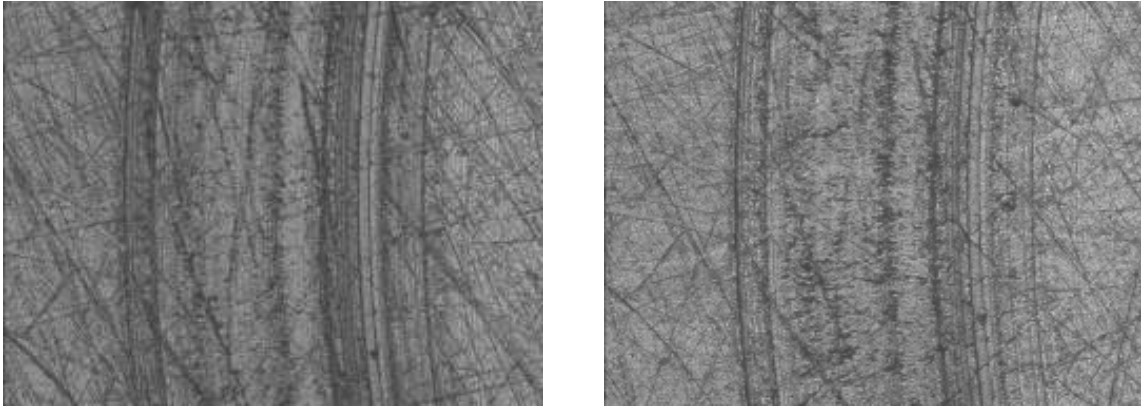


Figura 24. Muestra sometida a desgaste 24 horas frente a alúmina antes y después del tratamiento térmico.

Tras el tratamiento térmico se midió el desgaste mediante el microscopio confocal y el programa Kaleidagraph 4.0, siendo éste el dato a comparar entre las distintas muestras.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. MEMORIA DE FORMA DEL POLIETILENO ¿RECUPERACIÓN DE TODA LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA?

Tras diferentes estudios del desgaste del PEUPM utilizando ensayos tribológicos y posterior tratamiento térmico a 120 grados para eliminar la deformación plástica producida en el ensayo tribológico, ya que este material presenta memoria de forma, se plantea la posibilidad de que no se elimine totalmente esta última y en la determinación posterior mediante microscopia confocal aparezca un factor de desgaste más elevado debido a esta causa. Por tanto, se estudiará la desaparición de la deformación plástica a diferentes temperaturas y con distintas formas de enfriamiento

Tras el ensayo tribométrico, el sustrato presenta un surco en la que parte es desgaste producido por el rozamiento con la bola y parte es deformación plástica por el peso soportado.

El objetivo es intentar obtener el tratamiento térmico al cual se recupere toda la deformación plástica, para después poder medir por perfilometría únicamente la parte desgasta de la muestra. Este tratamiento térmico será el que se aplique a las muestras ensayadas posteriormente en este proyecto.

En el tratamiento térmico influyen varios aspectos:

- Temperatura del horno: se hicieron ensayos a la temperatura de fusión del polietileno (135 °C), por debajo de su temperatura de fusión (120 °C), y a las temperaturas superiores de 150 y 180 °C.
- Medio de calentamiento: se hizo vacío dentro del horno para la mitad de las muestras y para el resto el medio fue aire.
- Tipo de enfriamiento: el enfriamiento 1 consistió en sacar las muestras fuera del horno y dejar que se enfriaran a temperatura ambiente (alrededor de 20 grados centígrados). Para el enfriamiento 2 se apagó el horno dejando las muestras dentro (~ -22°C).

Todos estos puntos influyen en la rugosidad del sustrato, característica imprescindible para elegir el tipo de tratamiento, ya que si aumentara mucho la rugosidad no podría distinguirse mediante perfilometría si ha recuperado toda la deformación plástica, y poder así estudiar únicamente el desgaste producido en el polietileno.

Por lo que el tratamiento ideal sería aquel al que el sustrato recupere la mayor cantidad de deformación plástica posible sin que aumente mucho la rugosidad para poder medirlo en el microscopio.

Se realizaron **16 ensayos** con muestras de polietileno de ultra alto peso molecular GUR1050 Virgen. Con el tribómetro parado, se colocó un peso de 5 N encima de cada muestra durante una hora. Se calculó que este tiempo durante el que el sustrato está soportando el peso, es el equivalente a un ensayo de 24 horas con el tribómetro en marcha.

A continuación, se hicieron los siguientes tratamientos térmicos con las muestras de polietileno de ultra alto peso molecular GUR1050 Virgen:

Temperatura Horno (°C)	Medio Horno	Enfriamiento	Rugosidad (nm)
120	Aire	Rápido	254.02
120	Aire	Lento	236.80
120	Vacío	Rápido	210.95
120	Vacío	Lento	212.33
135	Aire	Rápido	554.23
135	Aire	Lento	522.90
135	Vacío	Rápido	655.60
135	Vacío	Lento	666.30
150	Aire	Rápido	540.78
150	Aire	Lento	856.00
150	Vacío	Rápido	697.09
150	Vacío	Lento	1012.67
180	Aire	Rápido	760.37
180	Aire	Lento	1614.67
180	Vacío	Rápido	698.63
180	Vacío	Lento	1128.00

Tabla 8. Tratamientos térmicos realizados

Las muestras con tratamiento térmico a 120 y 135 grados centígrados, se tuvieron dentro del horno durante 36 horas ya que no llegan a fundirse. A 150 y 180 grados centígrados, el tratamiento térmico duró 15 minutos, hasta que las muestras se fundieron, y a continuación se procedió a su enfriamiento.

Se midió la rugosidad de cada muestra mediante la técnica de perfilometría con un microscopio confocal.

En estas gráficas, se comparan los distintos tipos de tratamiento térmico realizados a las muestras según la rugosidad obtenida.

Tratamiento Térmico en Aire

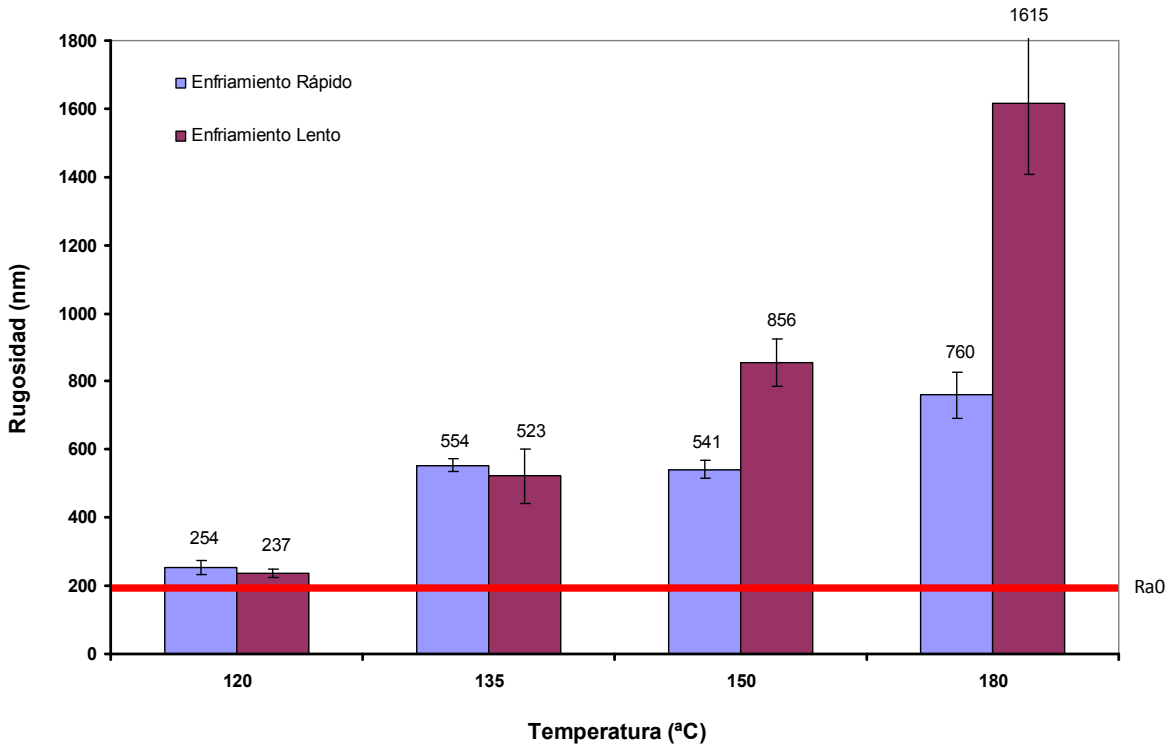


Figura 25. Rugosidad de las muestras tras los distintos tratamientos térmicos en aire

La línea roja horizontal marca la rugosidad inicial de las muestras que está alrededor de 200nm.

En el tratamiento térmico en que se usó aire como medio en el interior del horno, se observó que a las temperaturas de 120 y 135 grados centígrados, no influye en la rugosidad si el tipo de enfriamiento es rápido o lento ya que salen valores parecidos. A 150 y 180 grados centígrados, por encima de su temperatura de fusión, aparece una diferencia significativa al realizar un tipo de enfriamiento u otro, ya que el enfriamiento lento produce un aumento de la rugosidad mucho mayor que el rápido. Al fundirse la muestra se produce un cambio en la microestructura del polietileno, que al ir ordenándose poco a poco durante su enfriamiento aumenta la rugosidad del polímero.

Tratamiento Térmico en Vacío

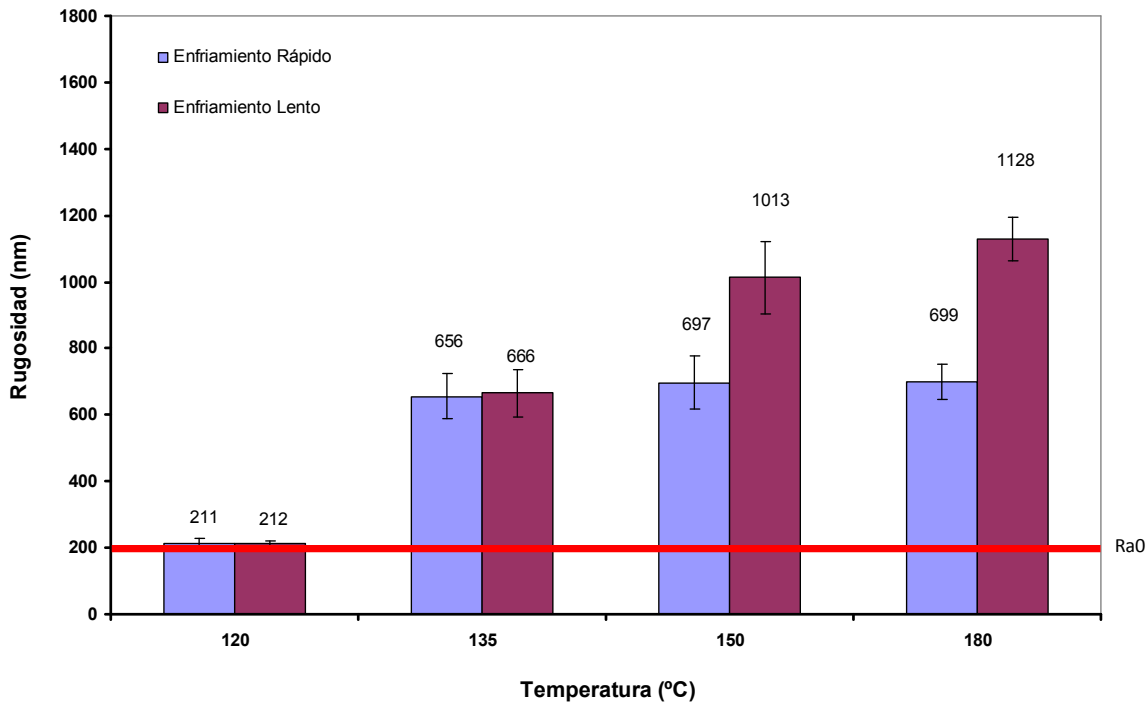


Figura 26. Rugosidad de las muestras tras los distintos tratamientos térmicos en vacío

En los ensayos en los que se hizo vacío en el interior del horno a la temperatura de 120 y 135 grados, la rugosidad de las muestras no varió demasiado al aplicar un tipo de enfriamiento u otro. Por encima de la temperatura de fusión del polietileno, se observa que tras un enfriamiento rápido en las muestras ensayadas a 150 y 180 grados centígrados, la rugosidad de ambas es muy similar. En cambio, al realizar el enfriamiento lento la rugosidad del polietileno aumenta mucho.

En general, en los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del polietileno (135 grados centígrados) la rugosidad del sustrato es muy elevada, aumenta al aumentar la temperatura de cocido, lo que dificulta su posterior medida mediante perfilometría. Entre realizar un tipo de enfriamiento u otro, se observa que el enfriamiento lento también aumenta la rugosidad del polímero. En cambio, el medio en que se desarrolla el experimento dentro del horno, ya sea aire o vacío, no influye demasiado.

Tratamiento Térmico en Vacío

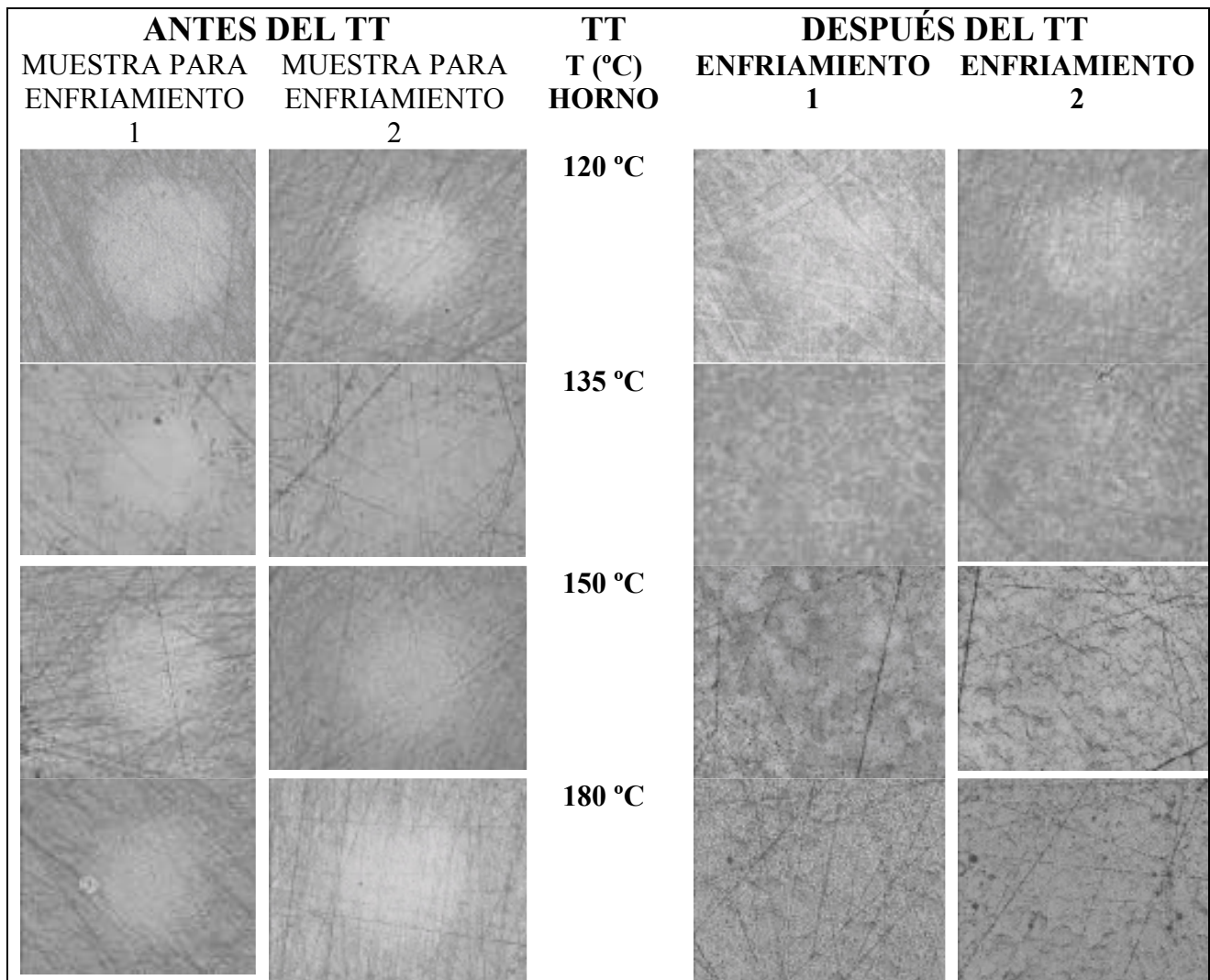


Figura 27. Fotografías de las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en vacío

Tratamiento Térmico en Vacío

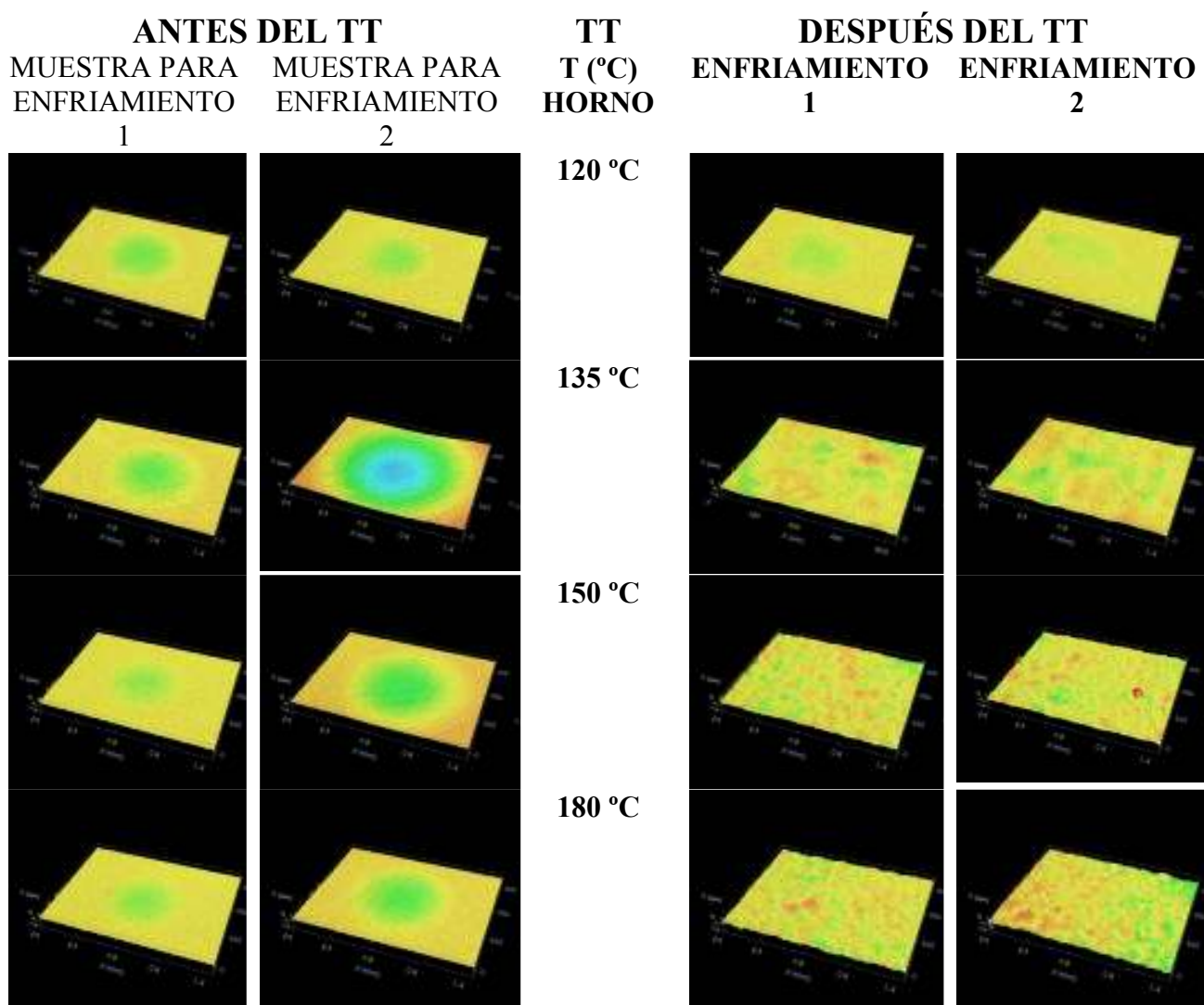


Figura 28. Topografías tomadas a las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en vacío

Tratamiento Térmico en Aire

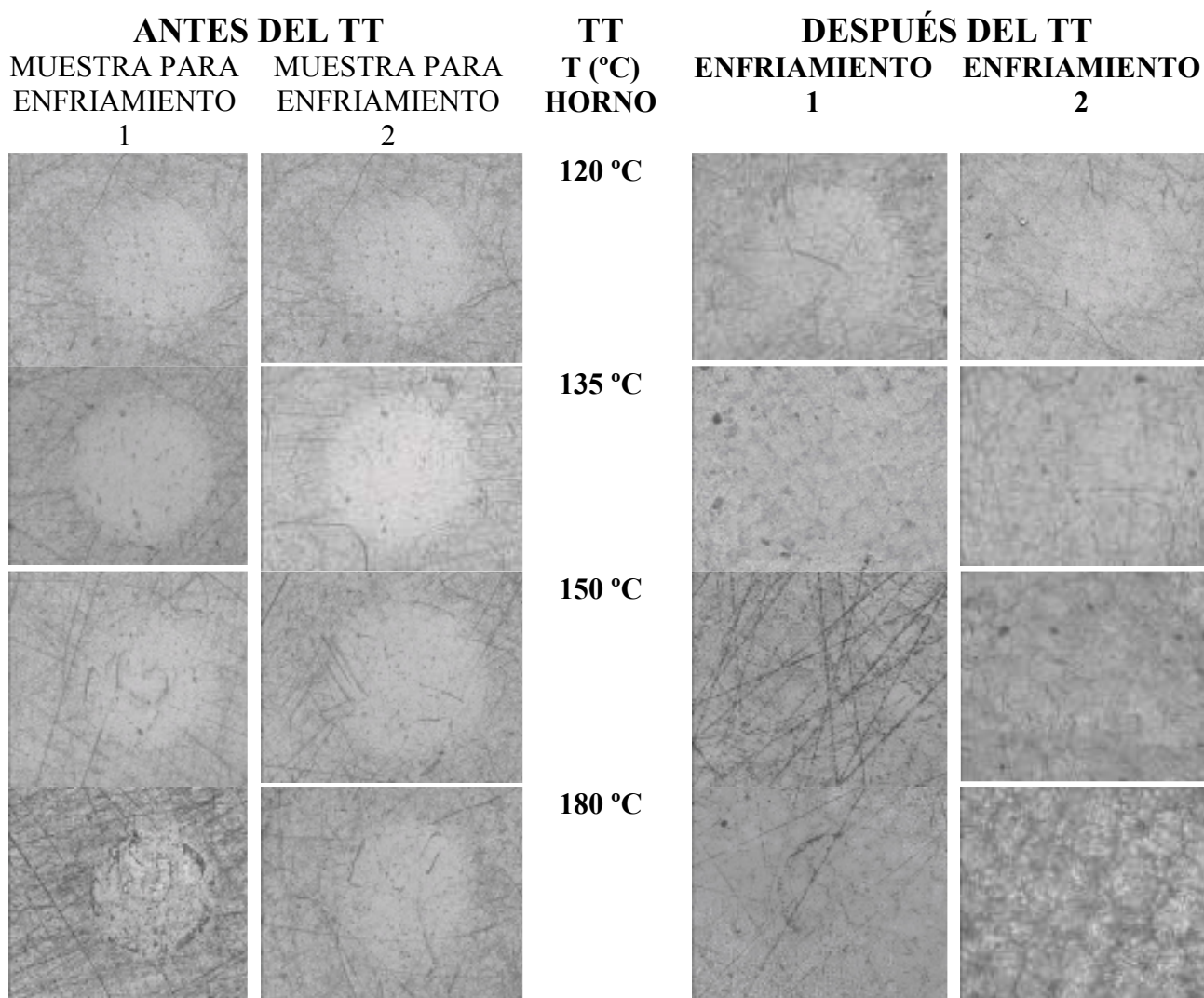


Figura 29. Fotografías de las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en aire

Tratamiento Térmico en Aire

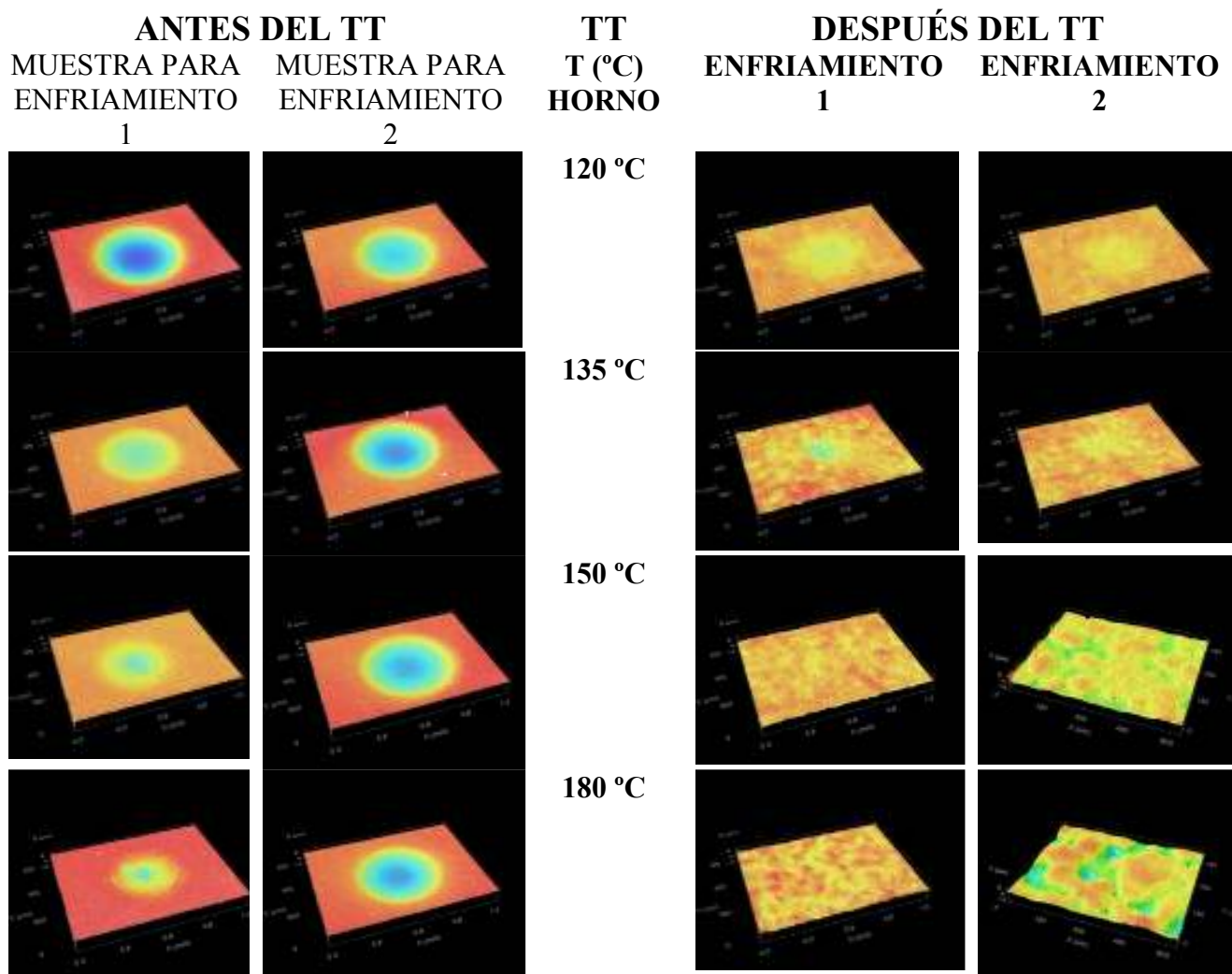


Figura 30. Topografías tomadas a las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en aire

Antes del tratamiento térmico, se puede observar tanto en las fotografías como en las topografías, la huella de la bola producida por la incidencia del peso sobre el polietileno. Tras su tratamiento a las temperaturas elegidas, se ven claras diferencias entre la forma de enfriamiento.

A 120 grados centígrados, aunque se sigue distinguiendo la huella sobre el polímero, recupera mucha deformación plástica y la rugosidad no aumenta prácticamente. A la temperatura de fusión recupera más que a 120 grados pero la rugosidad aumenta bastante como para que ya no se pueda utilizar como método de caracterización la microscopía confocal. A 150 y 180 grados aunque

en apariencia se recupera la forma del polietileno, la rugosidad es muy elevada haciendo totalmente imposible el método de caracterización mediante microscopía confocal.

El tratamiento térmico elegido finalmente para los ensayos realizados en el proyecto fue el de someter al polietileno a la temperatura de 120 grados centígrados en aire dentro del horno y con un posterior enfriamiento a temperatura ambiente fuera del horno.

- Ensayo con Enfriamiento Rápido

En vista de que se obtienen valores más bajos de rugosidad sometiendo a las muestras a un enfriamiento menos lento tras el tratamiento térmico, se ensayó con diferentes medios de enfriamiento rápido.

El proceso consistió en lo siguiente: Se utilizaron dos muestras que tenían forma de triángulo, al igual que todas las anteriores, y se calentaron a 180 grados centígrados en aire hasta que se fundieron (unos 5 minutos) y luego 5 minutos más de estabilización. A continuación, se sacaron rápidamente del horno (enfriamiento rápido).

El enfriamiento consistió en lo siguiente:

- La primera muestra (A) se sacó directamente y se metió dentro del congelador durante 5 minutos a una temperatura de -20 grados centígrados.
- La segunda (B) se sacó también directamente del horno y se metió en un vaso de precipitados con agua del grifo durante 5 minutos, al igual que la muestra anterior. Se midió la temperatura del agua con un termómetro, siendo esta de 22.5 grados centígrados.

La rugosidad de ambas muestras se midió posteriormente mediante un microscopio confocal, obteniéndose unos resultados de rugosidad muy similares para ambas muestras.

Los datos de rugosidad para estos ensayos fueron:

MUESTRA	RUGOSIDAD MEDIA (nm)
A (congelador)	638.30
B (agua grifo)	665.67

Tabla 9. Rugosidad obtenida para las muestras tras enfriamiento rápido

La rugosidad para la muestra sometida anteriormente a las mismas condiciones de temperatura de calentamiento en el tratamiento térmico (180 °C/ aire /enfriamiento a temperatura ambiente) era de 760.37 nm,

un resultado que no dista demasiado de estos dos ensayos, por lo que el enfriamiento rápido ya sea en un medio u otro, no empeora la rugosidad del PEUAPM e incluso parece que mejora ligeramente: un 16% en el caso de enfriamiento en congelador y un 12,5% enfriando en agua a 22,5° C

4.2. ENSAYOS DE DESGASTE.

El desgaste volumétrico se midió realizando un tratamiento de los datos obtenidos a partir del análisis de muestras mediante el microscopio confocal. Fueron analizados mediante el programa Kaleidagraph 3.6, obteniendo una serie de gráficas para cada una de las muestras tanto antes como después del tratamiento térmico.

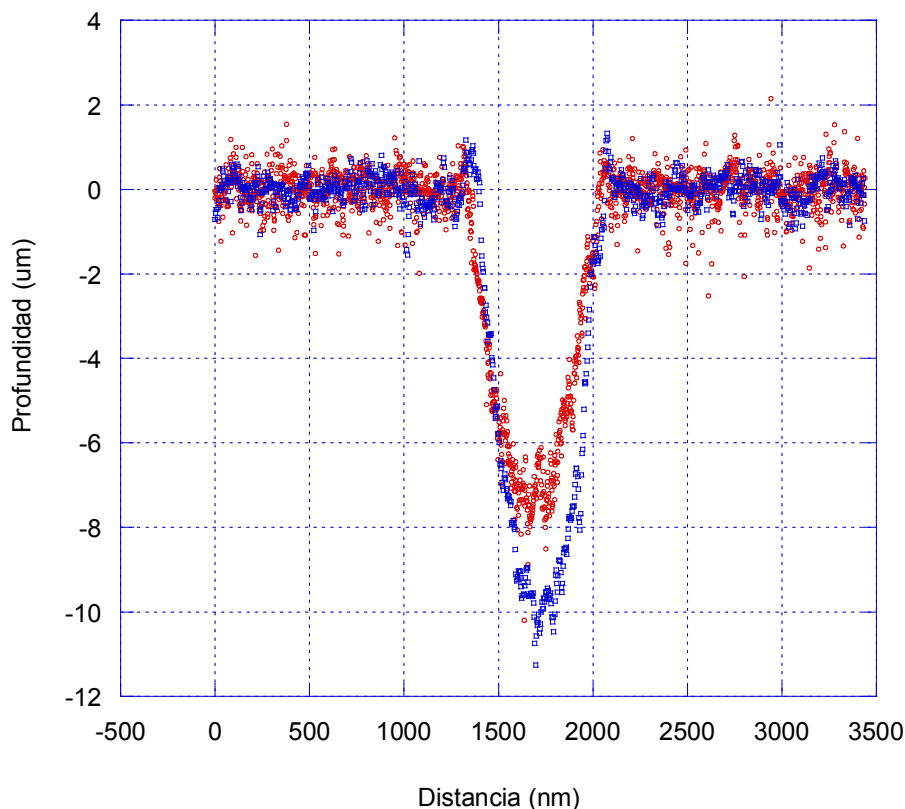


Figura 31. Perfil del surco realizado a una muestra antes (azul) y después (rojo) del tratamiento térmico.

El tratamiento de datos con el Kaleidagraph 4.0. consiste en medir el área de los surcos de cada una de las muestras antes y después del

tratamiento térmico, con el fin de comprobar que existe una recuperación plástica del material y por tanto, después del tratamiento térmico se mide únicamente el desgaste volumétrico sin embargo, antes del tratamiento térmico el resultado obtenido no es sólo de desgaste sino también de deformación plástica.

Se realizaron **22 ensayos tribométricos**. Se dispuso de una única muestra para los siguientes materiales:

- GF termoconformado frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GF + 3% CNTs Nanocyl termoconformado frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 70nm) frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GUR1050-V con Capa DLC 300nm(Intercapa Polimérica 140nm) frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- DSM-I-E frente a bola de CoCrMo.
- DSM-I-E frente a bola de CoCrMo recubierta de DLC.
- GUR1050-V con Capa DLC 500nm frente a bola de CoCrMo recubierta de DLC.

Y se contó con tres muestras de cada tipo para los siguientes ensayos, con el fin de obtener un resultado medio para ese material:

- GF conformado por moldeo frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GF + 3% CNTs Nanocyl conformado por moldeo frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GF + 1% CNTs de arco termoconformado frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GUR1050-V con Capa DLC 500nm frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).
- GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm frente a bola de Alúmina (Al_2O_3).

4.2.1. PEUAPM GUR1050-V RECUBIERTO DE DLC FRENTE A BOLA DE ALÚMINA

- DESGASTE VOLUMÉTRICO .Coeficiente de Desgaste K :

En proyectos anteriores se estudió el desgaste volumétrico de muestras sin recubrir y con recubrimiento de DLC frente a bola Titanio. Este recubrimiento fue hecho por el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE) mediante la técnica de deposición química en fase vapor asistida por plasma con fuente de radiofrecuencia (RF-PECVD). Se utilizaron bolas de titanio de rugosidad ~350nm. Esta rugosidad, aunque pueda parecer elevada, es inferior a la zona de la meseta tibial de aleación (72,7% Ti, 5,3% Al, 2,1% V, 3,9% Z) de Ti en contacto con el polietileno Ra= 400-480 nm.

Los resultados que obtuvieron para los ensayos de 24 horas realizados a muestras de PEUAPM GUR1050 virgen, irradiado y con recubrimiento de DLC de 700nm frente a titanio fueron:

MUESTRA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm ³ /N m)
GUR1050-V	2.25 x 10 ⁻⁶
GUR1050-I	2.96 x 10 ⁻⁶
GUR1050-V con Capa DLC 700nm	3.08 x 10 ⁻⁶
GUR1050-I con Capa DLC 700nm	3.59 x 10 ⁻⁶

Tabla 10. Coeficiente de desgaste obtenido para las muestras ensayadas frente a bola de titanio

Comparando la muestra con recubrimiento de DLC con las que no lo tienen, el desgaste es mayor en las primeras, en contra de lo que cabría esperar.

Además el desgaste de la irradiada al cabo de 24 horas es superior al desgaste en la virgen, lo cual sucedió también frente a alúmina. El grave deterioro de la bola con la que se ha realizado el ensayo de desgaste de 24 horas con recubrimiento puede también ser la causa del elevado desgaste producido. La disminución del peso de las bolas después del ensayo sugiere que partículas de titanio se han desprendido de la bola y por efecto del tercer cuerpo se ha producido el elevado desgaste.

A continuación se muestran dos fotografías obtenidas con el microscopio confocal de la apariencia del recubrimiento de una muestra GUR1050-V con Capa DLC 700nm y de la bola de titanio. El grave deterioro de la bola con la que se realizó este ensayo de desgaste con recubrimiento puede también ser la causa del elevado desgaste producido.

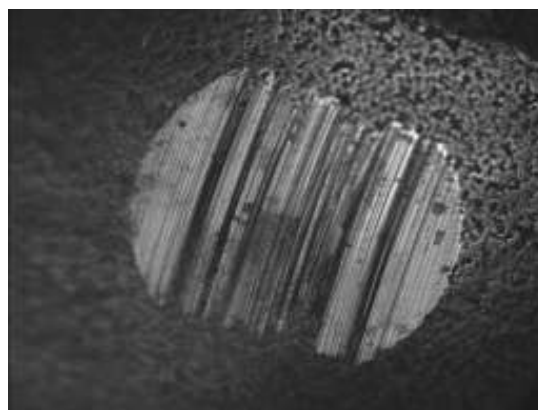
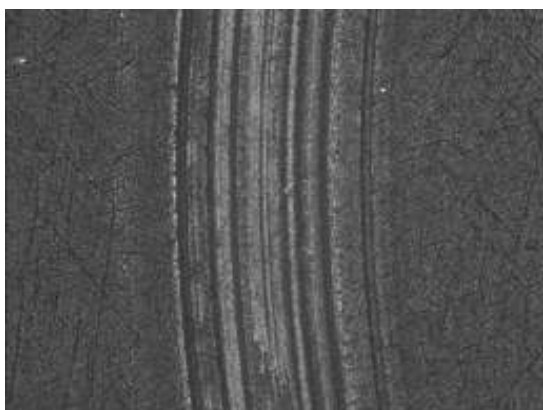


Figura 32. Fotografías del desgaste de una muestra GUR1050-V con recubrimiento de 700nm de DLC y de su bola de titanio

En otros ensayos de desgaste llevados a cabo anteriormente, se trataron muestras con recubrimiento de DLC depositado mediante RF-PECVD por el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE), con espesores diferentes a los usados en este proyecto, frente a bola de Al₂O₃. La duración de los ensayos también fue de 24 horas. El factor de desgaste obtenido fue:

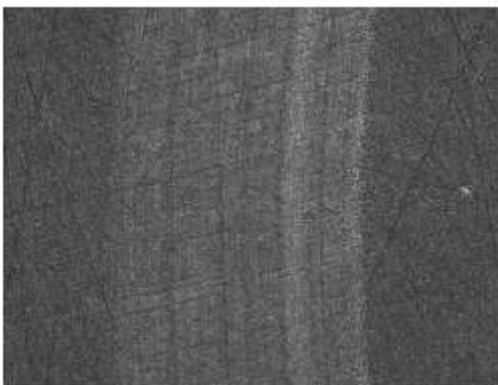
MUESTRA	COEFICIENTE DE DESGASTE K (mm ³ /N m)
GUR1050-V	2,4 x 10 ⁻⁶
GUR1050-I	3,5 x 10 ⁻⁶
GUR1050-V con Capa DLC 250nm	2.6 x 10 ⁻⁶
GUR1050-I con Capa DLC 250nm	3.0 x 10 ⁻⁶
GUR1050-V con Capa DLC 700nm	-
GUR1050-I con Capa DLC 700nm	-

Tabla 11. Coeficiente de desgaste obtenido para las muestras

La conclusión de esos ensayos fue que el recubrimiento de DLC mejoraba la resistencia al desgaste tanto más, cuanto mayor fuera el espesor de la capa.

Fotografías tomadas por SEM ambientales y con el microscopio confocal sugerían la permanencia del recubrimiento a pesar de los resultados obtenidos. Aunque estas fotografías no permitían la evaluación del espesor del recubrimiento remanente.

V 700 (24 horas)



V700 (24 horas)

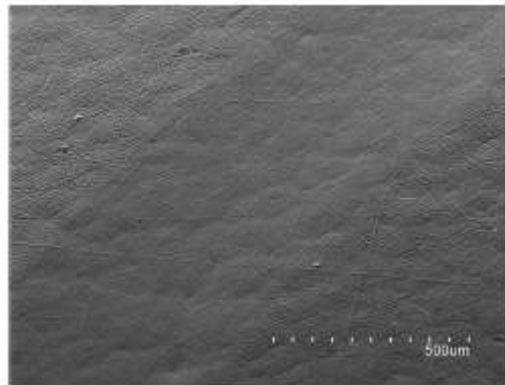


Figura 33. A la derecha se muestra la fotografía tomada con el microscopio confocal y a la izquierda se ofrece una fotografía de la misma muestra tomada con el SEM ambientales

Se decidió profundizar más en el estudio del desgaste en las muestras ensayadas frente alúmina. Para ello estudiaron los recubrimientos mediante microscopía electrónica de barrido. Se eligió el recubrimiento DLC de las muestras con un espesor de 700nm que se había sometido a desgaste 24 horas frente alúmina. Se observó que el recubrimiento de DLC se manifestaba intacto con un espesor de 700nm en la zona ensayada, por lo que se deduce que no sufrió desgaste.

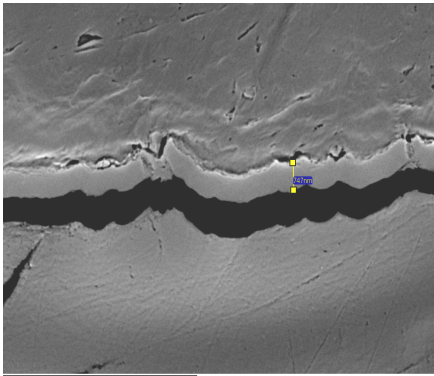


Figura 34. Fotografía del recubrimiento de DLC de la muestra ensayada tomada con el SEM.

En vista del buen resultado obtenido en trabajos anteriores para muestras con este tipo de recubrimiento, se siguió investigando en este proyecto.

Se realizaron ensayos de 24 horas (1440min).

El recubrimiento del polietileno se hizo mediante la técnica ECR-PECVD (electron cyclotron resonance chemical vapour deposition). Los recubrimientos a comparar fueron los que se muestra a continuación, disponiendo de tres muestras para los dos primeros recubrimientos y de una sola muestra para los dos siguientes:

- Capa de DLC, espesor 500nm.
- Capa de DLC con Cromo, espesor 500nm.
- Capa de DLC de 300nm de espesor, con intercapa polimérica de 70nm.
- Capa de DLC de 300nm de espesor, con intercapa polimérica de 140nm.

Coeficiente de desgaste antes del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm³/N m)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GUR1050 -V	Alúmina	3.12×10^{-6}	5.94×10^{-7}
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	Alúmina	4.11×10^{-6}	4.11×10^{-6}
GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm	Alúmina	4.49×10^{-6}	5.09×10^{-7}
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 70nm)	Alúmina	3.66×10^{-6}	-
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 140nm)	Alúmina	5.05×10^{-6}	-

Tabla 12. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras recubiertas de DLC

Coeficiente de desgaste después del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm³/N m)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GUR1050 -V	Alúmina	2.40×10^{-6}	1.00×10^{-7}
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	Alúmina	3.50×10^{-6}	2.42×10^{-7}
GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm	Alúmina	3.95×10^{-6}	2.60×10^{-8}
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 70nm)	Alúmina	2.44×10^{-6}	-
GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 140nm)	Alúmina	3.83×10^{-6}	-

Tabla 13. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras recubiertas de DLC

Todos los valores de factor de desgaste K obtenidos para los sustratos de los PEUAPM GUR1050 recubiertos de DLC son más elevados que para un PEUAPM GUR1050 Virgen ($2.40 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$).

La razón de que el factor de desgaste salga mayor para las capas con recubrimiento, es que la capa se ha despegado del sustrato, de manera que no desempeña la función protectora que debería. Además, estas partículas sueltas del recubrimiento actúan como tercer cuerpo "arañando" todavía más el sustrato y desgastándolo más. Por eso el factor de desgaste sale más grande.

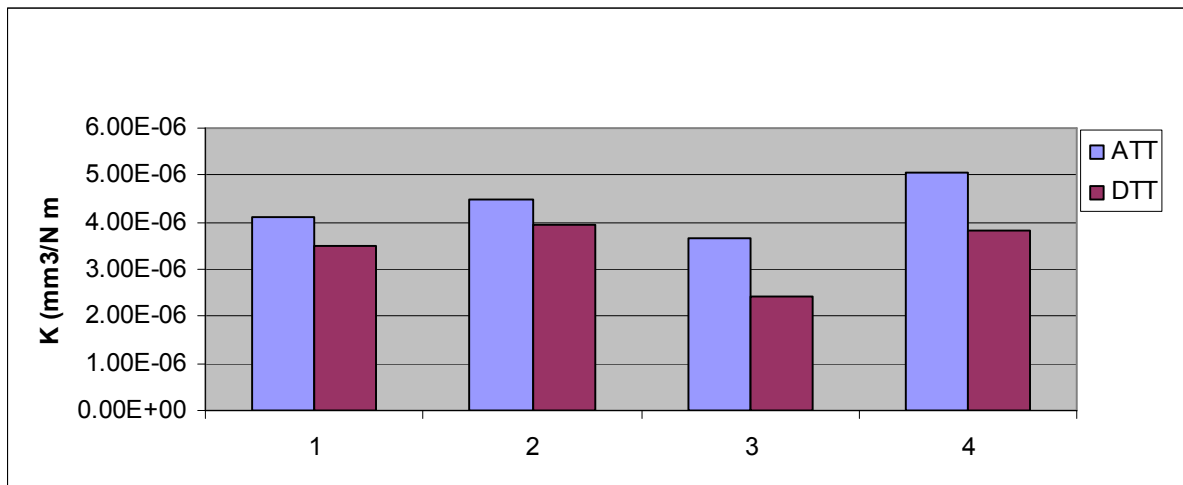


Figura 35. Coeficiente de desgaste para las muestras recubiertas de DLC antes y después del tratamiento térmico. Los números de las muestras corresponden a:

- 1- GUR1050-V con Capa DLC 500nm.
- 2- GUR1050-V con Capa DLC-Cr 500nm.
- 3- GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 70nm).
- 4- GUR1050-V con Capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 140nm).

Debido a la memoria de forma del polietileno, se ve cómo tras realizar el tratamiento térmico a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, se recupera gran parte de la deformación plástica del sustrato quedando prácticamente solo el desgaste que se ha producido por el rozamiento con la bola durante el ensayo.

El desgaste producido en los sustratos recubiertos de DLC se muestra a continuación. Se aprecia cómo la capa de recubrimiento se ha despegado del sustrato lo que ocasiona un desgaste mayor.



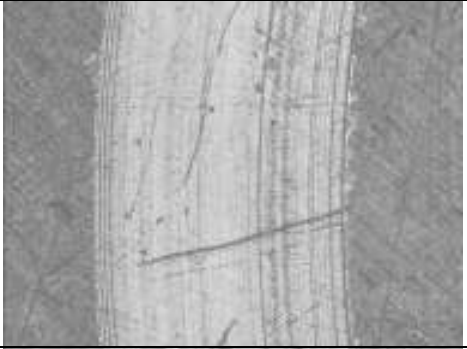


MUESTRA	SURCO
GUR1050-V	
GUR1050-V Con capa DLC 500nm	
GUR1050-V Con capa DLC-Cr 500nm	
GUR1050-V Con capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 70nm)	
GUR1050-V Con capa DLC 300nm (Intercapa Polimérica 140nm)	

Figura 36. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras recubiertas de DLC tomadas mediante microscopía confocal

- ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN μ

El software del tribómetro CSM-INSTRUMENTS, permitió obtener el coeficiente de fricción existente entre la muestra y la bola que produce el desgaste. A partir de estos datos de fricción se obtuvieron una serie de gráficas donde se resume la evolución del coeficiente de fricción de las diferentes muestras durante el tiempo del ensayo.

En la siguiente gráfica se muestra la evolución del coeficiente de fricción para los ensayos realizados a PEUAPM GUR1050-V con diferentes recubrimientos de DLC frente a bola de alúmina.

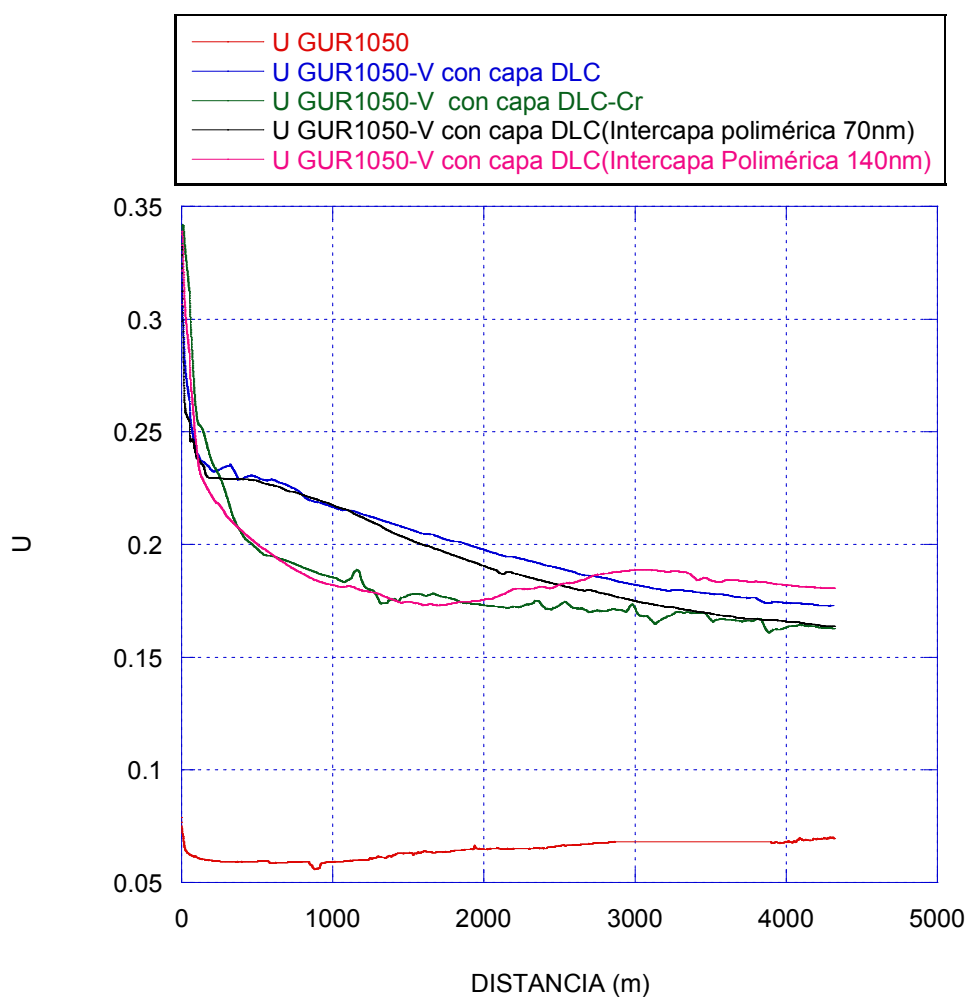


Figura 37. Representación del coeficiente de fricción para las muestras recubiertas de DLC

Se puede ver cómo el valor inicial del coeficiente de fricción para todas las muestras con DLC es parecido ~ 0.32 , y va disminuyendo exponencialmente a lo largo del ensayo.

El coeficiente de fricción del PEUAPM GUR1050-V con capa de DLC con Cromo 500nm (**verde**) es algo inferior durante el ensayo al del GUR1050-V con capa DLC 500nm (**azul**), pero al final alcanzan un valor similar prácticamente constante de 0.17.

Las muestras de PEUAPM GUR1050-V con capa DLC 300nm (con intercapa polimérica DLC 70nm) (**negra**) y GUR1050-V con capa DLC 300nm (con intercapa polimérica DLC 140nm) (**rosa**) muestran la misma tendencia anterior alcanzando un valor final de coeficiente de fricción de 0.17.

4.2.2. BOLAS DE METAL

- DESGASTE VOLUMÉTRICO .Coeficiente de Desgaste K :

En vista de la dificultad que supone recubrir con DLC el PE y la mayor facilidad en la adhesión del DLC sobre metal, se utilizaron en los ensayos de desgaste bolas de CoCrMo recubiertas con DLC . Se ensayó con una bola de CoCrMo y con dos de CoCrMo recubiertas con una capa de DLC de 800nm de espesor mediante la técnica de deposición física en fase vapor PVD-Magnetron Sputtering. Estas bolas se enfrentaron con polietileno sin recubrir y frente a polietileno recubierto de DLC. Se dispuso de una única muestra para cada ensayo.

La duración de estos ensayos fue de tres días (4320 minutos).
Coeficiente de desgaste antes del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE ($\text{mm}^3/\text{N m}$)	DESVIACIÓN ESTANDAR
DSM-I-E	CoCrMo	2.18×10^{-6}	-
DSM-I-E	CoCrMo-DLC	2.56×10^{-6}	-
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	CoCrMo-DLC	2.32×10^{-6}	-

Tabla 14. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas

Coeficiente de desgaste después del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm ³ /N m)	DESVIACIÓN ESTANDAR
DSM-I-E	CoCrMo	1.30 x 10 ⁻⁶	-
DSM-I-E	CoCrMo-DLC	1.69 x 10 ⁻⁶	-
GUR1050-V con Capa DLC 500nm	CoCrMo-DLC	2.05 x 10 ⁻⁶	-

Tabla 15. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas

Aunque el coeficiente de desgaste no es muy elevado, sí algo más en el ensayo en el que la muestra está recubierta frente a la bola que también lo está, la capa de DLC de las bolas acabó por desaparecer ocasionando que las partículas sueltas del recubrimiento actúen, como ya se citó anteriormente, como tercer cuerpo, lo que no parece una buena alternativa.

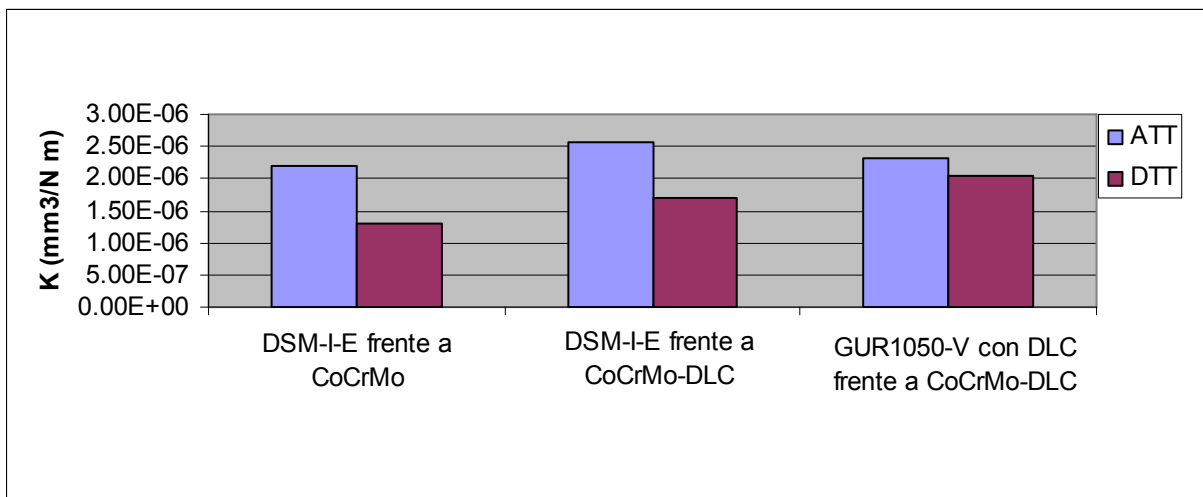


Figura 38. Coeficiente de desgaste para las muestras que se ensayaron frente a bolas metálicas antes y después del tratamiento térmico

Se observa recuperación de la deformación plástica del polímero tras el tratamiento térmico, quedando en mayor parte el desgaste. El coeficiente de desgaste fue mayor en el ensayo en el que el PEUAPM estaba recubierto frente a la bola de metal que también lo estaba, debido al mal comportamiento de ensayar capa de DLC frente a capa de DLC.

En las fotos realizadas a los sustratos y sus bolas correspondientes mediante microscopía confocal tras los ensayos, se muestra el surco ocasionado por el desgaste producido.



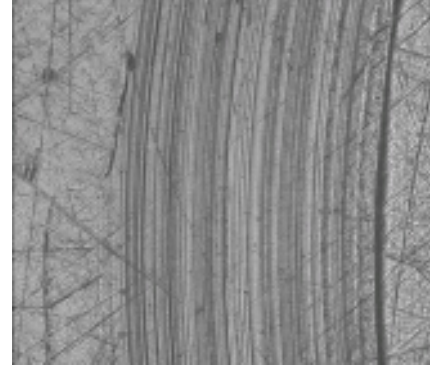
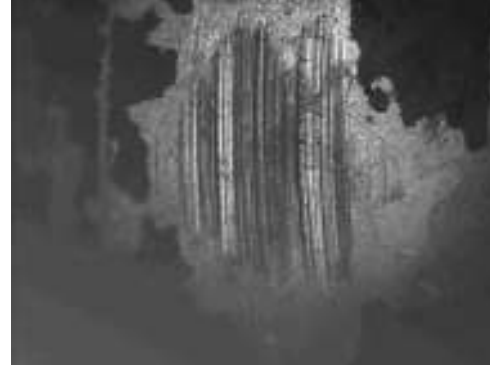


MUESTRA	SURCO	BOLA
DSM-I-E & CoCrMo		
DSM-I-E & CoCrMo-DLC		
GUR1050-V con Capa DLC 500nm & CoCrMo-DLC		

Figura 39. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras y en las bolas tomadas mediante microscopía confocal

ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN μ

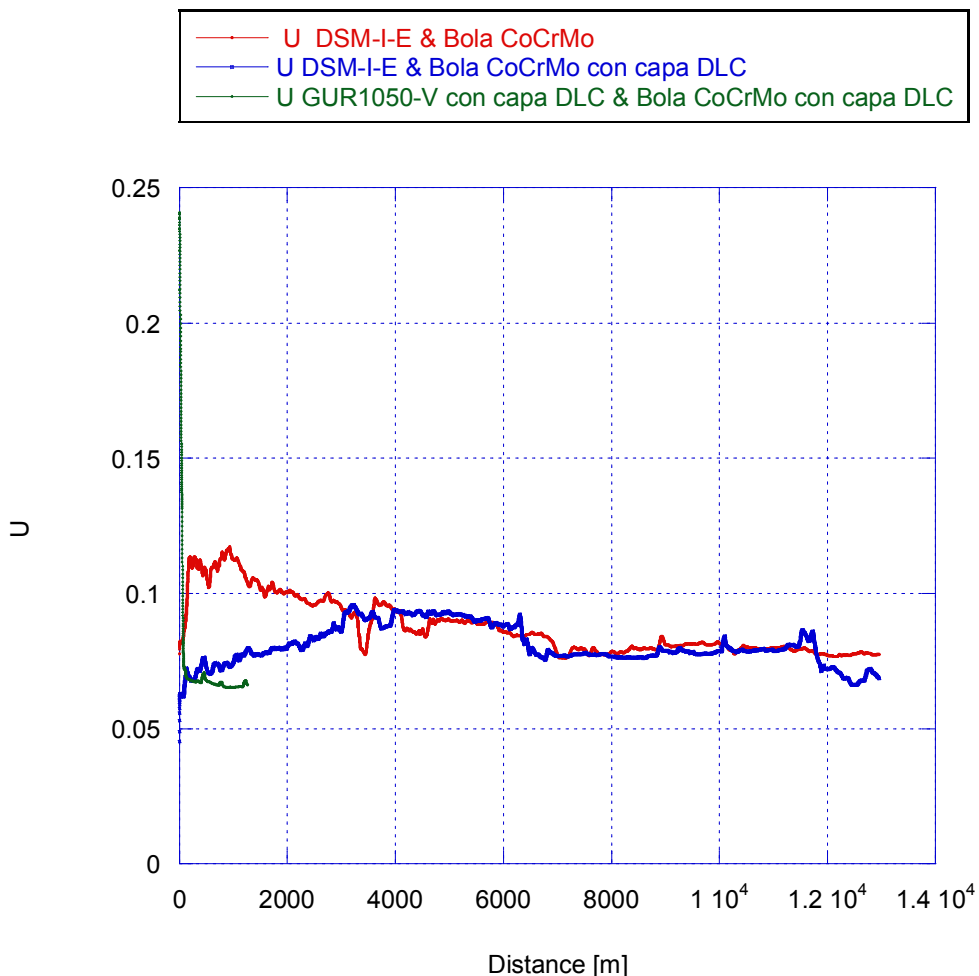


Figura 40. Representación del coeficiente de fricción para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas

El coeficiente de fricción del PEUAPM DSM-I-E que se ensayó frente a una bola de CoCrMo (**rojo**) comienza en 0.11 y a lo largo del ensayo va disminuyendo hasta alcanzar un valor prácticamente constante.

En el PEUAPM DSM-I-E frente a bola de CoCrMo recubierta de DLC (**azul**), al inicio el coeficiente de fricción es más bajo que en el anterior caso, pero al avanzar el ensayo va aumentando su valor hasta que, tras un día de ensayo (4000 metros), llega a un valor similar al del DSM-I-E frente a bola sin recubrir. Esto indica que el recubrimiento de la bola de metal se ha ido y durante los dos días siguientes sólo “funciona” el polímero frente al metal, manteniéndose la gráfica con un aspecto similar a la anterior durante el ensayo.

El valor inicial de coeficiente de fricción para el PEUAPM GUR1050 recubierto de DLC frente a la bola de CoCrMo también recubierta (**verde**) fue muy elevado, disminuyendo muy fuerte exponencialmente hasta alcanzar un valor constante y muy bajo. Esto es debido a que ambas capas de DLC desaparecieron tan solo al cabo de seis horas, quedando el par de fricción polietileno frente al metal. Se paró este ensayo antes de pasar los tres días ya que la gráfica presentaba una tendencia similar a los anteriores.

4.2.3. NANOTUBOS DE CARBONO.

- DESGASTE VOLUMÉTRICO .Coeficiente de Desgaste K :

Se realizaron cinco ensayos con PEUAPM Goodfellow termoconformado en el **molde pequeño**. Se dispuso de una única muestra para el Goodfellow frente a bola de alúmina y para el Goodfellow con 3% de nanotubos Nanocyl; y de 3 muestras para el Goodfellow con 1% de nanotubos de arco.

La duración de los ensayos fue de un día (1440 minutos).
Coeficiente de desgaste antes del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm ³ /N m)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GF	Alúmina	5.74×10^{-6}	-
GF + 1% CNTs Arco	Alúmina	3.25×10^{-6}	2.62×10^{-7}
GF + 3% CNTs Nanocyl	Alúmina	4.04×10^{-6}	-

Tabla 16. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos de arco termoconformadas

Coeficiente de desgaste después del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE (mm ³ /N m)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GF	Alúmina	4.73×10^{-6}	-
GF + 1% CNTs Arco	Alúmina	2.51×10^{-6}	1.65×10^{-7}
GF + 3% CNTs Nanocyl	Alúmina	3.01×10^{-6}	-

Tabla 17. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos termoconformadas

En las muestras termoconformadas, el factor de desgaste obtenido para las muestras de Goodfellow con nanotubos es menor que para el Goodfellow.

Seguidamente, se ensayaron seis muestras conformadas por moldeo de PEUAPM Goodfellow con el **molde grande**. Se dispuso de tres muestras para el PEUAPM Goodfellow y también para el Goodfellow con 3% de CNTs tipo Nanocyl como reforzante.

La duración de los ensayos fue de un día (1440 minutos).
Coeficiente de desgaste antes del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE ($\text{mm}^3/\text{N m}$)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GF	Alúmina	3.77×10^{-6}	3.79×10^{-7}
GF + 3% CNTs Nanocyl	Alúmina	2.57×10^{-6}	1.89×10^{-7}

Tabla 18. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos tipo Nanocyl.

Coeficiente de desgaste después del tratamiento térmico:

MUESTRA	BOLA	COEFICIENTE DE DESGASTE ($\text{mm}^3/\text{N m}$)	DESVIACIÓN ESTANDAR
GF	Alúmina	2.87×10^{-6}	1.86×10^{-7}
GF + 3% CNTs Nanocyl	Alúmina	2.01×10^{-6}	2.82×10^{-7}

Tabla 19. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos tipo Nanocyl.

Al comparar el factor de desgaste obtenido en estas muestras frente a las ensayadas de PEUAPM Goodfellow sin nanotubos, se observa una disminución significativa del factor de desgaste K, pudiéndose concluir que la adición de nanotubos al polímero reduce el desgaste.

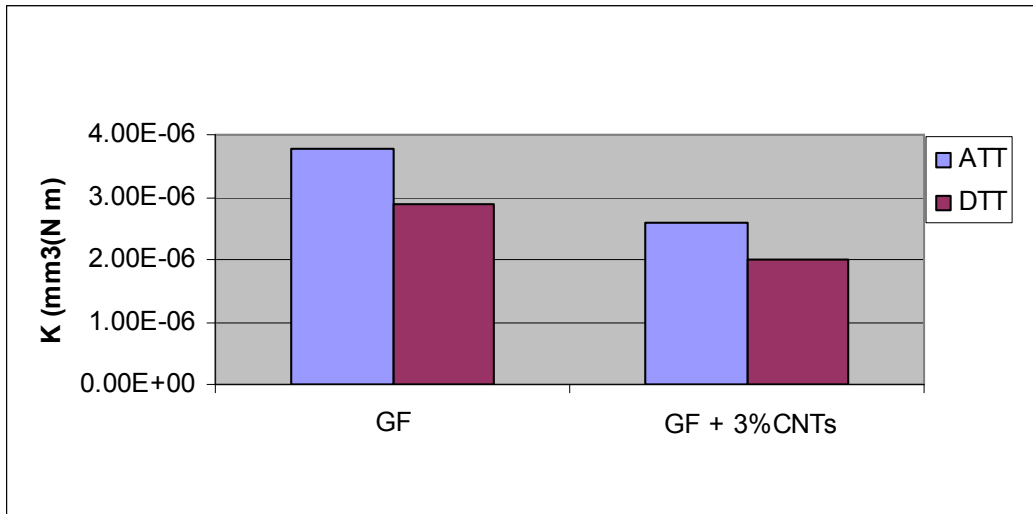


Figura 41. Coeficiente de desgaste para la muestra de Goodfellow con y sin nanotubos Nonocyl antes y después del tratamiento térmico

Se puede observar la reducción de la deformación plástica de cada tipo de sustrato entre antes y después del tratamiento térmico, debido a la memoria de forma del polietileno, y cómo el coeficiente de desgaste K es bastante menor en el PEUAPM Goodfellow con 3% de nanotubos de carbono.

Aquí se muestra el desgaste producido en las muestras de Goodfellow y las de Goodfellow con 3% de CNTs Nanocyl durante el ensayo tribométrico.

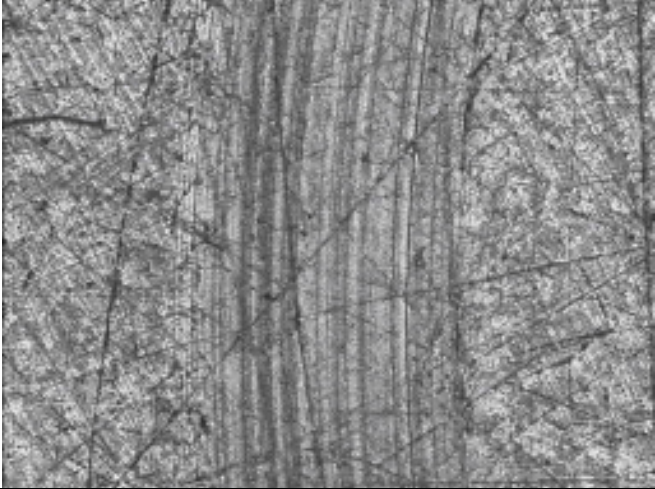
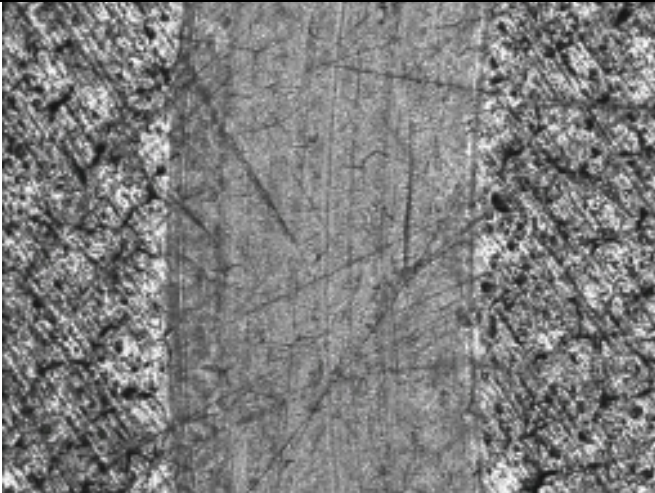
MUESTRA	SURCO
GF	
GF+3%CNTs Nanocyl	

Figura 42. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos Nanocyl tomadas mediante microscopía confocal

ANÁLISIS DEL COEFICIENTE DE FRICCIÓN μ

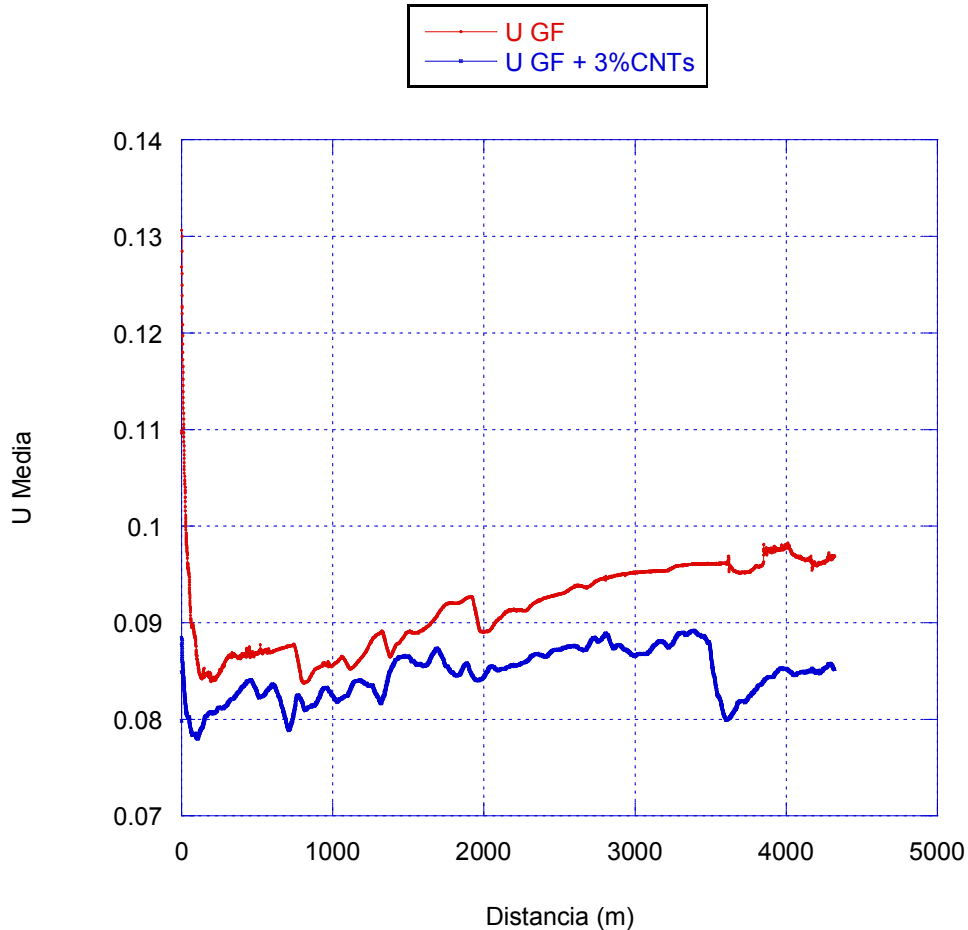


Figura 43. Representación del coeficiente de fricción para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos Nanocyl

El valor inicial de coeficiente de fricción para el PEUAPM GF (rojo) es de 0.13, algo mayor que para el PEUAPM GF + 3% CNTs (azul) que es de 0.09. A lo largo del ensayo, estos valores van disminuyendo exponencialmente hasta quedar casi constantes. Se aprecia cómo el coeficiente de fricción del sustrato con nanotubos de carbono es algo inferior al del que no los lleva, por lo que se puede concluir que los nanotubos de carbono además de reducir el desgaste, también reducen la fricción.

5.CONCLUSIONES.

5.1. ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DE LA DEFORMACIÓN PLÁSTICA A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CON DISTINTAS FORMAS DE ENFRIAMIENTO

1. En los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del PEUAPM (135 grados centígrados) parece que se recupera completamente la deformación plástica producida en los ensayos tribológicos que se realizan en este proyecto.
2. Al realizar el recocido a temperaturas superiores a 120°C la rugosidad del sustrato se incrementa considerablemente, tanto más al aumentar la temperatura, lo que impide su posterior caracterización mediante microscopía confocal.
3. El medio en que se desarrolla el tratamiento térmico dentro del horno, ya sea aire o vacío, no parece que influya ni en la recuperación de la deformación ni en la rugosidad de la muestra.
4. Al comparar los distintos tipos de enfriamiento tras el recocido, se observa que el enfriamiento lento favorece el aumento de la rugosidad del polímero.

5.2. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE DE DIFERENTES TIPOS DE RECUBRIMIENTOS DE CARBONO DIAMANTIZADO (DLC- DIAMOND-LIKE CARBON) SOBRE PEUAPM Y SOBRE CoCrMo COMO MÉTODO DE DISMINUCIÓN DEL DESGASTE EN REGIONES NO ARTICULANTES

1. Los recubrimientos de DLC de 500nm depositados sobre el PEUAPM mediante **ECR-PECVD** (deposición química en fase vapor activada por plasma con generador de microondas) han mostrado un coeficiente de desgaste superior al propio sustrato en ensayos de 24horas frente alúmina. Este empeoramiento se produce también cuando al DLC se le añade también, con fines antisépticos, cromo.

2. La difícil adherencia del DLC sobre la matriz polimérica se interpreta como la causa de un desprendimiento durante el ensayo de desgaste de pequeñas porciones del recubrimiento, que por efecto del tercer cuerpo origina todavía un mayor desgaste.
3. El intento de añadir antes de la capa del DLC definitivo, una intercapa de 70 y 140 nm de DLC con un mayor contenido de enlaces C-H, por su mayor similitud a la composición del PE, con el fin de mejorar la adhesión, tampoco condujo a mejores resultados de coeficiente de desgaste
4. Los ensayos tribológicos que enfrentaron durante tres días a una bola de CoCrMo recubierta de 800nm de DLC, por deposición física en fase vapor mediante sputtering, frente al PEUAPM, mostraron durante el primer día un coeficiente de fricción inferior al correspondiente al par CoCrMo-PEUAPM. Sin embargo pasado ese primer día, el coeficiente de fricción creció a los mismos valores que el par CoCrMo-PE. Este incremento del coeficiente de fricción es debido a que el DLC saltó al cabo de ese día y se produjo a partir de entonces fricción CoCrMo-PEUAPM. Por otra parte el DLC que se desprendió de la bola produjo efecto de tercer cuerpo y la deterioró tal como se aprecia en las fotos tomadas con el microscopio confocal.
5. Al enfrentar PEUAPM recubierto de DLC frente a la bola de CoCrMo también recubierta de DLC, al cabo de seis horas de ensayo se produjo un brusco cambio de coeficiente de fricción, al interrumpir el ensayo y fotografiar la bola con el microscopio Confocal se observa el desprendimiento del recubrimiento.

5.3. EFECTO FRENTE AL DESGASTE DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC) EN PEUAPM

1. Estudios de desgaste en muestras de PEUAPM, obtenidas en nuestro laboratorio por termoconformado, muestran un mejor comportamiento al desgaste frente alumina del PEUAPM al adicionarle nanotubos de carbono. Esta situación se produce tanto con nanotubos comerciales (Nanocyl 700), obtenidos mediante deposición catalítica, como con los fabricados por el Instituto de Carboquímica del Campus Río Ebro, mediante el método de arco de descarga.
2. La conformación de muestras de mayor tamaño mediante moldeo por compresión del PEUAPM y del composite con un 3% de nanotubos proporciona una mejor homogenización y consolidación de las muestras

como muestran los menores coeficientes de desgaste en todos los casos comparando con las muestras obtenidas por termoconformado.

3. Se manifiesta un menor coeficiente de fricción frente a alumina, en suero bovino, en las muestras que incluyen nanotubos en la matriz de PE
4. Ensayos tribológicos realizados durante 24 horas frente alúmina muestran en todos los casos un menor coeficiente de desgaste en las muestras que incluyen un 3% de nanotubos de carbono Nanocyl 700

6. ANEXOS

ANEXO 1. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica experimental de caracterización física. Este tipo de caracterización incluye el estudio de la morfología tanto microscópica como macroscópica del material, así como las propiedades térmicas y eléctricas.

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica termoanalítica más utilizada en el estudio de las propiedades térmicas del PEUAPM. Durante este experimento una pequeña muestra del polímero se encapsula y se calienta a una velocidad constante. El equipo monitoriza el flujo de calor necesario para mantener la cápsula de la muestra a la misma temperatura que una cápsula de referencia, que se encuentra vacía. De esta manera se logra identificar cualquier suceso térmico, como las transiciones de fase presentes en el material.

Las medidas se realizaron en un calorímetro DSC Q20 (Perkin Elmer) en un rango de temperatura entre 20 °C y 200 °C y a un ritmo de calentamiento de 10 °C/min.

Los parámetros analíticos que nos proporciona esta técnica son la temperatura de fusión del polímero, que se asocia al valor máximo del pico endotérmico, y el calor de fusión calculado como el área bajo dicho pico. Utilizando este último valor, es posible determinar la cristalinidad presente en el polímero a través de la siguiente ecuación:

$$\%X = (\Delta H / \Delta H_f) \times 100$$

donde %X es el porcentaje de cristalinidad másico, ΔH es la entalpía de fusión obtenida en el análisis térmico y ΔH_f la entalpía de fusión de un polímero 100% cristalino. El rango de temperatura en el que se calculó el calor de fusión y por lo tanto el % de cristalinidad, fue entre 80 y 150 °C, tomándose un valor de ΔH_f de 290 J/g.

También, los resultados de la temperatura de fusión permiten obtener un valor estimado del espesor lamelar, L_c , a través de la ecuación de Thomson-Gibbs:

$$T_m = T_{m0}(1 - 2\sigma / L_c\rho_c\Delta H_f)$$

Donde T_m es la temperatura de fusión del polímero, T_{m0} es el punto de fusión de un polietileno perfectamente cristalino, σ es la energía superficial

específica, ρ_c la densidad de la fase cristalina y H_f la entalpía de fusión de un polietileno 100% cristalino. Los valores tomados para cada una de las variables son: $H_f = 289.3 \text{ J/g}$, $T_{m0} = 145.7 \text{ °C}$, $\sigma = 93 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ y $\rho_c = 1.005 \text{ g/cm}^3$.

ANEXO 2. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO EN MODO AMBIENTAL (ESEM).

La microscopía de barrido electrónico (SEM) es una técnica para la obtención de imágenes de superficies con alta resolución. El SEM utiliza electrones para la obtención de imágenes de igual forma que el microscopio óptico utiliza luz visible. Las ventajas del SEM frente a la microscopía óptica son, entre otras, una mayor capacidad de magnificación (hasta 100.000X) y mayor profundidad de campo.

Un haz de electrones barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utiliza principalmente los electrones secundarios, que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de superficies. Por otra parte, el contraste en las imágenes que se forman mediante la detección de electrones retrodispersados está basado en el número atómico, resolviendo de este modo las variaciones de composición a nivel microscópico a la vez que proporciona información topográfica.

Se trata de un haz muy fino, intenso y estable que, explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica.

El microscopio electrónico de barrido es un microscopio electrónico de altas prestaciones que permite trabajar en tres modos:

- Alto vacío.
- Bajo vacío.
- Presión ambiental (ESEM).

El tamaño de la cámara de muestra de este equipo permite introducir muestras de hasta 280mm de diámetro, y dispone de monitorización en cinco ejes. Posee una resolución de 3.5nm en todos los modos de trabajo.

El microscopio electrónico de barrido permite las siguientes aplicaciones:

- Observación a altos aumentos. La resolución de imagen conseguida por un microscopio electrónico de barrido es muy superior a la que se puede obtener mediante un microscopio óptico, ya que se utilizan electrones (de mucha menor longitud de onda) en lugar de luz para formar la imagen.
- Estudios fractográficos. Gracias a la profundidad de campo que se consigue con este tipo de microscopios, es posible la observación de superficies de fractura a altos aumentos.

- Realización de análisis químicos en pequeñas áreas: fases intermetálicas, precipitados, partículas contaminantes, etc.

El hecho de trabajar en tres modos permite las siguientes posibilidades:

Modo de alto vacío: es el modo en que trabajan los microscopios electrónicos convencionales, con una alta resolución de imagen y de microanálisis. Presenta el inconveniente de que las muestras deben ser conductoras y secas, por lo que si no lo son (o se encuentran embutidas en resina para observación metalográfica) deben recubrirse con películas conductoras como oro o grafito. Trabaja a presiones entre 10⁻⁵Torr. Permite visualizar imágenes topográficas de las muestras obtenidas a partir de un detector de electrones secundarios.

Modo de bajo vacío: este modo de trabajo permite observar muestras no conductoras sin recubrir, como puede ser el caso de pinturas o materiales cerámicos. Trabaja en un rango de presiones de 0,1-1Torr. Consta de un detector de electrones secundarios y de un cono para el microanálisis de RX. Este modo está indicado para muestras secas y no conductoras, que en el modo de alto vacío dan problemas de carga de electrones no permitiendo su visualización. El cono de RX nos permite realizar microanálisis semicuantitativos de muestras no metalizadas.

Modo ambiental (ESEM) (Environmental Scanning Electro Microscope): el desarrollo del microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) se ha llevado a cabo para resolver las limitaciones del microscopio electrónico de barrido (SEM) convencional como son el estudio y caracterización de emulsiones, geles, espumas, cauchos y otras muestras que contienen o pueden contener agua, aceites o cualquier sustancia volátil que puede evaporarse en alto vacío.

La preparación de estos materiales para la observación mediante SEM convencional incluye sofisticados equipos y técnicas que consumen mucho tiempo y pueden alterar la estructura de las muestras, impidiendo la observación de las verdaderas características estructurales de estos materiales u ocultando detalles de los mismos.

En este modo, además de muestras no conductoras, se pueden observar muestras orgánicas o muestras altamente hidratadas. Se basa en permitir al microscopista que varíe el ambiente de la muestra a través de rangos de presiones, temperaturas y composición gaseosa. Se basa en un cañón de electrones que emite un haz de electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra analizada.

El equipo posee dos tipos de detectores de electrones:

- Secundarios: ofrece una micro imagen topográfica de la superficie de alta resolución (Secondary Electrón Image).
- Retrodispersados: ofrece una micro imagen a unas pocas micras de profundidad para la obtención de imágenes de composición de la superficie (Backscattered Electrón Image).

La fase de vapor con carga (H_2O^+) que rodea a la muestra actúa como película conductora, con lo que se logra una adecuada visualización mediante el bombardeo de electrones sobre la superficie de dicha muestra. Los ESEM ofrecen una alta resolución de la imagen de electrones secundarios en ambientes gaseosos prácticamente en cualquier composición, a presiones superiores tan altas como 50Torr, y a temperaturas tan altas como a 1.500 grados centígrados.

Eliminando la necesidad de la preparación de la muestra, particularmente la necesidad de capas conductoras, abre un nuevo reino entero de la investigación en procesos dinámicos. La tensión, compresión, deformación, propagación de grieta, adherencia, calentamiento, enfriamiento, congelación, son algunos ejemplos que el ESEM puede observar y registrar.

ANEXO 3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

A diferencia de las micrografías obtenidas mediante SEM, las cuales proporcionan información sobre la morfología superficial de los especímenes, con el microscopio electrónico de transmisión se es capaz de observar la estructura del material. La muestra que se desea analizar debe ser extremadamente fina (~ 100nm) ya que la imagen que se obtiene proviene de los electrones que la atraviesan. Debido a que el PEUAPM es un polímero semicristalino, las regiones cristalinas o amorfas se comportan de manera diferente al paso de los electrones. Es sabido que los electrones son capaces de atravesar la región amorfa pero no los cristales lamelares, los cuales son electrónicamente más densos. De esta manera, la imagen que se recoge muestra las lamelas cristalinas inmersas en una zona gris que se identifica con la región amorfa del polímero.

La preparación de las muestras para el análisis consta de diferentes etapas. En primer lugar se lleva a cabo la tinción de laminas de PEUAPM de 200 μm de espesor con ácido clorosulfónico al 99% durante 5 horas y a 60 °C. Esta etapa tiene por objeto la estabilización de la fase amorfa del polímero. A continuación, se lavan las muestras con acetona a 0 °C, y se aclaran posteriormente con agua destilada. Una vez lavadas se secan a 60 °C durante una hora, y posteriormente se embuten en resina epoxi y se realiza un curado durante 2 días a 60 °C. Tras el curado, se cortan secciones ultrafinas (60nm) con ayuda de un ultramicrotomo, recogiendo las muestras en rejillas de carbono. Finalmente, las muestras recoidas se tiñen con acetato de uranilo al 1% en metanol durante 4 minutos con el fin de mejorar el proceso de contraste.

Una vez terminado el proceso de preparación de las muestras, éstas se analizan con un microscopio JEOL 100 CX operando a 100 kV. Para llevar a cabo el análisis morfológico se tomaron al menos 10 micrografías a 60000 aumentos, siendo éstas analizadas posteriormente mediante el software Digital Micrograph 3.3.1. El análisis de estas micrografías proporciona un valor del espesor lamelar medio presente en el polímero.

7. INDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Artoplastia de rodilla.....	7
Figura 2. Artoplastia de cadera.....	7
Figura 3. Modo de desgaste 1 (Adhesión) y modo de desgaste 2 (Efecto del tercer cuerpo).....	10
Figura 4: Desgaste en superficies no articulares.....	11
Figura 5: Reemplazo total de rodilla.....	11
Figura 6: Componente acetabular en una artoplastia de cadera.....	12
Figura 7. Monómero del polietileno.....	14
Figura 8. Dominios cristalinos entrelazados con parte amorfa.....	15
Figura 9. Otra forma de representación de la estructura del PEUAPM.....	15
Figura 10. Orbitales electrónicos de los estados híbridos del carbono. a) sp^3 , b) sp^2 , c) sp	17
Figura 11. Diagrama ternario para el carbono amorfo.....	18
Figura 12. Esquema del reactor de plasma.....	20
Figura 13. Equipo CVD asistido por plasma ECR (ECR-CVD).....	21
Figura 14. Fotografía de PEUAPM Goodfellow con 3%CNTs tomada con TEM.....	28
Figura 15. Prensa hidráulica y placas calefactoras utilizadas en el proceso de conformado por moldeo.....	30
Figura 16. Topografías realizadas mediante Microscopio Confocal de una muestra pulida y otra sin pulir.....	34
Figura 17. Pulidora Struers LABOPOL-1.....	35
Figura 18: Discos abrasivos de SiC de mayor a menor grano.....	35
Figura 19. Imagen del tribómetro durante un ensayo.....	42
Figura 20. Montaje de calibración de la fuerza de fricción.....	47
Figura 21. Ejemplo de perfil longitudinal de una muestra.....	52

Figura 22. Horno para el tratamiento térmico.....	53
Figura 23. Perfil del desgaste de una muestra antes (azul) y después (rojo) del tratamiento térmico.....	53
Figura 24. Muestra sometida a desgaste 24 horas frente a alúmina antes y después del tratamiento térmico.....	54
Figura 25. Rugosidad de las muestras tras los distintos tratamientos térmicos en aire.....	57
Figura 26. Rugosidad de las muestras tras los distintos tratamientos térmicos en vacío.....	58
Figura 27. Fotografías de las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en vacío.....	59
Figura 28. Topografías tomadas a las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en vacío.....	60
Figura 29. Fotografías de las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en aire.....	61
Figura 30. Topografías tomadas a las muestras antes y después de cada tratamiento térmico en aire.....	62
Figura 31. Perfil del surco realizado a una muestra antes (azul) y después (rojo) del tratamiento térmico.....	64
Figura 32. Fotografías del desgaste de una muestra GUR1050-V con recubrimiento de 700nm de DLC y de su bola de titanio.....	66
Figura 33. A la derecha se muestra la fotografía tomada con el microscopio confocal y a la izquierda se ofrece una fotografía de la misma muestra tomada con el SEM ambientales.....	67
Figura 34. Fotografía del recubrimiento de DLC de la muestra ensayada tomada con el SEM.....	68
Figura 35. Coeficiente de desgaste para las muestras recubiertas de DLC antes y después del tratamiento térmico.....	70
Figura 36. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras recubiertas de DLC tomadas mediante microscopía confocal.....	71
Figura 37. Representación del coeficiente de fricción para las muestras recubiertas de DLC.....	72
Figura 38. Coeficiente de desgaste para las muestras que se ensayaron frente a bolas metálicas antes y después del tratamiento térmico.....	74

Figura 39. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras y en las bolas tomadas mediante microscopía confocal.....	75
Figura 40. Representación del coeficiente de fricción para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas.....	76
Figura 41. Coeficiente de desgaste para la muestra de Goodfellow con y sin nanotubos antes y después del tratamiento térmico.....	79
Figura 42. Fotografías del desgaste ocasionado en las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos tomadas mediante microscopía confocal.....	80
Figura 43. Representación del coeficiente de fricción para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos.....	81

8. INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros experimentales utilizados durante el proceso de preparación de las capas DLC.....	22
Tabla 2. Propiedades físicas del PEUAPM GUR 1050 certificadas por Orthoplastic Medical Ltd	23
Tabla 3. Valores típicos de las formas fabricadas de MG003.	26
Tabla 4. Propiedades del PEUAPM Goodfellow.....	29
Tabla 5. Propiedades de los CNTs Nanocyl.....	29
Tabla 6. Rugosidad de las bolas usadas en los ensayos tribométricos.....	31
Tabla 7. Ensayos tribométricos realizados.....	41
Tabla 8. Tratamientos térmicos realizados.....	56
Tabla 9. Rugosidad obtenida para las muestras tras enfriamiento rápido.....	63
Tabla 10. Coeficiente de desgaste obtenido para las muestras ensayadas frente a bola de titanio.....	66
Tabla 11. Coeficiente de desgaste obtenido para las muestras.....	67
Tabla 12. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras recubiertas de DLC.....	69
Tabla 13. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras recubiertas de DLC.....	69
Tabla 14. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas.....	73
Tabla 15. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras ensayadas frente a bolas metálicas.....	74
Tabla 16. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos termoconformadas.....	77
Tabla 17. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos termoconformadas.....	77
Tabla 18. Coeficiente de desgaste obtenido antes del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos tipo Nanocyl.....	78

Tabla 19. Coeficiente de desgaste obtenido después del tratamiento térmico para las muestras de Goodfellow con y sin nanotubos tipo Nanocyl.....78

9. BIBLIOGRAFÍA

- Estabilización oxidativa del polietileno de ultra alto peso molecular en prótesis articulares. M^a José Martínez Morlanes. Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza. Febrero 2012.
- Tecnología de superficies en materiales. José Antonio Puértolas, Ricardo Ríos, Miguel Castro, José Manuel Casals.
- Caracterización tribológica, morfológica y mecánica de recubrimientos DLC sobre polietileno de ultra alto peso molecular. Vanesa Martínez Nogués. Centro Politécnico Superior de Ingenieros de la Universidad de Zaragoza. Julio 2008.
- Comportamiento frente al desgaste de recubrimientos de DLC depositados químicamente sobre polietileno de ultra alto peso molecular con fines protésicos. Miriam Licer Lorente. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Estudio comparativo del comportamiento mecánico y térmico de diferentes tipos de polietileno para prótesis articulares y optimización de su conformación mediante moldeo por compresión. Lorena Crespo Monge. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial de Zaragoza.
- Metal incorporation strategies in DLC (fullerene-like) thin films grown by ECR-CVD. Ainhoa Pardo, Cristina Gómez-Aleixandre. Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid. Enero 2011.

