



# Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

Departamento de Cerámicos

## **BIORECUBRIMIENTOS CERÁMICOS HA/ZrO<sub>2</sub> PARA UTILIZACIÓN EN PRÓTESIS ORTOPÉDICAS METÁLICAS.**

Tesis que Presenta

**Bárbara Bermúdez Reyes.**

Para Obtener el Grado de

**Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.**

Directores de Tesis: **Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García**

**Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán**

Morelia, Michoacán; enero de 2009.

## RESUMEN.

El acero inoxidable 316L, tiende a degradarse en ambientes fisiológicos y en consecuencia genera infecciones y envenenamientos. Por lo tanto, este trabajo tiene como objetivo diseñar un material de sistema de bicapa que sea biocompatible con el medio fisiológico. El sistema de bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>, que sirve como osteointegrador además de aislante del ataque del medio fisiológico. Esta bicapa se obtuvo mediante las técnicas de serigrafía/electroforesis, por ser técnicas de fácil aplicación, bajos costos y cortos tiempos de obtención. Para llevar a cabo el diseño de la bicapa se obtuvieron los siguientes sistemas: acero inoxidable 316L, Zr(OH)<sub>4</sub>+ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L (estos dos sistemas sin tratar térmicamente), ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L y la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, los tratamientos térmicos que se realizaron fueron a bajas temperaturas y cortos tiempos de permanencia (600°, 650° y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos de permanencia respectivamente). Cada sistema fue caracterizado mediante difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo en modo de reflectancia especular, microscopía óptica estereográfica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica, microscopía confocal y análisis térmico. Con los resultados obtenidos de caracterización estructural se determinaron las reacciones químicas que sucedieron en las interfases durante los tratamientos térmicos. Por otra parte cada uno de los sistemas fueron sometidos a pruebas de corrosión bajo condiciones fisiológicas (solución Ringer a 37°C), en los modos de polarización cíclica, extrapolación Tafel e inmersión, para determinar el comportamiento y velocidad de corrosión, determinando que los sistemas tratados térmicamente a 650°C durante 5 minutos mejoran al acero inoxidable 316L en comportamiento y velocidad de corrosión. Por los resultados obtenidos los sistemas tratados térmicamente a 650°C, durante 5 minutos y el acero inoxidable 316L, fueron seleccionados para llevar a cabo una prueba biotribológica. Para lo cual fueron maquinadas articulaciones de cadera de acero inoxidable 316L (cabezales de cadera y acetábulos), se obtuvieron los sistemas ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L y la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L. Se sometieron al ciclo de marcha durante 20000 ciclos, a carga de 3KN y como lubricante suero fetal bovino. El sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L mostró mejor resistencia al desgaste, sin embargo es necesario que en un trabajo futuro, mejorar las propiedades mecánicas del sistema. Por lo tanto, este sistema de bicapa puede ser candidato a utilizarse como biomaterial para andamios óseos.

## ABSTRACT

316L stainless steel tends to degrade in physiological media, in consequence when it is used as implant, it can generate infections and poisoning. This work has the objective to design a bilayer system that will be biocompatible with physiological media. The HA/ZrO<sub>2</sub> bilayer system can be useful as osteointegrator besides as physiological attack insulator. The HA/ZrO<sub>2</sub> bilayer system was obtained by means of screen printing/electrophoresis combined techniques. These techniques are of easy application, low cost and require short application times. To carry out the bilayer systems design, the following systems were obtained: 316LSS, Zr(OH)<sub>4</sub>+ ZrO<sub>2</sub>/316LSS (this system was not thermal treated), ZrO<sub>2</sub>/316LSS, HA/ZrO<sub>2</sub>/316LSS and the HA/ZrO<sub>2</sub> bilayer system interface, the last systems were thermally treated at low temperatures and short times of permanence (600, 650 and 700°C during 5, 5 and 2 minutes respectively). Each system was characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy in specular mode, stereographic optic microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, confocal microscopy, thermal analysis. With these results chemical reactions that occur in interfaces during thermal treatments were determined. By other hand, each system was assayed to corrosion tests under physiological conditions (Ringer's solution media at 37°C). The test carried out were cyclic polarization, Tafel extrapolation and immersion, to determinate behavior and corrosion rate. The results have determined that: ZrO<sub>2</sub>/316LSS, HA/ZrO<sub>2</sub>/316LSS and HA/ZrO<sub>2</sub> interface thermal treated at 650°C during 5 minutes, improvement the 316LSS behavior and the corrosion rate. Hence, by the corrosion results the last systems were selected to realize the biotribological test. For this a 316LSS hip articulation (femoral heads and acetabular cups) was schemed, then the probes were subdue to march cycle during 20,000 cycles, charge cycle at 3 KN immersed in fetal bovine serum media, which was utilized as lubricant. The HA/ZrO<sub>2</sub>/316LSS system showed the best wear resistance; however it will be necessary to improve the mechanical properties of HA/ZrO<sub>2</sub>/316LSS system, in a future work. From the results it can be concluded that the proposed bilayer system can be a good candidate for biomaterial applications like osseous scaffolds.

*A la máquina más  
perfecta,  
completa,  
inteligente,  
estable,  
y de mejor diseño...*

*El Cuerpo Humano.*

## **Agradecimientos.**

A CONACYT por la beca número 171640 para la realización de mis estudios de doctorado.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas por permitirme realizar mis estudios de Doctorado.

A ECOES-Santander, por la beca de Movilidad Estudiantil para realizar una estancia de Investigación en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

A la Dra. María Eugenia Contreras García, por su dirección, apoyo, amistad y estima.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, por su amistad, apoyo, enseñanzas y por creer en mí en todo momento hasta el final.

Al Dr. Rafael Ramírez Bon, de CINVESTAV- unidad Querétaro, por su apoyo y comprensión para la realización de la primera etapa de este trabajo.

Al Dr. Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez de FIME-UANL, por su amistad y apoyo para realizar los experimentos de Biomecánica.

A los Doctores Juan Zarate Medina, Arnoldo Bedolla Jacuinde y Ricardo Morales Estrella, por sus consejos y por apoyarme en todo lo necesario para la realización este trabajo.

A la Dra. Iliá Cabera Espitia, de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, por su gran interés y cooperación para la realización de este trabajo.

A la M. C. Teresita Santoyo Arreguín, por inconmensurable amistad y apoyo para utilizar las instalaciones y los laboratorios de Ingeniería en Materiales del Instituto Tecnológico de

Morelia. Así mismo a los alumnos de Ingeniería en Materiales Hugo Díaz Hierro, Fernando Sanguino, Virgilio Alonso González Martínez, Karla Janeth Sandoval Cedeño y Aish Valdemar Escamilla Flores, por su valiosa ayuda para la preparación de las probetas de acero inoxidable 316L.

Al M. C. Héctor Damián Orozco Hernández y a la M. C. Ma. Remedios Cisneros Magaña del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, por su valiosa ayuda para la obtención de los recubrimientos de Zirconia y las pruebas de inmersión respectivamente.

A la Dra. María de Lourdes Mondragón Sánchez del Instituto Tecnológico de Morelia, por su invaluable amistad y ayuda en el análisis de microscopia electrónica de barrido.

Al Q. en A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, Ing. José Eleazar Urbina, Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo y a la M. C. Reina Araceli Mauricio Ortiz de CINESTAV-unidad Querétaro, por las mediciones de difracción de rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía Raman y Espectroscopia de Infrarrojo respectivamente. Y muy especialmente al Ing. Pedro García Jiménez por su apoyo y sugerencias acerca de los recubrimientos y sus técnicas.

Al Dr. Alfredo Aguilar Elguezabal, Dr. Erasmo Orrantia Barunda, Dr. Jesús González Hernández, M. C. Daniel Lardizábal Gutiérrez e Ingeniero Enrique Torres Moye de CIMAV-Chihuahua. Por su ayuda para la realización de los análisis térmicos y difracción de rayos X. Así mismo a las Doctoras Hilda Esparza Ponce y Teresita Ochoa.

Al Dr. Jorge Morales Hernández, Ing. Domingo Fuentes González y a la Técnica Teresa Nava del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, por su invaluable ayuda y disposición para los ensayos de polarización cíclica y extrapolación Tafel.

A los Ingenieros Gumersindo López y Jorge Dávila, así como a los Técnicos Javier Israel Alvarado Benavides, Carlos Alberto Patlán y Rodolfo Pérez de COMIMSA, por su apoyo para y durante el maquinado de las articulaciones de cadera.

A los Maestros en Ciencias Javier Alonso Ortega Sáenz y Miguel Ángel Quiñones Salinas, y a los C. María Eugenia Ávila Rodríguez, Ruth Viridiana Martínez López y Antonio Olivares de FIME- AUNL, por su ayuda para la realización de las pruebas de biotribología,

así como al M. C. Diego lozano de NEMAK, por su disposición para medir rugosidades de las articulaciones de cadera.

A los ingenieros Sergio Tinoco Barrera, Gerardo Ramírez y Lourdes Nápoles de Alta Tecnología en Laboratorios S. A. de C. V. Por su apoyo para la obtención de las Imágenes de microscopía confocal.

Al Dr. Javier Camarena Olmedo, Jefe de Enseñanza Continua de Ortopedia, Al Dr. Pedro Lomelí García y al M. C. Víctor Manuel Araujo Monsalvo del Laboratorio de Biomecánica del Centro Nacional de Rehabilitación, por los datos estadísticos, prótesis ortopédicas e interés mostrado en este trabajo.

A María Guadalupe Reyes Arteaga y Teresa Bermúdez Reyes, porque en todo momento conté con su apoyo y disposición incondicionalmente. A la Lic. Evangelina Arias Sólis, por su amistad, afecto y apoyo a lo largo de mi formación. A Gloria Cadena Correa, por todas sus atenciones, cariño y apoyo durante mis estancias en la Ciudad de México. A la Maestra María Cristina Galindez Almodóvar, por todos sus consejos y ánimos para concluir mis estudios de Doctorado. A la SEB. María del Refugio Colín Hurtado por interés y cariño durante toda mi formación. A la M. C. María Elena Cervantes por su amistad y apoyo durante mis estudios de doctorado. A Lidia Reyes, Elizabeth Reyes, Felipe Reyes, Ernesto Reyes, Jesús Reyes y Juan Zermeño por todo su apoyo y ánimo. Y muy especialmente al Arquitecto Marín Reyes Arteaga, por permitirme aplicar todos mis conocimientos en este momento de su vida.

Al Lic. Hugo Medina Bojórquez, por sus atinados comentarios y sugerencias para la realización de ésta tesis.

A mis amigos y compañeros.

## INDÍCE.

I.	Introducción	1
II.	Justificación	5
III.	Fundamentos Teóricos	7
	3.1. Reseña histórica de los biomateriales	7
	3.2. Biomateriales	11
	3.3. Descripción de Materiales utilizados	14
	3.3.1. Acero inoxidable 316L	14
	3.3.2. Biocerámicos	18
	3.3.2.1. Zirconia	19
	3.3.2.2. Hidroxiapatita	21
	3.4. Técnicas de Deposición de Recubrimientos	23
	3.4.1. Electroforesis	24
	3.4.2. Serigrafía	31
	3.5. Instrumentación	42
	3.5.1. Caracterización estructural	42
	3.5.1.1. Difracción de rayos X.	43
	3.5.1.2. Microscopía electrónica de barrido	45
	3.5.1.3. Microscopía óptica estereográfica	46
	3.5.1.4. Espectroscopía de Infrarrojo en modo de Reflectancia Especular	47
	3.5.1.5. Microscopía de Fuerza Atómica	50
	3.5.1.6. Microscopía Confocal.	51
	3.5.1.7. Prueba de la Cinta Adhesiva	53
	3.5.1.8. Análisis Térmico.	54
	3.5.1.8.1. Análisis Termogravimétrico	55
	3.5.1.8.2. Calorimetría Diferencial de Barrido	55
	3.5.2. Corrosión Fisiológica.	56
	3.5.2.1. Extrapolación Tafel	57
	3.5.2.2. Polarización cíclica	60

3.5.2.3. Inmersión	62
3.5.3. Biomecánica	63
3.5.3.1. Biotribología	64
3.5.3.1.1. Sistema de lubricación fisiológica	64
3.5.3.1.2. Sistemas Biotribológicos	66
IV. Experimentación	72
4.1. Primera Etapa: Preparación del acero	72
4.2. Segunda etapa: Preparación y aplicación de los recubrimientos	72
4.3. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos	75
4.4. Cuarta etapa: Corrosión fisiológica	78
4.5. Quinta etapa: Biomecánica	81
V. Discusión y análisis de resultados	88
5.1. Caracterización Estructural	88
5.2. Corrosión fisiológica	141
5.3. Biomecánica	187
VI. Conclusiones	203
Recomendaciones	206
Referencias.	208

## **Lista de Figuras.**

**Figura 2.1.-** Estructura cristalina de la hidroxiapatita

**Figura 2.2.-** Corrientes y voltajes del proceso electroforético, calculado a partir de una circuito equivalente.

**Figura 2.3.-** Patrón hidrodinámico de la pasta delante del rasero, a una velocidad constante.

**Figura 2.4.-** Etapas del depósito.

**Figura 2. 5.-** Proceso de serigrafía.

**Figura 2.6.-** Ley de Bragg.

**Figura 2.7.-** Difractómetro de rayos X.

**Figura 2.8.-** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

**Figura 2.9.-** Esquema de un microscopio óptico estereográfico.

**Figura 2.10.-** Reflexión-absorción del haz de una película delgada mediante reflectancia especular.

**Figura 2.11.-** Accesorio para reflectancia especular.

**Figura 2.12.-** Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

**Figura 2.13.-** Comparación entre la imagen obtenida de un microscopio óptico y un microscopio confocal de barrido.

**Figura 2.14.-** Componentes de un microscopio Confocal de barrio con láser

**Figura 2.15.-** Esquema de la prueba de la cinta adhesiva.

**Figura 2.16.-** Diagrama de Evans

**Figura 2.17.-** Extrapolación Tafel.

**Figura 2.18.** Descripción de la gráfica de polarización cíclica donde se muestran los diferentes potenciales.

**Figura 2.19.-** Prueba de inmersión.

**Figura 2.20.-** Articulación con cartílago y lubricante

**Figura 2.21.-** Planos de sección y sistema cartesiano.

**Figura 2.22.-** Movimientos en los planos de sección

**Figura 2.23.-** Ciclo de Paul

**Figura 2.24.-** Partes que se ensayan en los biotribómetros

**Figura 3.1.-** Arreglo de la celda para recubrir completamente la placa de acero con zirconia

**Figura 3.2.-** Esquema de aplicación del recubrimiento de hidroxiapatita mediante serigrafía.

**Figura 3.3.-** Imagen del montaje del experimento para pruebas de corrosión

**Figura 3.5.-** Imágenes de diseño en Solid Works de a) cabezal de cadera y b) acetábulo, e imágenes de la ingeniería de las piezas.

**Figura 3.6.-** Cabezales de cadera y acetábulos pulidos

**Figura 3.8.-** Arreglos de las celdas para recubrir los cabezales de cadera y los acetábulos

**Figura 3.9.-** Posiciones tangenciales de la malla de bastidor rígido para recubrir cabezales de cadera y forma de recubrir el acetábulo

**Figura 3.10.-** Articulaciones para la prueba biotribológica

**Figura 3.11.-** Biotribómetro FIMEII

**Figura 4.1.-** Difractograma del acero inoxidable 316L

**Figura 4.2.-** Espectro de energía dispersa del acero inoxidable obtenido en el microscopio electrónico de barrido.

**Figura 4.3.-** Imágenes de microscopia electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, tomadas con electrones secundarios. Imágenes: a) 100X, b) 500X.

**Figura 4.4.-** Difractogramas del sistema  $ZrO_2$ /acero tratados térmicamente a 100, 200, 300, 400, 500 y 600° C durante dos horas.

**Figura 4.5.-** Imágenes de aceros tratados térmicamente a 600° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

**Figura 4.6.-** Imágenes de aceros tratados térmicamente a 650° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

**Figura 4.7.-** Imágenes de aceros tratados térmicamente a 700° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

**Figura 4.8.-** a) Imagen del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  y b) análisis químico del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ .

**Figura 4.9.-** Esquema del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2/$  acero inoxidable 316L, donde se observa la interfase abrupta.

**Figura 4.10.-** Esquema donde se muestra el encapsulamiento y la interfase abrupta.

**Figura 4.11.-** Ilustración esquemática de la formación de puentes hidroxy entre el recubrimiento y el sustrato [66].

**Figura 4.12.-** Espectro de IR obtenido en modo de reflectancia especular de los recubrimientos de  $ZrO_2/$ acero inoxidable 316L.

**Figura 4.13.-** Imágenes de microscopía estereográfica de sistema  $ZrO_2/$ acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a  $600^\circ C$  por 5 minutos,  $650^\circ C$  por 5 minutos y  $700^\circ C$  por 2 minutos.

**Figura 4.14.-** Imágenes del recubrimiento de zirconia, a) sin tratamiento térmico, tratados térmicamente a b)  $600^\circ C$ , c)  $650^\circ C$  y d)  $700^\circ C$ .

**Figura 4.15.-** Imágenes de AFM en 2 dimensiones de los recubrimientos de  $ZrO_2$  a: a)  $100^\circ$ , b)  $600^\circ$ , c)  $650^\circ$  y d)  $700^\circ C$ .

**Figura 4.16.-** Imágenes de AFM en 3 dimensiones de recubrimientos de  $ZrO_2$  a: a)  $100^\circ$ , b)  $600^\circ$ , c)  $650^\circ$  y d)  $700^\circ C$ .

**Figura 4.17.-** Difractograma obtenido por haz razante del recubrimiento de hidroxiapatita y el patrón de difracción de hidroxiapatita de la ASTM.

**Figura 4.18.-** Difractogramas de rayos X de los sistemas de HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente.

**Figura 4.19.-** Esquema del modelo de cómo se enlazan la zirconia y el ión fosfato para estabilizarse [79].

**Figura 4.20.-** Modelo propuesto para anclaje de los fosfatos de calcio, ZrO<sub>2</sub> y cromita.

**Figura 4.21.-** Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 600°C.

**Figura 4.22.-** Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 650°C.

**Figura 4.23.-** Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 700°C.

**Figura 4.24.-** Difractogramas de rayos X de los polvos de HA-ZrO<sub>2</sub> obtenidos después de los análisis térmicos.

**Figura 4.25.-** Termograma del sistema ZrO<sub>2</sub> + Zr(OH)<sub>4</sub> en polvo a 1200°C.

**Figura 4.26.-** Termograma de polvo HA a 1200°C.

**Figura 4.27.-** Termograma de polvos de HA-ZrO<sub>2</sub>.

**Figura 4.28.-** Difractogramas de rayos X de los polvos de Zr(OH)<sub>4</sub> + ZrO<sub>2</sub>, HA y HA-Zr(OH)<sub>4</sub>+ZrO<sub>2</sub> obtenidos después de los análisis térmicos.

**Figura 4.29.-** Imágenes de microscopía electrónica de barrido del recubrimiento de hidroxiapatita seco a 200°C y tratado térmicamente a: a) 600°, b) 650, c) 700.

**Figura 4.30.-** Imágenes de microscopía confocal de la superficie de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a: a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C.

**Figura 4.31.-** Imágenes de microscopía electrónica de barrido del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

**Figura 4.32.-** Análisis químico de EDS de sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

**Figura 4.33.-** Interfases y mecanismos de anclaje para obtener el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

**Figura 4.34.-** Interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a: a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C.

**Figura 4.35.-** Espectros de infrarrojo de las interfases de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub> tratados térmicamente a) 600°, b) 650°, c) 700° C.

**Figura 4.36.-** Gráficas de polarización cíclica y extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.37.-** Imagen de microscopía estereográfica del acero inoxidable 316L después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.38.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de ZrO<sub>2</sub> + Zr(OH)<sub>4</sub>/ acero inoxidable 316L, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.39.-** Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$ /acero inoxidable 316L sin tratamiento térmico, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.40.-** Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L.

**Figura 4.41.-** Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L.

**Figura 4.42.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.43.-** Imagen de microscopía estereográfica del sistema de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.44.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.45.-** Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.46.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema  $ZrO_2$ / acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.47.-** Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.48.-** Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a  $600$  y  $700^\circ C$ .

**Figura 4.49.-** Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratados térmicamente a  $600$  y  $700^\circ C$ .

**Figura 4.50.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ $ZrO_2$ / acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.51.-** Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.52.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ $ZrO_2$ / acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.53.-** Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.54.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.55.-** Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.56.-** Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600 y 700°C.

**Figura 4.57.-** Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C.

**Figura 4.58.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 600°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.59.-** Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 600°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.60.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.61.-** Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.62.-** Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.63.-** Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

**Figura 4.64.-** Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600 y 700°C.

**Figura 4.65.-** Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de las interfases de los sistemas HAZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C.

**Figura 4.66.-** Imágenes de SEM del acero a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

**Figura 4.67.-** Imágenes de SEM del sistema  $Zr(OH)_4 + ZrO_2$ /acero a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

**Figura 4.68.-** Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $600^\circ C$  : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

**Figura 4.69.-** Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $650^\circ C$  : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

**Figura 4.70.-** Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $700^\circ C$  : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

**Figura 4.71.-** Imágenes de SEM del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $600^\circ C$ : a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.72.-** Imágenes de SEM del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $650^\circ C$ : a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.73.-** Imágenes de SEM del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $700^\circ C$ : a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.74.-** Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 600°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.75.-** Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 650°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.76.-** Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

**Figura 4.77.-** Movilidad y carga en la articulación de cadera [62].

**Figura 4.78.-** Imágenes de SEM del acero inoxidable 316L, a) antes del ensayo biotribológico (1000X), después de 20000 ciclos a: b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

**Figura 4.79.-** Imágenes de SEM de sistema ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C, a) antes del ensayo biotribológico (1000X), después de 20000 ciclos a b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

**Figura 4.80.-** Imágenes de SEM de sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C, a) antes del ensayo biotribológico, después de 20000 ciclos a b) 50X, c) 500X y d) 2000X.

**Figura 4.81.-** Microanálisis de EDS del residuo de los surcos fuera de los surcos.

**Figura 4.82.-** Imágenes de SEM de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C, a) antes del ensayo biotribológico, después de 20000 ciclos a b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

**Figura 4.83.-** Microanálisis de EDS de la superficie de la interfase.

**Figura 4.84.-** Gráficas de Pérdida de peso Vs. Número de Ciclos de a) cabezales y b) acetábulos.

**Figura 4.82.-** Marcas producidas durante la prueba de desgaste de acetábulos y cabezales de cadera de acero inoxidable 316L, del sistema ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, la Interfase y el sistema HA/ZrO<sub>2</sub> acero inoxidable 316L, comparados con los patrones de marcas de acetábulo y cabezal de cadera.

## **Lista de Tablas.**

**Tabla 2.1** Historia de los biomateriales para prótesis.

**Tabla 2.2** Composición del acero inoxidable 316L de la norma SAE-AISI

**Tabla 2.3** Propiedades del acero inoxidable 316L

**Tabla 2.4** Productos de la degradación del acero 316L en medios fisiológicos

**Tabla 2.5** Propiedades de la zirconia estabilizada

**Tabla 2.6** propiedades de la hidroxiapatita

**Tabla 2.7** composición de la solución Ringer

**Tabla 2.8** Biotribómetros de cadera en el mundo

**Tabla 2.9** Biotribometro de cadera en México

**Tabla 4.1** Análisis cuantitativo del acero inoxidable y comparación con los datos de la ASTM.

**Tabla 4.2** Peso inicial de la articulaciones de acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L y la interfase  $HAZrO_2$ .

**Tabla 4.3** Pérdida total de peso en articulaciones de acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L y la interfase  $HAZrO_2$ .

## **OBJETIVO.**

Obtener un recubrimiento de sistema de bicapa de hidroxiapatita/zirconia sobre un sustrato de acero inoxidable, así como realizar pruebas integrales de caracterización estructural, pruebas biomecánicas y corrosión en suero fisiológico.

### **Objetivos Específicos.**

- Preparación de sustratos y Obtención del sistema de bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.
- Caracterización Estructural del sistema de bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.
- Probar resistencia a la corrosión en condiciones fisiológicas del sistema de bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.
- Determinar el comportamiento biotribológico del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L en condiciones fisiológicas extremas.

## I. Introducción

Organismos internacionales de salud y la Organización de Naciones Unidas (ONU) decidieron declarar a la primera década de este milenio (2001- 2010) “**La década de los huesos y de las articulaciones**”, porque en los últimos años las enfermedades de los huesos y articulaciones han ido en aumento, además, accidentes de diversas índoles también afectan los huesos y articulaciones. Por tales razones es necesario aliviar el dolor y la incapacidad ambulatoria por la pérdida de huesos y articulaciones. Con esto se pretende impulsar a los científicos del mundo a combatir las enfermedades óseas [1].

Por lo anterior La Organización Mundial de la Salud apoya a científicos del mundo en sus investigaciones para prevenir y contrarrestar las enfermedades óseas, además de promover [2]:

- Concientización en la sociedad acerca de los desordenes y enfermedades músculo-esqueléticas.
- Campañas educativas para el cuidado óseo, mediante, anuncios, propaganda, pláticas, obras de teatro, etc.
- Dar a conocer a la ciudadanía los avances en investigaciones de prevención, diagnóstico y tratamiento de enfermedades óseas.
- Implementación en hospitales, escuelas, centros comerciales campañas de Prevención, diagnóstico y tratamiento de las enfermedades músculo-esqueléticas.

La necesidad de proteger los huesos y las articulaciones es porque componen el esqueleto del ser humano, y cumplen cuatro funciones esenciales [1,3]:

- Mover y sostener al organismo
- Blindar y proteger los órganos blandos
- Catalizador para la generación de glóbulos rojos
- Estabilizador mineral de todos los órganos del cuerpo.

Las causas de las enfermedades músculo-esqueléticas son muchas, entre las más frecuentes se encuentran: el desgaste natural de los huesos, osteoporosis (descalcificación severa de los huesos), artritis reumatoide (deformación severa de los huesos), osteomielitis (deformación de la columna vertebral), osteosarcoma (cáncer en huesos y articulaciones), traumatismos (golpes y fracturas) y deformaciones congénitas [4].

Además, para combatir estas enfermedades, los ortopedistas y traumatólogos recurren a la colocación de prótesis, que es un implante artificial que se usa para sustituir una articulación enferma o dañada mediante procedimientos quirúrgicos [3].

Las prótesis están hechas de materiales biomédicos o biocompatibles, pueden ser metálicas, cerámicas, poliméricas y compósitos. Sin embargo, las prótesis

ortopédicas comúnmente son de acero inoxidable y aleaciones metálicas, esto es debido a que son materiales de relativo bajo costo. Por lo que a estos materiales es necesario modificarlos superficialmente o recubrirlos con otros materiales como los biocerámicos, con la finalidad de evitar infecciones y envenenamientos producidos por el contacto del metal con el tejido vivo [3, 5].

El proceso de innovación medicina-biomaterial es una necesidad clínica y es obligatorio someter los materiales a las siguientes pruebas integrales [6]:

- Química: Composición del material.
- Corrosión biológica: Resistencia del material en medio fisiológico.
- Biorreacción: Interacción del material con el tejido vivo.
- Bioestabilidad: Estabilidad del material con las células.
- Biomecánica: Estabilidad mecánica de las prótesis.

Sin embargo, estas pruebas no podrían llevarse a cabo sin la caracterización estructural y microestructural de los materiales que se utilizan para fabricar los dispositivos de uso clínico [6].

Por otra parte, el área clínica también aporta mejoras en lo que respecta a órganos artificiales, ingeniería tisular y terapia celular, que están relacionadas con el análisis funcional y estructural de los materiales que componen tejidos a escalas

moleculares y celulares. El diseño de nuevos biomateriales requiere de consideraciones necesarias para la relación estructura-función-propiedad, para no afectar o modificar el medio fisiológico y provocar rechazos. Por lo que más que identificar parámetros físicos, químicos, resistencia y reactividad química es necesario preguntarse lo siguiente [3]:

- ¿Qué propiedades?: Químicas, físicas, mecánicas, biológicas.
- ¿Qué tipo de caracterización?: Estructural, mecánica, biológica.
- ¿Qué respuestas se esperan?: favorables o desfavorables
- ¿Cómo diseñar el biomaterial?

## **II. Justificación**

El presente trabajo de tesis doctoral trata del diseño de un sistema de bicapa Hidroxiapatita/zirconia para recubrir prótesis ortopédicas de acero inoxidable 316L. Así mismo el sistema de bicapa fue sometido a pruebas integrales de caracterización estructural: Difracción de rayos X, espectroscopía de Infrarrojo en modo de reflectancia especular, microscopía óptica estereográfica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y análisis térmico, con el fin de conocer y confirmar la composición química, fases presentes y evolución del sistema durante los tratamientos térmicos.

También el sistema de bicapa fue sometido a pruebas de corrosión fisiológica: polarización cíclica, para conocer el comportamiento de los sistemas. Extrapolación Tafel, para determinar el tiempo que tardan en corroerse los sistemas, e inmersión para determinar el comportamiento del material in vitro durante tres meses simulando el tiempo de osteointegración. Cada una de estas pruebas se realizaron bajo condiciones fisiológicas.

Para determinar la resistencia al desgaste el sistema de bicapa Hidroxiapatita/zirconia/acero inoxidable 316L, se sometió a la prueba de biotribología, utilizando como lubricante suero fetal bovino y simulando el ciclo de marcha con una carga de 3KN.

Con esto se pretende que el sistema de bicapa Hidroxiapatita/zirconia, se utilice en prótesis ortopédicas metálicas y reducir en gran medida el rechazo debido al contacto de la prótesis metálica con el tejido vivo.

### III. Fundamentos Teóricos.

#### 3.1. Reseña histórica de los biomateriales.

Las prótesis tienen como finalidad reemplazar una función, una parte o un miembro completo del cuerpo humano afectado [8, 9]. A lo largo de los siglos se han utilizado diversos materiales, que se enlistan a continuación:

**Tabla 2.1.- Historia de los biomateriales para prótesis.**

<b>Año</b>	<b>Acontecimiento</b>
2000 a. C	Momia egipcia con prótesis de miembro superior.
218-202 a. C. 2ª Guerra Púnica	Gral. Marcus Sergius, prótesis de mano de hierro
1400	Alt-Ruppin fabricó mano de hierro, con pulgar rígido y dedos flexibles.
Siglo XVI (1500)	El médico militar francés Ambrosie Paré desarrolló el primer brazo artificial con el codo móvil.
Siglo XVIII (1700)	Desarrollo de diversos dispositivos para fijar fracturas óseas (alambres y broches) fabricados de Fe, Au, Ag y Pt.
1860 - 1870	El Dr. J. Lister, introduce técnicas de asepsia quirúrgica en los dispositivos óseos.
1886	El Dr. Hansmann, diseño placa de acero niquelado para la reparación de fracturas óseas.
1893 - 1912	El Dr. W. A. Lane, diseñó tornillos y placas de acero (placa para fractura Lane).
1912	W. D. Sherman, primero en desarrollar placas de acero al vanadio para uso

	médico, debido a la disminución de concentración de esfuerzos y resistencia a la corrosión (placa sherman)
1924	A. A. Zierold, introdujo al área médica los Stellites® (aleaciones Co-Cr-Mo)
1926	M. Z. Lange, introdujo el acero 18-8sMo, para elaboración de tornillos para fijar fracturas.  E. W. Hey-Groves, introdujo el uso del tornillo de Carpenter, para fijar fractura de rodilla y femoral.
1931	M. N. Smith-Petersen, realizó la primera fijación de fractura de rodilla y femoral con pieza de acero inoxidable
1936	C. S. Venable y W. G. Stuck, introdujeron el Vitallium® (acero inoxidable 316L) y posteriormente cambiaron este material por aleaciones de Co- Cr.
1938	Dr. P. Wiles, realizó el primer reemplazo total de cadera por una prótesis.
1939	J. C. Burch y H. M. Corney, introducen el tántalo como componente de dispositivos de fijación de fracturas.
1940	M. J. Darzee y A. Franceschetti, pioneros en la utilización de acrílicos (PMMA) para reemplazo de cornea.
1946	J. R. Judet, fabricaron del primer reemplazo biomecánico de cabeza de femoral y primeros en utilizar plásticos (PMMA) en reemplazos de articulaciones
1947	J. Cotton, introdujo el titanio y sus aleaciones para uso médico.

1952	A. B. Voorhees, A. Jaretzta y A. B. Blackmore. Primeros en reemplazar exitosamente células de vaso a partir de crecimiento tisular.
1958	S. Furman y g. Robinson, primeros en llevar a cabo una estimulación cardíaca.  J. Charnley, primero en utilizar acrílico como cemento óseo en un reemplazo total de cadera.
1960	A. Starr y M. L. Edwards, primeros en comerciar válvulas cardíacas
1970	Reemplazo total de corazón, por una bomba artificial hecha de titanio

En la actualidad los avances son innumerables y día con día nuevos y mejores diseños.

En México el Dr. Marco Antonio Lazcano Marroquí, diseñó y fabricó una prótesis parcial de cadera de acero inoxidable cementada [10].

El Centro Nacional de Rehabilitación a través de su Instituto de Ortopedia registra las intervenciones quirúrgicas de alta complejidad como se muestra a continuación [11]:

- Artoplastía total de cadera: Reemplazo total de cadera.
- Artoplastía total de rodilla: Reemplazo total de rodilla.

- Artroscopia: Endoscopía de articulaciones.
- Desbridamiento: Corte de adherencias y fibras formadas alrededor de las prótesis.
- Escarificación: Drenaje de sangre acumulado alrededor de la prótesis durante procesos infecciosos.
- Fijación con placa (columna): Colocación de placa y tornillos en columna para corregir lumbago.
- Fractura tercio distal radio: Reparación de fractura mediante tornillos.
- Fractura de columna: Reparación de columna mediante placa y tornillos
- Osteosíntesis clavos humerales: Colocación de clavos osteointegradores en húmero.
- Osteosíntesis fémur: Colocación de clavos osteointegradores en fémur.
- Osteosíntesis prótesis parciales de cadera: Fijación de prótesis parcial de cadera mediante clavos osteointegradores.
- Osteosíntesis tibia: Fijación de tibia mediante clavos osteointegradores.
- Osteosíntesis tobillo: Fijación del tobillo mediante clavos osteointegradores.
- Pseudoartrosis: Enderezamiento de huesos con artritis reumatoide.
- Recalibraje: Colocación de los huesos en su lugar.
- Resección grandes tumoraciones: extirpación de tumores óseos.

De las intervenciones mencionadas anteriormente, durante el periodo de 2001-2005 se llevaron a cabo, en promedio, 1022 intervenciones quirúrgicas de alta complejidad por año [11].

Por otra parte, existe la Sociedad Mexicana de Ingeniería Biomédica (SOMBIM), cuenta con un apartado al respecto de los Materiales. También algunos Institutos y Universidades del país realizan investigaciones en Ingeniería Biomédica como: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto Politécnico Nacional, Instituto Mexicano del Seguro Social, Centro Nacional de Rehabilitación, Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N., Universidad Autónoma Juárez de Tabasco, Universidad Autónoma de Nuevo León, Centro de Investigación y Desarrollo Industrial, Tecnológico de Monterrey, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por mencionar algunas. Sin embargo, la mayoría de las Instituciones carecen de una adecuada vinculación que permita compartir conocimientos y experiencias.

### 3.2. Biomateriales

Una vez agotadas las opciones no quirúrgicas como la fisioterapia y los medicamentos para contrarrestar el dolor y la inflamación, la prótesis de una articulación se presenta como la única posibilidad para eliminar el dolor, restablecer la movilidad y mejorar la calidad de vida del ser humano [3].

En México, las prótesis ortopédicas en su gran mayoría, están fabricadas con aleaciones metálicas como el acero inoxidable 316L, cromo-cobalto-molibdeno, titanio, cerámicas y plásticos especializados [3].

Desde el punto de vista de la ciencia e ingeniería en materiales, los materiales se clasifican en metales, polímeros, cerámicas y compósitos. Cada uno de estos materiales tiene características y propiedades bien definidas que los hace diferentes y especiales para distintos usos. Algunos de estos materiales pueden ser utilizados dentro del cuerpo humano por lo que se les conoce como biomateriales.

La primera división de los biomateriales fue hecha por los doctores Osborn y Weiss en 1978 como sigue [5, 12]:

- Biotolerables: Materiales que sólo un determinado tiempo acepta el cuerpo humano en contacto con el tejido vivo.
- Bioinertes: Materiales que el cuerpo humano acepta, sin embargo, lo aísla mediante la formación de fibras y adherencias entre el material y el tejido vivo.
- Bioactivos: Materiales que el cuerpo humano osteointegra, teniendo así interacción con el tejido vivo sin alterar funciones biológicas.

Esta clasificación, obedece solamente a la interacción de los biomateriales implantados con el tejido vivo. Por otra parte, los científicos Heimke y Griss realizaron otra clasificación más específica de los biomateriales en 1983, que se basa en las respuestas biológicas de los biomateriales implantados y probados [12]:

- Suficientemente biocompatible: Son materiales que el cuerpo humano degrada, por lo que solo deben estar en contacto con el tejido vivo un tiempo específico (acero inoxidable 316L, 304H y cemento de polimetilmetacrilato).
- Biocompatibles: Son materiales que duran más tiempo en contacto con el tejido vivo, sin embargo, es necesario retirarlos después de cierto tiempo (aleaciones Cr-Co-Mo, y polietileno de ultra alto peso molecular).
- Bioinertes: Son materiales que el cuerpo humano aísla por medio de fibras o adherencias, las cuales, por lo que cuando se expanden demasiado es necesario realizar desbridamientos.
- Biodegradables: Materiales que cumplen su función de restauradores, al mismo tiempo que se degradan sin dañar al organismo, desechándose vía orina, fecal y enzimática (fosfatos tricálcicos porosos, quitosán, almidón de maíz modificado).
- Osteointegradores: Son materiales mejor conocidos como bioactivos, se integran como parte del organismo, restableciendo funciones óseas y biológicas como la formación de células estromales (hidroxiapatita, porcelanas dentales, vidrios con fosfato de calcio).

De acuerdo con la clasificación de biomateriales de Heimke y Griss [12], en esta tesis doctoral se propone trabajar con acero inoxidable 316L que es un material suficientemente biocompatible, por que el tiempo de uso como implante es limitado, por la susceptibilidad al medio fisiológico. La zirconia es un material

bioinerte y altamente resiste al medio fisiológico, por lo que se propone como primera capa sobre el acero inoxidable 316L. Sin embargo, cada determinado tiempo es necesario realizar desbridamientos; debido a la formación de fibras y adherencias alrededor de la prótesis con zirconia, lo que ocasiona la degradación de la piel. Para evitar los desbridamientos se utilizara hidroxiapatita que es una material bioreactivo, que evitara la formación de adherencias e interaccionará biológicamente con el organismo.

### 3.3. Descripción de Biomateriales utilizados.

#### 3.3.1. *Acero inoxidable*

El acero inoxidable 316L de la norma SAE-AISI, por ser un material estable en cuanto a tamaño y propiedades mecánicas [10], se utiliza en el área de la medicina en ortopedia (prótesis totales y parciales), partes estomatológicas y rehabilitación bucal (puentes rellenos, ortodoncia), terapéuticas (electrodos) y quirúrgicas (instrumentación), entre otras [5, 13].

El acero 316L es un acero austenítico usado para la fabricación de prótesis e implantes. Este acero no debe de ser endurecido por tratamientos térmicos y debe ser maquinado en frío. Por ser austenítico posee propiedades amagnéticas y propiedades anticorrosivas y por esta razón la *American Society Testing and Materials* (ASTM) lo recomienda para uso médico. La composición de acero inoxidable 316L es como sigue (tabla 2.2) [9]:

**Tabla 2.2 Composición del acero inoxidable 316L de la norma SAE-AISI [9].**

<b>Elemento</b>	<b>Composición (%)</b>
Carbón	0.03 (máximo)
Manganeso	2.00 (máximo)
Fósforo	0.03 (máximo)
Azufre	0.03 (máximo)
Silicio	0.075 (máximo)
Cromo	17.00 – 20.00
Níquel	12.00 – 14.00
Molibdeno	2.00 – 4.00

Cabe señalar que el níquel estabiliza la fase austenítica (fase  $\gamma$ , con estructura fcc) a temperatura ambiente y aumenta la resistencia a la corrosión de este acero [9]. A continuación se presentan algunas de las propiedades del acero inoxidable 316L (Tabla 2.3):

**Tabla 2.3 Propiedades del acero inoxidable 316L [9].**

<b>Propiedad</b>	<b>Valores</b>
Resistencia a la tensión	515 MPa
Elongación	40 % en 50 mm
Resistencia a la cedencia	170 MPa
Dureza Rockwell B	95
Brinell	217
Densidad	8000 Kg/m <sup>3</sup>
Módulo de Young	193 Mpa
Coefficiente de expansión térmica	16.2 $\mu\text{m } ^\circ\text{C/m}$
Conductividad térmica	16.3 W/m $^\circ\text{K}$
Calor específico de 0 – 100 $^\circ\text{C}$	500 J/ Kg $^\circ\text{K}$
Resistividad eléctrica	740 n $\Omega\text{/m}$

Este acero es resistente a atmósferas industriales y marinas, a ambientes salinos, oxidantes y reductores no dinámicos [14]. Sin embargo, se degrada dentro del cuerpo humano, bajo circunstancias de alta tensión y regiones sin oxígeno, como sucede con el contacto de tornillos con la placa para fractura.

Métodos como la modificación superficial, anodización, pasivación, cementación y nitruración son aplicados para obtener una mayor resistencia a la corrosión y a la fatiga en medios fisiológicos y así incrementar la vida útil de las prótesis [9]. Sin

embargo, cuando este acero se degrada dentro del cuerpo humano puede provocar envenenamientos, necrosis u osteosarcomas en el tejido vivo debido a los iones y compuestos que se liberan hacia el torrente sanguíneo, estos se enlistan en la Tabla 2.4 [15].

**Tabla 2.4 Productos de la degradación del acero 316L en medios fisiológicos [15, 16, 17]**

<b>Ión</b>	<b>Provoca</b>
$\text{Cr}^{4+}$ (> 20 ppm)	Tóxico, mutagénico y carcinogénico (cualquier tipo de células)
$\text{Cr}^{3+}$	Mutación de células gastrointestinales e interacción con el ADN induciendo a mutaciones
$\text{Ni}^{\circ}$ , iones y compuestos	Tóxico, alergénico, mutagénico y carcinogénico, ocasiona daño renal.
$\text{Fe}^{\circ}$	Metanosis (difusión del Fe en el hueso) y hematomas causados por la degradación de la hemoglobina y se remueven con cirugía.

Cabe señalar que el Fe<sup>o</sup> se encuentra en el tejido vivo en una concentración de 50 ppm, en particular en la hemoglobina, mioglobina y en los diferentes sistemas enzimáticos citocrómicos [15, 16, 17].

Por lo tanto, para evitar daños al organismo causado por los productos de la degradación del acero, es necesario recubrirlo con biocerámicos inertes o bioactivos [13].

### *3.3.2. Biocerámicos*

La alfarería es uno de los usos que el ser humano ha dado a los cerámicos, y hasta hace unos siglos su uso fue limitado por su inherente fragilidad, susceptibilidad al rayado, microgrietas y baja resistencia a la tensión. En los últimos 100 años la innovación de técnicas de fabricación de cerámicos ha seguido a la “alta tecnología de materiales”. Por lo que en años recientes el ser humano ha utilizado a los cerámicos para reemplazar varias partes de su cuerpo, en particular los huesos. Así, los cerámicos usados para este propósito son llamados biocerámicos [9].

Los biocerámicos pueden ser bioinertes (alúmina y zirconia), biodegradables (fosfato tricálcico) y bioactivos o bioreactivos (hidroxiapatita, fosfatos de calcio y

vidrios), algunas de sus aplicaciones son la sustitución de partes del sistema músculo-esquelético como [5]:

- Cadera
- Rodilla
- Dientes
- Reconstrucción maxilofacial
- Columna
- Reparaciones de huesos después de extirpación de tumores óseos.

Todas estas reparaciones pueden ser en forma [18]:

- Volumétrica
- Películas y recubrimientos
- Rellenos

#### 3.3.2.1. *Zirconia*

Desde hace poco tiempo los científicos se han interesado en la zirconia ( $ZrO_2$ ), debido a que las prótesis recubiertas o hechas con este material son más duraderas dentro del cuerpo humano, ya que tienen un periodo de vida útil de 10 años en comparación con las prótesis de alúmina que sólo se conservan durante 5 a 7 años [5, 18].

La zirconia se usa como biocerámico y es necesario doparla con itria ( $Y_2O_3$ ), Cromita ( $Cr_2O_3$ ), Calcia ( $CaO$ ), u otros óxidos para que la fase tetragonal de la zirconia sea estable a temperatura ambiente. La zirconia pertenece al grupo de los biocerámicos inertes, debido a que muestra compatibilidad y no presenta reactividad en ambientes fisiológicos [9, 19]. A continuación se enlistan las propiedades de la zirconia estabilizada (Tabla 2.5) [19]:

**Tabla 2.5 Propiedades de la zirconia estabilizada [19]**

<b>Propiedad</b>	<b>Valores</b>
Densidad	6 gr/cm <sup>3</sup>
Dureza Vickers	1200 HV
Resistencia a la compresión	2000 MPa
Módulo de Young	210 GPa
Resistencia la flexión	900 – 1200 MPa
Tenacidad a la fractura	7 – 15 MPa.m <sup>-1/2</sup>
Coefficiente de expansión térmico	11x 10 <sup>-6</sup> μm ° K/m
Conductividad térmica	2Wm/°K

### 3.3.2.2. Hidroxiapatita

La hidroxiapatita es químicamente similar al componente de los huesos y tiene las propiedades químicas, mecánicas y biológicas del esqueleto de los mamíferos, incluyendo al ser humano. Este mineral se clasifica como cerámico bioactivo o bioreactivo, es decir, favorece la osteointegración de las prótesis hechas o recubiertas con este material, por lo tanto, no son rechazadas o aisladas con fibras o adherencias [5, 18].

La composición de la hidroxiapatita es  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , proviene de la familia de las apatitas  $\text{A}_{10}(\text{BO}_4)_6(\text{X})_2$ , cristaliza en el sistema hexagonal compacto y su estructura cristalina se muestra en la figura 2.1.

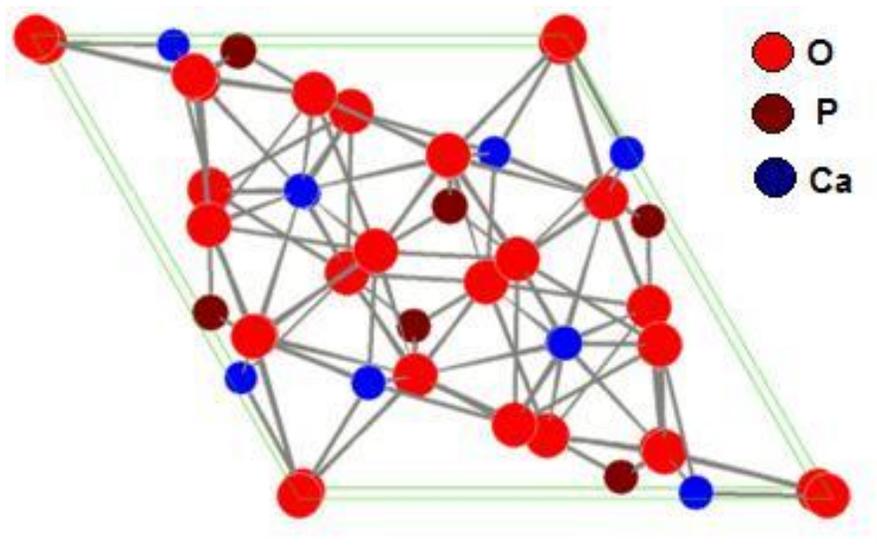


Figura 2.1.- Estructura cristalina de la hidroxiapatita [20].

La razón ideal Ca:P de la hidroxiapatita es 10:6, sinteriza de 500 – 800° C, se vuelve inestable de 800 -1200° C y sus propiedades se enlistan a continuación en la Tabla 2.6 [18]:

**Tabla 2.6 Propiedades de la hidroxiapatita [21].**

<b>Propiedad</b>	<b>Valores</b>
Densidad	3.16 gr/cm <sup>3</sup>
Dureza Vickers	600 HV
Resistencia a la compresión	500 – 1000 MPa
Resistencia a la flexión	115 – 200 MPa
Modulo de Young	80 – 110 GPa
Tenacidad a la fractura	1.0 MPa. M <sup>-1/2</sup>
Conductividad térmica	3 x 10 <sup>-3</sup> cal/cm °C
Coefficiente de expansión térmica	13.10 – 14.35 x 10 <sup>-6</sup> μm/m °C
Calor específico	0.38036 cal/gr °C
Resistividad eléctrica	4.50 x 10 <sup>-4</sup> KΩ

La propiedad más importante de la hidroxiapatita es la de biocompatibilidad con el organismo en sus diferentes formas de aplicación, por lo que cabe señalar que la hidroxiapatita es difícil de adherir a un metal, por lo que es necesario aplicar una

película o recubrimiento de cerámicos bioinertes entre la hidroxiapatita y el metal [12].

La implantación de la hidroxiapatita en cualquier tipo de aplicación biomédica, presenta la formación de lamelas óseas en un lapso de 4 a 8 semanas después de su colocación en el cuerpo humano [9].

#### 3.4. Técnicas de depositación del sistema hidroxiapatita/zirconia.

Debido a que las prótesis tienen formas irregulares y complejas, es un reto la colocación de recubrimientos para evitar cuadros infecciosos y envenenamientos producidos por el contacto directo del metal con el tejido vivo [22]. Actualmente las técnicas con las que son recubiertas las prótesis ortopédicas son [23]:

- Sol-gel
- Plasma spraying
- Electroforesis
- Ablación laser
- Métodos biomiméticos
- R. F. Sputtering
- Epitaxia

En este trabajo, se propone la colocación del recubrimiento de zirconia sobre acero inoxidable 316L por medio del proceso de electroforesis y la colocación del recubrimiento de hidroxiapatita con un método versátil y que no requiere de condiciones especiales para su colocación como lo es la serigrafía.

#### *3.4.1. Proceso de electroforesis para depositación del recubrimiento de zirconia.*

El proceso electroforético es utilizado para conformar y recubrir piezas a partir de polvos finos ( $< 30\mu\text{m}$ ) de metales, polímeros, y cerámicos. Éste proceso también es usado para producir recubrimientos en sustratos conductores de cualquier forma o geometría [22].

El modelo físico del proceso de electroforesis se muestra bajo condiciones en las que el recubrimiento puede ser continuo, tan extenso y grueso como se desee [22].

El modelo se divide en dos partes. La primera parte consiste en la predicción de las condiciones eléctricas del coloide y la segunda parte, trata de la influencia de la resistividad del vehículo o líquido a utilizar.

## Primera parte

Consiste en la formulación del coloide de partículas cerámicas (tamaño de partícula, concentración, densidad de carga y campo eléctrico).

Para esta parte se hace uso de la ecuación empírica de Hamaker, que da una relación entre la velocidad de depósito y el campo eléctrico:

$$\frac{dy}{dt} = f\mu ECA \quad (1)$$

donde:

$dy/dt$  = velocidad instantánea de las partículas arrastradas por E

$f$  = factor geométrico del electrodo

$\mu$  = movilidad electroforética ( $m^2/V.s$ )

$E$  = campo eléctrico (V/m)

$C$  = sólidos suspendidos ( $Kg/ m^3$ )

$A$  = área del electrodo ( $m^2$ )

Para utilizar esta ecuación adecuadamente, el campo eléctrico de un depósito planar, puede ser calculado a partir de un circuito equivalente a la celda electroforética, tal y como se muestra en la figura 2.2.

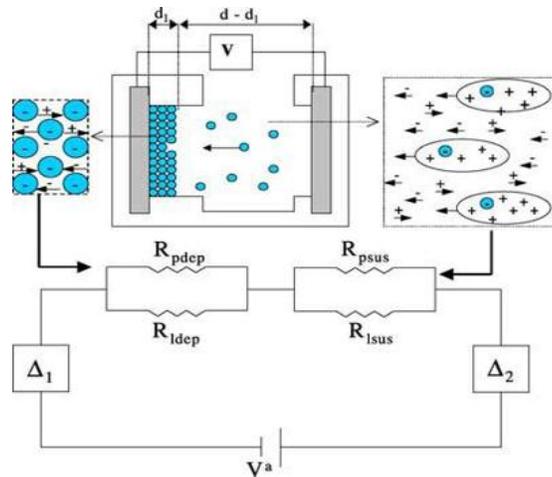


Figura 2.2.- Corrientes y voltajes del proceso electroforético, calculado a partir de una circuito equivalente.

En el coloide la corriente es llevada por iones y por el polvo disuelto en el líquido. El polvo esta asociado a los iones. Por lo tanto, la resistencia de la suspensión es:

$$R_{Isus} = \frac{l - d_1}{\sigma_{Lsus} A} \quad (2)$$

$$R_{Psus} = \frac{l - d_1}{\mu AC Q_{eff}} \quad (3)$$

donde:

$R_{Isus}$  = resistencia de los iones en el líquido

$R_{Psus}$  = resistencia de las partículas del polvo en el coloide

$d$  = distancia del electrodo (m)

$d_1$  = distancia del depósito (m)

$Q_{\text{eff}}$  = carga efectiva del polvo (C/m)

$\sigma_{\text{Isus}}$  = conductividad específica del líquido en el coloide ( $\gamma/m = m/\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}$ )

Asumiendo que el depósito es hecho de un polvo que tiene una resistencia  $R_{\text{Pdep}}$  con una fracción de empaquetamiento  $p$  y un líquido en fase interparticular con una resistencia  $R_{\text{Ldep}}$ :

$$R_{\text{Pdep}} = \frac{d_1}{\sigma_{\text{Pdep}} p A} \quad (4)$$

$$R_{\text{Ldep}} = \frac{d_1}{\sigma_{\text{Ldep}} (1-p) A} \quad (5)$$

donde:

$\sigma_{\text{Pdep}}$  = conductividad específica del polvo ( $\gamma/m = m/\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}$ )

$\sigma_{\text{Ldep}}$  = conductividad específica del líquido interparticular ( $\gamma/m = m/\Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}$ )

Y como se trata de un circuito, es necesario calcular la resistencia total:

$$R_{total} = \left[ \frac{1}{R_{Psus}} + \frac{1}{R_{Isus}} \right]^{-1} + \left[ \frac{1}{R_{Pdep}} + \frac{1}{R_{Ldep}} \right]^{-1} = \frac{R_{Psus}R_{Isus}}{R_{Psus} + R_{Isus}} + \frac{R_{Pdep}R_{Ldep}}{R_{Pdep} + R_{Lsus}} \quad (6)$$

Esto implica que, para obtener la corriente del circuito, se utiliza la ley de Ohm:

$$I = \frac{V^a}{R_{tot}} = \frac{V^a}{\frac{R_{Psus}R_{Isus}}{R_{Psus} + R_{Lsus}} + \frac{R_{Pdep}R_{Ldep}}{R_{Pdep} + R_{Ldep}}} = \frac{V^a}{\frac{d-d_1}{\mu AC Q_{eff} + \sigma_{Lsus} A} + \frac{d_1}{\sigma_{Pdep} A p + \sigma_{Ldep} A (-p)}} \quad (7)$$

Donde  $V^a$  es el voltaje aplicado al circuito. Por lo tanto, la diferencia de potencial entre el depósito y el electrodo es:

$$\Delta V = V^a - I \frac{R_{Pdep}R_{Ldep}}{R_{Pdep} + R_{Ldep}} \quad (8)$$

Por lo tanto, el campo eléctrico puede escribirse:

$$E = \frac{\Delta V}{d - d_1} \quad (9)$$

Sustituyendo (8) en (1) y acomodando la expresión en forma de ecuación diferencial:

$$dY = f\mu AC \frac{\Delta V}{d - d_1} dt \quad (10)$$

Con esta ecuación se puede predecir la formulación del coloide.

### Segunda parte

La influencia de la resistividad es importante para tener un mejor control del proceso electroforético, para esta parte se utiliza la ecuación (2):

$$R_{Isus} = \frac{d - d_1}{\sigma_{Lsus} A} \Rightarrow \sigma_{Lsus} = aC + b \quad (2)$$

donde:

C = concentración del polvo en suspensión (g)

a = cantidad de polvo precipitado (g)

b = cantidad de polvo en suspensión (g)

Esto implica conocer C:

$$C = \frac{M_0 - Y}{v} \quad (11)$$

donde :

M<sub>0</sub> = masa inicial del polvo (g)

v = volumen (ml)

$$Y = M_0 [1 - e^{-\mu EA/v}] \quad (12)$$

Ahora sustituyendo (11) y (12) en (2):

$$\sigma_{Lsus} = a \frac{M_0}{v} e^{-\frac{\mu EA}{v}} + b \quad (13)$$

Se obtiene una reducción de la concentración de partículas, la exponencial decrece y al sustituir  $\rho_{dep} = M_0/v$  tenemos:

$$\sigma_{Lsus} = a \rho_{dep} e^{-\rho EA} + b \quad (14)$$

Sustituyendo (14) en (10) y escribiendo todos los valores:

$$dY = f \mu A^2 V^a \rho_{dep} \left[ \frac{\rho_{pdeo} A p + \sigma_{pdep} A (-p) (M_0 - Y)}{\rho_{pdep} A p + \sigma_{pdep} A (-p) (A - Y) + Y (\mu A C Q_{eff} + \sigma_{Lsus} A)} \right] \quad (16)$$

Con esta ecuación se pueden determinar el tiempo y la velocidad al resolverse con los valores numéricos necesarios.

Las ventajas del proceso de electroforesis son las siguientes [24]:

- El cuerpo a recubrir puede tener cualquier forma y tamaño
- El espesor del recubrimiento se puede controlar a partir de las condiciones del depósito.

- El proceso es simple y fácil
- No requiere de condiciones especiales más que las especificadas por los materiales a utilizar.

#### 3.4.2. *Técnica de serigrafía para depositación de la hidroxiapatita.*

La técnica de serigrafía se ha utilizado por aproximadamente 80 años, aunque la técnica de estarcido de los griegos y la reproducción de pinturas de los chinos son algunos antecedentes de esta técnica [25].

El nombre técnico del proceso de aplicación de recubrimientos mediante serigrafía es “tecnología de películas gruesas”. Esta técnica fue sumamente utilizada durante la segunda guerra mundial en la fabricación masiva de circuitos electrónicos y en la década de los sesenta, durante el programa espacial, debido a la demanda de miniaturización de resistores dieléctricos. [26].

En la actualidad la serigrafía no solo es utilizada en la electrónica, sino en creaciones artísticas, publicitarias, textiles, domésticas, artesanales, industriales y educativas. Por otra parte, las pastas o tintas tampoco requieren de métodos especiales de preparación, aunque los reactivos son caros en los cerámicos, la técnica empleada compensa el costo [26, 27].

La evaluación teórica de la técnica de serigrafía es difícil debido al número de variables involucradas durante el proceso. Por lo que se recomienda para evaluar la obtención de un recubrimiento, es mejor corroborarlo por peso, o por medio de microscopía óptica [26].

El modelo físico de la técnica de serigrafía consta de dos partes, en la primera trata del comportamiento de la pasta sobre la malla, así como de la hidrodinámica de la técnica y la segunda parte del modelo trata del comportamiento de la pasta sobre el sustrato.

### Primera parte

Durante esta etapa es necesario incluir la distancia de levantamiento de la malla, el ángulo del rasero, la velocidad del rasero y las fuerzas de presión rasero-malla y entre la malla-sustrato. Al usar una malla de dimensiones conocidas se puede controlar el tamaño de partícula y la humectación de la película [26].

En un análisis teórico de las condiciones de flujo de la pasta, se considera como un fluido no-newtoniano, pero puede ser tratado como una masa con centro de gravedad, aplicando la 2ª ley de Newton ( $F=ma$ ) para cada partícula del fluido, por lo que se requiere de una adaptación de la ecuación de Navier-Stokes para fluidos con alta viscosidad [27]:

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 V = 0 \quad (17)$$

donde:

$p$  = Presión hidrostática del fluido.

$V$  = velocidad del fluido (vector).

$\eta$  = viscosidad.

Esta ecuación se resuelve en coordenadas cilíndricas debido a que la pasta se considera como un cilindro enrollado y para resolver correctamente las condiciones de frontera apropiadas para el movimiento del rasero sobre la malla (propuestas por Taylor en 1960 para resolver problemas hidrodinámicos). Por lo tanto, la solución genera una corriente en función de  $\psi$  que describe el movimiento que se da en el rasero. Esto en coordenadas cilíndricas con radio  $r$  y fase  $\varphi$  es:

$$\psi = rVT(\varphi, \alpha) \quad (18)$$

donde:

$r, \varphi$  = coordenadas cilíndricas

$V$  = velocidad del rasero

$\alpha$  = ángulo del rasero

$T(\varphi, \alpha) = [B\sin\varphi + C\varphi\cos\varphi + D\varphi\sin\varphi]$

donde:

$$B = -\alpha^2/(\alpha^2 - \text{sen}^2\alpha)$$

$$C = \text{sen}^2\alpha/(\alpha^2 - \text{sen}^2\alpha)$$

$$D = (\alpha - \text{sen}\alpha\cos\alpha)/(\alpha^2 - \text{sen}^2\alpha)$$

En una impresión real, la cantidad de pasta sobre la malla está limitada por los diferentes ángulos que pueden darse al deslizar el rasero sobre la malla. En la solución de Taylor [26], el sistema coordenado es considerado como el más apegado a esta técnica. La dirección del rasero está en función de  $\psi$ , de ésta manera se facilita la visualización del patrón de flujo (figura 2.3), si consideramos que el rasero se mueve sobre la malla haciendo contacto en un punto específico.

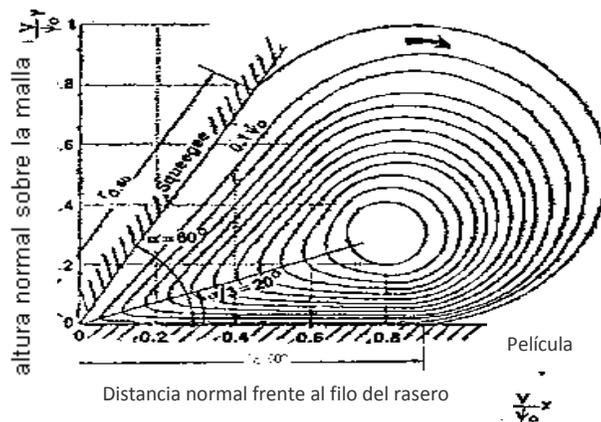


Figura 2.3.- Patrón hidrodinámico de la pasta delante del rasero, a una velocidad constante.

Por razones prácticas, es necesario conocer la relación que existe entre la presión de la superficie del rasero y la presión de la superficie de la malla. Esto es como sigue: de la función  $\psi$  se derivan las velocidades vectoriales del rasero. Esto se puede transformar en la presión de la pasta usando la ecuación (17). Los componentes vectoriales de la velocidad de flujo  $v_r$  y  $v_\phi$  están relacionados directamente con la función  $\psi$  por:

$$v_r = \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial \psi}{\partial \phi} \quad ; \quad v_\phi = -\frac{\partial \psi}{\partial r} \quad (19)$$

Tomando en cuenta que la ecuación de Navier-Stokes, que cuantifica las diferentes relaciones entre la velocidad y presión, las condiciones de frontera son:

1) en la superficie del rasero:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta \left[ \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial^2 v_r}{\partial \phi^2} \right] \quad (20 a)$$

2) en la superficie de la malla:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \eta \left[ \left(\frac{1}{r}\right) \frac{\partial^2 v_r}{\partial \phi^2} - V \right] \quad (20 b)$$

La presión  $P$  de las superficies del rasero y de la malla, son obtenidas en función de la distancia  $r$  desde el punto de contacto entre las dos superficies al integrar las ecuaciones (19 a) y (19 b), resultando para la superficie del rasero (donde  $\phi$  es igual al ángulo  $\alpha$ ):

$$P_{rasero} = \int_0^r dP_{rasero} = \left[ \frac{2\alpha \text{sen} \alpha}{\alpha^2 - \text{sen}^2 \alpha} \right] \eta V \left( \frac{1}{r} \right) \quad (21 \text{ a})$$

y para la superficie de la malla ( $\varphi=0$ )

$$P_{malla} = \int_0^r dP_{malla} = \left[ \frac{2\text{sen}2\alpha}{\alpha^2 - \text{sen}^2 \alpha} \right] \eta V \left( \frac{1}{r} \right) \quad (21 \text{ b})$$

donde:

$r$  = distancia del punto de contacto entre el rasero y la malla.

$\alpha$  = ángulo del rasero.

$V$  = velocidad del rasero.

$\eta$  = viscosidad de la pasta.

El término  $(1/r)$  teóricamente es la causa de que la presión de la pasta se incremente a valores extremadamente altos entre el rasero y la malla. La presión total  $\int P dr$  que actúa sobre la superficie del rasero representa la fuerza de arrastre, que es proporcional al producto de la velocidad del rasero ( $V$ ) y a la viscosidad de la pasta ( $\eta$ ), que es influenciada por el ángulo  $\alpha$  del rasero.

Cuando las propiedades de la malla ya no son las adecuadas por el uso, la presión hidrostática no es la adecuada, por lo que la pasta no es transferida correctamente durante el movimiento del rasero [26].

### Segunda parte

La transferencia de la pasta a través de la malla al sustrato es causada por la adhesión de la pasta al sustrato. Las fuerzas de adhesión consisten en una tensión superficial [27].

La adhesión, en la forma de tensión superficial entre la pasta y el sustrato no es suficiente para arrastrar la pasta fuera de la malla. Las fuerzas superficiales con las cuales se arrastra la pasta hacia el sustrato, son casi iguales a las que participan entre la malla y la pasta. Una fuerza adicional se desarrolla durante el levantamiento de la malla la cual hace la transferencia de la pasta al sustrato, esta fuerza fue analizada por Dietrich E. Riemer [27] de manera simple, determinó que durante el levantamiento de la malla la diferencia de presión entre la malla sobre el sustrato podía llegar a dañar el recubrimiento. La máxima diferencia de presión aceptable es la presión atmosférica. Cada poro de la malla puede ser observada como un tubo pequeño (figura 2.4a).

La presión necesaria para que un fluido viscoso pase a través de un tubo puede ser calculada por medio de la Ley de Hagen-Poiseuille [27].

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left( \frac{dp}{dL} \right) \quad (22)$$

donde:

V = velocidad.

t = tiempo.

r = radio del tubo.

$\eta$  = viscosidad.

p = presión.

L = longitud.

Que es una relación básica de fluidos dinámicos [28]. Entonces, suponiendo que se tiene un fluido con volumen Q y con una viscosidad que se mueve a través de un tubo de longitud L, cuando la presión aplicada desciende a  $\Delta P$ , la relación que existe entre el diámetro del tubo y la viscosidad es:

$$Q = \left[ \frac{\pi D^4}{128\eta} \right] \frac{\Delta P}{L} \quad (23)$$

donde:

$Q = V_a D^2 \pi / 4 =$  Volumen del fluido.

$V_a$  = velocidad promedio del fluido en el tubo.

$\Delta P$  = presión disminuida.

$\eta$  = viscosidad del fluido.

$D$  = diámetro del tubo =  $(1/M) - d_w$       donde:

$d_w$  = el diámetro del poro de la malla y

$M$  = el tamaño de la malla

La velocidad del flujo de la pasta de la malla al sustrato es aproximadamente igual a la velocidad de levantamiento de la malla (figura 2.4b):

$$V_a = V a / [(S/2) - (B/2)] \quad (24)$$

donde:

$V_a$  = velocidad del levantamiento de la malla.

$V$  = velocidad del rasero.

$a$  = distancia de levantamiento entre la malla y el sustrato.

$S$  = tamaño de malla.

$B$  = longitud de del patrón de impresión.

La ecuación (24) describe la condición crítica para el proceso de serigrafía. Un requerimiento adicional para lograr un recubrimiento de buena calidad (figura 2.4c), es que al terminar el proceso de serigrafía se debe retirar la malla del sustrato en un solo movimiento, debido a que la pasta puede deslizarse y parte de la pasta se pegaría a la malla, por lo tanto el recubrimiento no será homogéneo disminuyendo su calidad [26].

Por lo tanto, para garantizar una buena calidad en el recubrimiento es necesario tensar perfectamente la malla a 120N/cm [29].

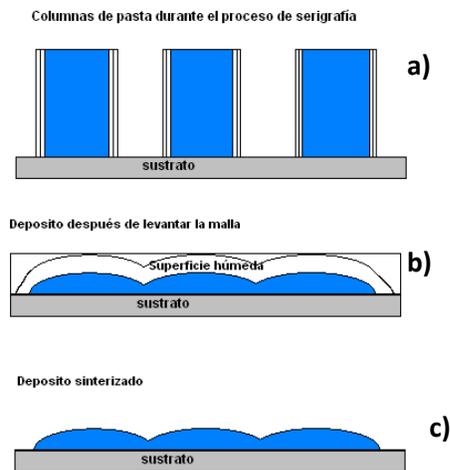


Figura 2.4.- Etapas del depósito.

La técnica de serigrafía cuenta con varias ventajas [29]:

- Depósitos sobre diversos materiales (papel, vidrio, madera, tela natural y sintética, plásticos, cerámica, metal, etc.)
- Pueden ser sobre diversas formas, tamaños (plana, cilíndrica, cónica, esférica, cúbica, etc.)
- Pueden ser aplicados en partes interiores o exteriores de una pieza.
- Simplicidad y facilidad en el uso del equipo y del proceso

El procedimiento práctico (figura 2.5) para la colocación del recubrimiento consiste en limpiar perfectamente el sustrato, preparar la pasta, utilizar malla y rasero de acuerdo al tipo de depósito que se va a realizar, colocar el sustrato debajo de la malla, correr en un solo movimiento la pasta con el rasero, posteriormente el recubrimiento se sinteriza o se deja secar al aire [29].

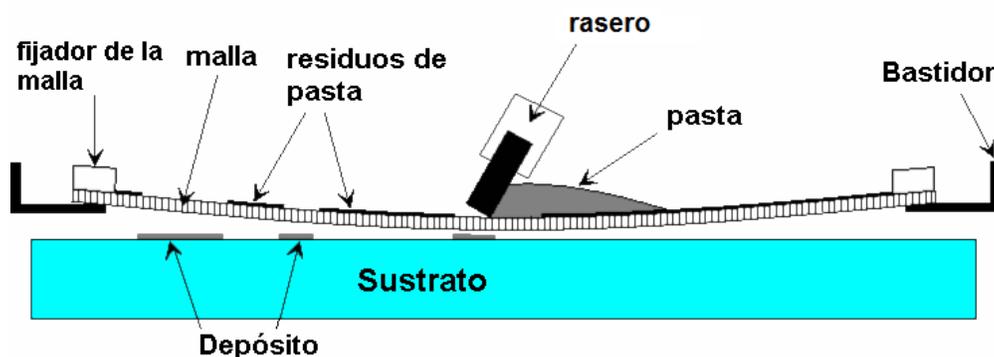


Figura 2. 5.- Proceso de serigrafía.

Con respecto a otras técnicas de depositación, la técnica de serigrafía presenta importantes ventajas [25]:

- Bajo costo de fabricación
- Alto grado de sencillez
- Alto grado de control sobre los deshechos
- Bajo costo del equipo
- Bajo costo de operación
- No requiere de condiciones especiales.

### **3.5. Instrumentación**

Hoy en día la ciencia de materiales dispone de diversas y poderosas herramientas para obtener información cualitativa y cuantitativa a cerca de la composición y estructura de la materia. Por lo que es posible resolver problemas analíticos, mediante métodos modernos como lo son los métodos espectroscópicos, electroanalíticos, ópticos, térmicos, etc. Tomando siempre en cuenta las ventajas y limitaciones de cada método.

#### **3.5.1. Caracterización Estructural**

La caracterización estructural de biomateriales es sumamente importante, debido a que se tiene que asegurar la estabilidad y composición química correctas, para

lograr una buena interacción celular y tisular. Es decir que se presente adhesión, proliferación y migración de células [30].

#### 3.5.1.1. Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para la identificación de materiales cristalinos, lo que permite identificar la estructura cristalina y fases presentes en materiales [31].

Las condiciones necesarias para generar una difracción, se basan en la ley de Bragg. La dirección con la que sale el haz difractado forma un ángulo  $\theta$  con la superficie del plano que difracta, es decir un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos X (figura 2.6). La dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado son contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan [32]. El conjunto de espaciamentos interplanares en un cristal es característico para cada especie cristalina, por lo que cada especie tiene un patrón de difracción característico [33].

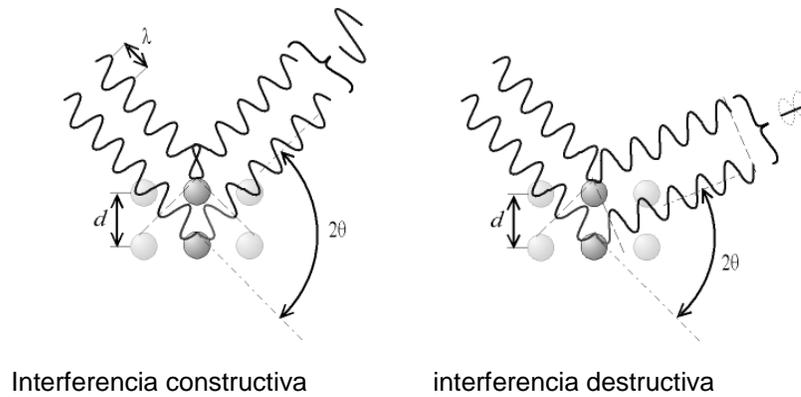


Figura 2.6.- Ley de Bragg.

El difractómetro trabaja con un potencial de aceleración 20KV y una corriente de electrones 2mA. Generalmente el equipo cuenta con un procedimiento automático medio del cual se calibran los ángulos  $\theta$  y  $2\theta$  de los analizadores (goniómetros que tienen un margen de calibración de  $0.005^\circ$ ). Estos ángulos pueden girar, fijarse o girar al mismo tiempo durante el análisis (figura 2.7) [33].

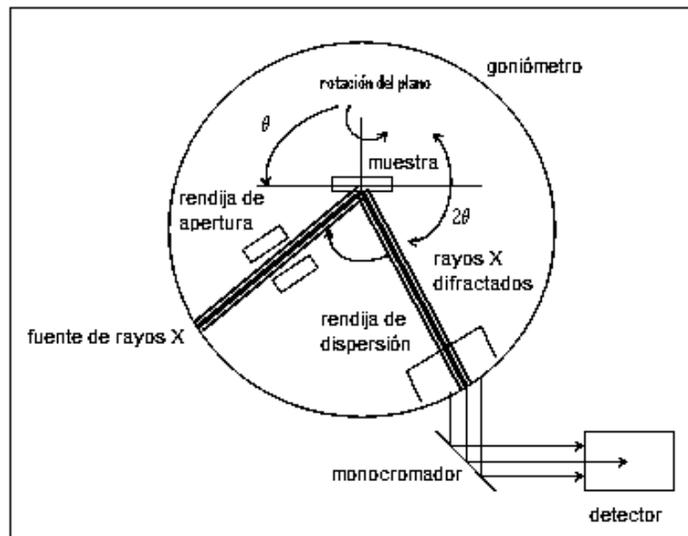


Figura 2.7.- Difractómetro de rayos X.

### 3.5.1.2. Microscopía electrónica de barrido.

Durante la década de los 70 surgieron técnicas relacionadas con la microscopía. Apareció un microscopio electrónico de barrido, el cual es un instrumento diseñado para la alta resolución de superficie de sólidos (figura 2.8) [31].

Los datos que se pueden obtener en el microscopio electrónico de barrido son:

- Imágenes de electrones secundarios.
- Imágenes de electrones retrodispersados
- Composición química.

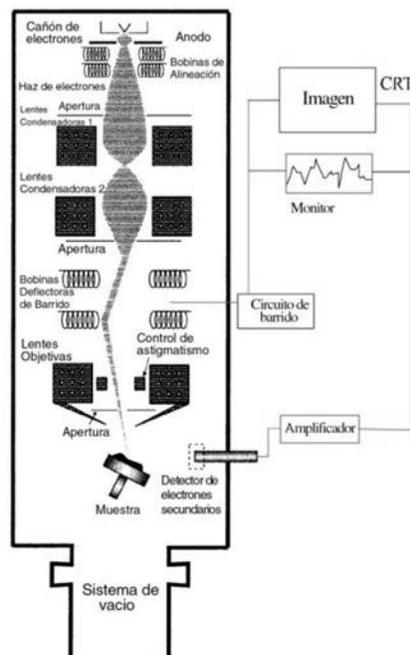


Figura 2.8.- Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Los electrones secundarios y retrodispersados se diferencian de acuerdo a sus energías. Estos electrones se producen por diferentes mecanismos. Cuando la energía que emite un electrón dispersado es menor de 50eV, se refiere a un electrón secundario, en cambio un electrón retrodispersado tiene una energía mayor de 50eV [34].

La emisión de rayos X característicos o espectroscopia de energía dispersa, se produce cuando el haz de electrones del microscopio electrónico de barrido, incide sobre la muestra en áreas específicas, emitiendo rayos X característicos. El análisis energético de la radiación emitida permite análisis de composiciones cualitativas y cuantitativas [31]. Esto sucede cuando un átomo decaerá a su estado basal, emitiendo un fotón de rayos X característico [34].

#### *3.5.1.3. Microscopía óptica estereográfica.*

Durante el siglo pasado, el uso de la microscopia óptica creció aceleradamente en investigaciones de niveles micrométricos y submicrométricos en diversas disciplinas. El microscopio óptico cuenta actualmente con cámara digital, lo que permite la obtención de imágenes con mayor resolución [35].

En microscopía óptica estereográfica a diferencia del microscopio óptico simple la luz de la lámpara del microscopio es externa por lo que se evitan perturbaciones y

desviaciones de la luz, así como se corrigen en un alto grado las aberraciones geométricas y cromáticas figura 2.9 [35].

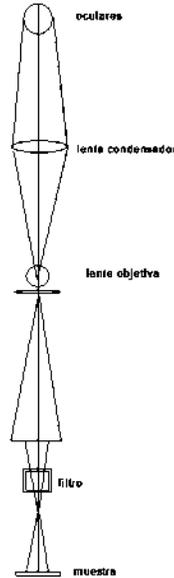


Figura 2.9.- esquema de un microscopio óptico estereográfico.

#### 3.5.1.4. *Espectroscopía Infrarroja en modo de Reflectancia Especular*

La técnica de espectroscopía de infrarrojo trata de la interacción de la radiación electromagnética infrarroja con la materia. Esta interacción produce vibraciones y rotaciones moleculares y, por lo tanto, parte de esta radiación es absorbida por la muestra lo que genera un cambio en la frecuencia de la radiación [31].

La mayoría de los equipos de infrarrojo presentan la detección de señales en absorción (radiación absorbida por la muestra) y transmisión (radiación que traspasó la muestra sin ser absorbida) de la radiación monocromática. [36].

La espectroscopía de infrarrojo tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo de materiales. Su principal aplicación ha sido la identificación de compuestos orgánicos, óxidos simples y complejos (cerámicos) [37].

Las bases de la espectroscopía de infrarrojo en modo de reflectancia especular involucra mediciones de la energía reflectiva desde la superficie de la muestra con cierto ángulo de incidencia, del cual dependen los fenómenos físicos y electromagnéticos de la superficie de la muestra. Cabe señalar que esta técnica puede analizar muestras reflectivas como los metales con un recubrimiento muy delgado, para ello es necesario que el sustrato este acabado a espejo y lo mas plano y liso posible [38].

Para el caso de analizar una película o recubrimiento muy delgado sobre un sustrato reflectivo, la reflectancia especular es muy similar a la “transmisión de doble paso” o reflexión-absorción que es representada en la figura 2.10.

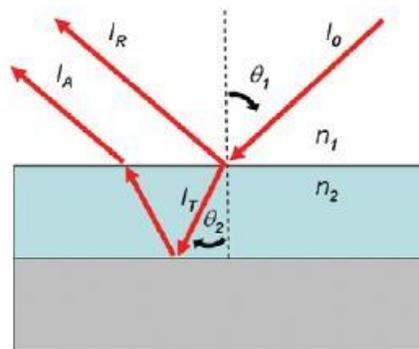


Figura 2.10.- Reflexión-absorción del haz de una película delgada mediante reflectancia especular.

Donde:

$\theta_1$ = ángulo de incidencia del haz de radiación infrarroja.

$I_0$ = haz incidente

$n_1$ = índice de refracción del medio

$n_2$ = índice de refracción de la película

$I_R$ = componente especular

$I_T$ = haz transmitido

$\theta_2$ = ángulo del haz transmitido y se calcula mediante la ley de Snell.

$I_A$ = componente geométrico del haz transmitido.

Y el arreglo de este dispositivo es mediante espejos, como se muestra en la figura 2.11.

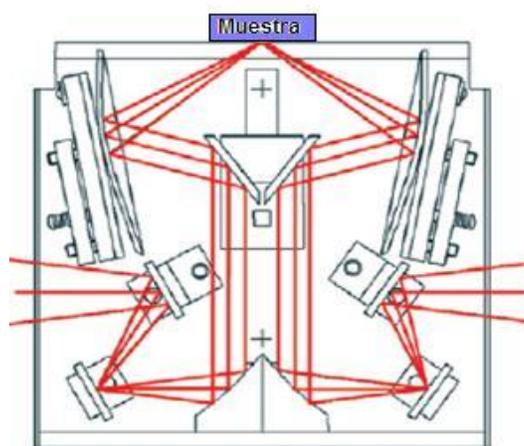


Figura 2.11.- Accesorio para reflectancia especular.

### 3.5.1.5. *Microscopía de Fuerza atómica*

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es una técnica que se deriva del microscopio de barrido de prueba o sonda (SPM). El AFM tiene una alta resolución en la obtención de imágenes de 2 y 3 dimensiones en el orden de nanómetros. Las muestras no requieren de una preparación especial, y pueden ser líquidas, sólidas y húmedas [39]. Este microscopio no es un microscopio tradicional, debido a que no cuenta con un sistema de lentes sino con una punta de prueba de no más de 400  $\mu\text{m}$  de longitud, por lo que cuenta con una resolución en x, y, z de 0, 1-3, 0.01 nanómetros. [40].

Una amplia gama de modos de operación pueden ser utilizados para analizar diferentes propiedades y estructuras. El modo mas común que utiliza el AFM es el de obtención de imágenes en modo de contacto. Para éste modo la punta del AFM está montada sobre un cantilever triangular, cuando la punta esta en contacto con la superficie a analizar, el cantilever barre la muestra en las direcciones x-y. Para cada cambio de posición en “x” y en “y”, se induce una deflexión en la punta y en el cantilever (figura 2.12). La deflexión es detectada por un láser que está en la punta del cantilever el cual lleva la señal a un fotodiodo y posteriormente pasa a un procesador para la formación de la imagen, y la dirección “z” se detecta mediante el piezoeléctrico [40].

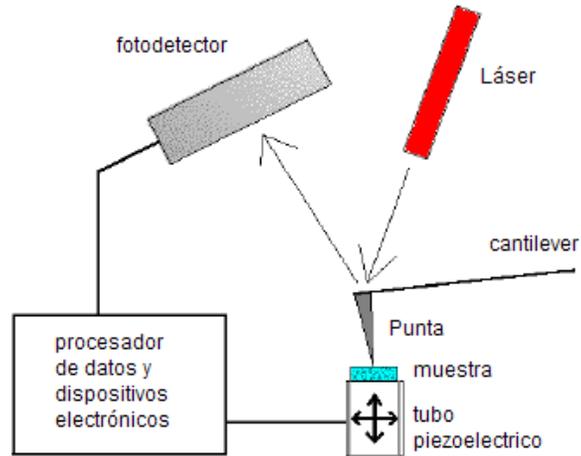


Figura 2.12.- Esquema de un microscopio de fuerza atómica.

### 3.5.1.6. *Microscopia Confocal.*

El microscopio confocal de barrido con laser, ha sido una herramienta útil en las áreas de biología y medicina desde su aparición en 1979, sin embargo, a mediados de la década de los 90, su aplicación se extendió hacia el área de los materiales [41].

Este microscopio confocal para materiales se encuentra equipado con un láser violeta de 408 nm (cabe señalar que para aplicaciones biológicas y médicas se utilizan láseres con longitudes de onda de 400-750 nm), que permite no solo obtener imágenes de 2 dimensiones de la superficie sin aberraciones geométricas y de campo, debido a la eliminación de planos focales en los que solo un punto a la vez puede enfocado. En cambio este microscopio tiene la capacidad de coleccionar

secciones ópticas que forman la muestra, sin que existan desenfoques debidas a la rugosidad de la muestra (figura 2.13) [42].

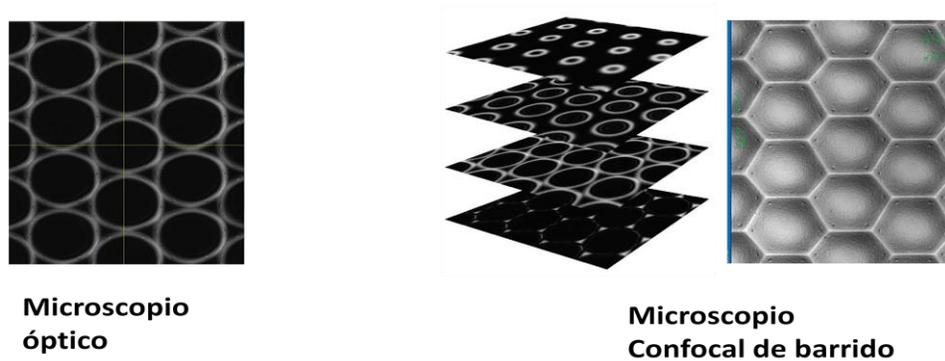


Figura 2.13.- Comparación entre la imagen obtenida de un microscopio óptico y un microscopio confocal de barrido.

Con el sistema de secciones ópticas también es posible obtener imágenes de 3 dimensiones de muestras que tienen una alta rugosidad y que el microscopio de fuerza atómica sería complicado obtener.

El microscopio Confocal consta de un sistema óptico que aparte de utilizar luz blanca para la iluminación utiliza un laser violeta de 408 nm como otra fuente de iluminación adicional que además realiza el barrido de la superficie de la muestra (sistema Apocromático: corrección de la aberración cromática para los tres colores primarios). El nivel de resolución es debido al laser y al sistema de “*pin hole*” circular que permite una alta velocidad de barrido en x-y con el laser mediante un microsistema electromecánico (MEMS: integra elementos

mecánicos, sensores, actuadores y electrónicos), que permite una resolución de  $0.12\mu\text{m}$  (figura 2.13), en cuanto a z, es obtenida durante la obtención de las secciones ópticas y la construcción de la imagen, estas señales son colectadas y medidas mediante un dispositivo de carga acoplada (CCD) [42].

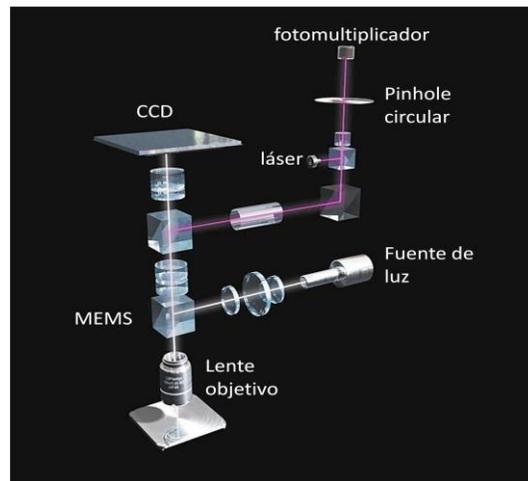


Figura 2.14.- Componentes de un microscopio Confocal de barrido con láser.

### 3.5.1.7. Prueba de la Cinta adhesiva.

La adhesión de una unión o interfase puede ser medida por varias rutas. Un método muy común es la prueba de la cinta adhesiva, en la cual la fuerza normal para separar la interfase es cualitativa [43].

El termino adhesión se refiere a la interacción entre superficies continuas de cuerpos adyacentes (película sustrato). De acuerdo con la ASTM, adhesión se

define como la condición en la cual dos superficies están sujetas por fuerzas de valencia, anclaje mecánico o ambas. Uno de los enfoques principales de la adhesión de películas, es la durabilidad, calidad y estabilidad en el medio ambiente al que van estar expuestas [44].

La prueba de la cinta adhesiva se desarrolla desde hace poco más de cincuenta años, como una prueba cualitativa y de fácil medición de la adhesión en películas y recubrimientos, en la cual pueden distinguirse el desprendimiento total, desprendimiento parcial o la adhesión completa (figura 2.15) [44].

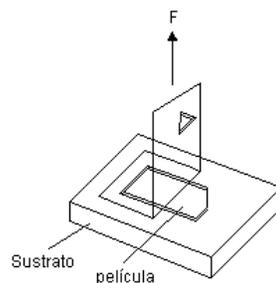


Figura 2.15.- Esquema de la prueba de la cinta adhesiva.

#### 3.5.1.8. *Análisis Térmico.*

Cuando un material es calentado su estructura y composición química cambian. Estos cambios pueden ser fusión, cristalización, oxidación, transición, expansión y sinterización. Los efectos del calor sobre los materiales son diversos y producen cambios en muchas de sus propiedades [31], por lo que al utilizar técnicas de

caracterización como el análisis térmico, los cambios pueden ser monitoreados en diferentes atmósferas (oxidantes, reductoras e inertes) [45]. De esta manera es posible determinar calor específico, conductividad térmica y calor de fusión. Así como cambios estructurales en transiciones sólido-sólido [31].

#### 3.5.1.8.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

Este análisis registra el cambio de masa de la muestra en una atmósfera controlada en función del tiempo o temperatura. La representación de la masa o porcentaje de masa en función del tiempo o temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [37].

#### 3.5.1.8.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Esta técnica mide la diferencia en la cantidad de calor entre una muestra de referencia y la muestra a analizar en función de la temperatura o el tiempo. Cabe señalar que las graficas de flujo de calor con respecto al tiempo, son muy utilizadas en el área de polímeros. Este tipo de graficas se utilizan cuando las transformaciones de la muestra son muy rápidas, cuando se realizan experimentos isotérmicos, así como para caracterizar procesos de cristalización y transformación de muestras complejas [37].

### 3.5.2. Corrosión fisiológica.

La corrosión es el proceso por el cual un material se deteriora a causa de un ataque químico o electroquímico del medio ambiente. El ataque químico puede ser atmosférico, la corrosión se detecta al formarse una capa de óxido en la superficie del material. El ataque electroquímico, se produce cuando el material se oxida o reduce en un medio acuoso o atmósfera húmeda, en el que se forma un par electrostático en la superficie del material. Para prevenir estos ataques es necesario proteger los materiales con recubrimientos anticorrosivos tales como pinturas, anticorrosivos, tratamientos térmicos e inhibidores [46].

#### 3.5.2.1. *Descripción de la solución de para pruebas de corrosión fisiológica.*

El fluido que se utiliza para realizar las pruebas de corrosión y biocompatibilidad en el campo de los materiales, es la solución Ringer, que el área de la medicina y biología es conocida como suero Hartmann [47, 48]:

Esta solución en medicina es utilizada para tratar deshidrataciones y para aplicar vía intravenosa (junto con otros medicamentos, vitaminas, proteínas y compuestos químicos) para tratamientos de VIH y Cáncer. Estos usos son debidos a que es un isotónico, es decir que no está saturado en sales al 13% como el plasma sanguíneo. La solución se vuelve versátil en sus usos y aplicaciones, gracias a que presenta una composición ideal para muchos de ellos; un ejemplo es su

contenido de 11% en sales en comparación con el plasma sanguíneo que está saturado al 13% [48].

Por su contenido de cloruros, es utilizado en pruebas de corrosión fisiológica, ya que los materiales empleados en prótesis e implantes deben resistir el ataque de los mismos en pruebas de corrosión aceleradas. La solución Ringer es acuosa, presenta pH de 7.4 y se describe a continuación [49]:

**Tabla 2.7 Composición de la solución Ringer.**

<b>Compuesto</b>	<b>% en peso</b>
NaCl	0.9
KCl	1.15
CaCl <sub>2</sub>	1.22
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2.11
MgSO <sub>4</sub>	3.02
NaHCO <sub>3</sub>	1.3
NaHPO <sub>4</sub>	1

#### 3.5.2.2. Extrapolación Tafel.

Para evaluar la rapidez de la corrosión en función del sobrepotencial de transferencia de carga, se utiliza el diagrama de Evans (Figura 2.16). Este

diagrama indica la densidad de la corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ). Sin embargo, no es posible detectar de forma directa la velocidad de corrosión, debido a que en éste diagrama sólo se grafican las curvas de polarización catódica, para el proceso de reducción y la curva anódica, para el proceso de disolución del material. Cuando las corrientes anódica y catódicas son iguales indican el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) [50].

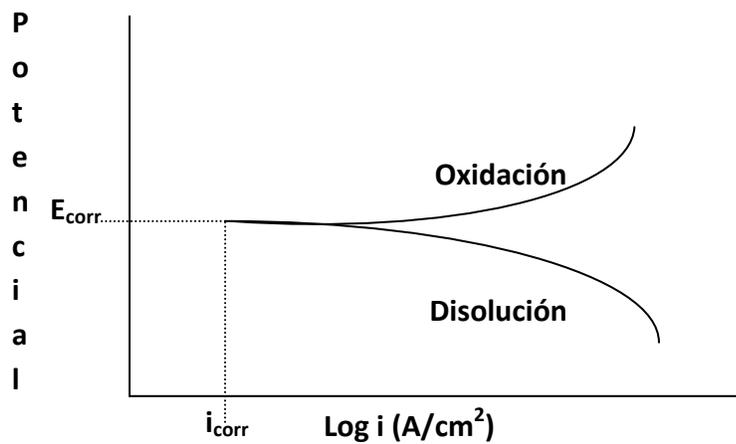


Figura 2.16.- Diagrama de Evans.

Por lo anterior, para la determinación de la velocidad de Corrosión se recurre al método de extrapolación Tafel, regido por la ecuación del mismo nombre:

$$\eta = a + b \log i_t \quad (25)$$

donde:

$\eta$ = sobrepotencial

$a$ = coeficiente de Tafel anódico

$b$ = coeficiente de Tafel catódico

$i_t = i_a/i_o$ = densidad de corriente anódica/densidad de corriente catódica

Este método basado en la ecuación de Tafel, determina la velocidad de corrosión mediante tangentes [50].

Para determinar la velocidad de corrosión de una muestra a analizar se sumerge en el electrolito y se conecta a un potenciostato formando un circuito, para que la corriente fluya a través del electrolito y la muestra. Por lo que el método es como sigue [50, 51]:

1. Determinación del potencial de corrosión: para determinarlo se deja que la muestra se corra libremente hasta que llegue al equilibrio, es decir, donde las curvas anódica y catódica son iguales (figura 2.17a).
2. Determinación experimental de las curvas anódica y catódica: se eleva el potencial para obtener la curva anódica y al bajar el potencial se obtiene la curva catódica, cabe señalar que el área entre las dos curvas se denomina “zona tafeliana” (figura 2.17b).
3. Extrapolación Tafel: para obtener la velocidad de corrosión se determinan las tangentes en las curvas anódica y catódica. Para determinar

exactamente cual tangente en las dos curvas va a determinar la velocidad, las derivadas de cada una de las tangentes deben ser cero. Por lo tanto, en los puntos donde las derivadas de las tangentes son cero, se prolongan hasta que se crucen perpendicularmente, y en punto donde cruzan indica la velocidad de corrosión. Para determinar la densidad de corriente de corrosión en ese punto se traza una línea perpendicular al eje de la densidad de corriente (figura 2.17c).

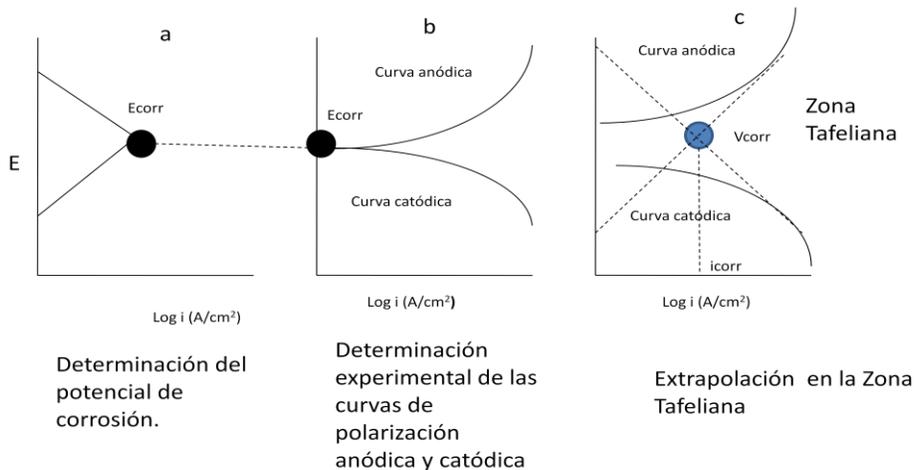


Figura 2.17.- Extrapolación Tafel.

### 3.5.2.3. Polarización Cíclica

Una forma simple de evaluar la susceptibilidad a las picaduras es mediante una curva simple de polarización anódica, en donde se puede determinar el potencial de picaduras ( $E_p$ ), en el que la densidad de corriente se incrementa después de la

zona pasiva, como se ilustra en la figura 2.18, este potencial marca donde se nuclean y propagan las picaduras, la técnica se realiza aplicando un barrido de potencial anódico, desde el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), hasta el potencial donde alcanza el valor de corriente de  $5 \text{ mA/cm}^2$ , llamada corriente de reversa ( $i_{rev}$ ), en este punto el potencial se invierte, barriendo la pieza en reversa (dirección catódica), hasta cruzar la curva de potencial anódico o hasta que la corriente tienda a cero. A este potencial se le conoce como potencia de protección ( $E_{prot}$ ) [50, 52].

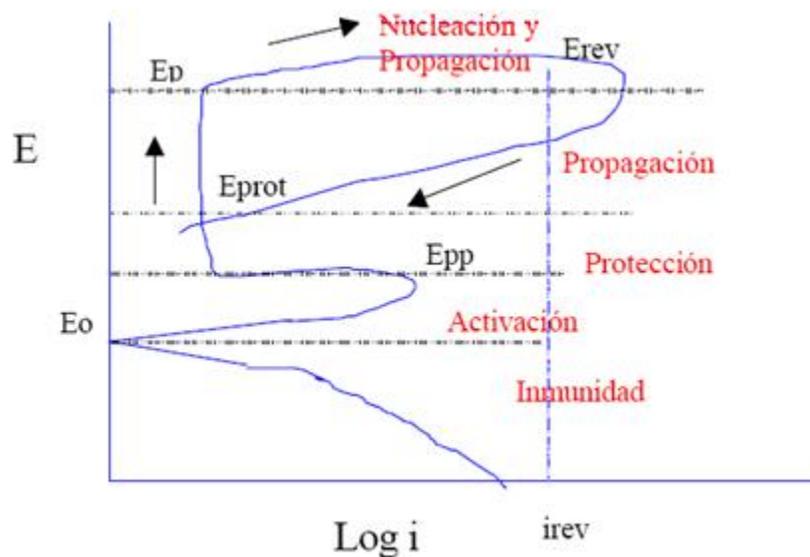


Figura 2.18. Descripción de la gráfica de polarización cíclica donde se muestran los diferentes potenciales [52].

A partir del potencial de propagación, hasta el potencial de reversa, se tiene la zona donde se nuclean y propagan las picaduras. Sin embargo, en el potencial de

picaduras y el potencial de protección se encuentra una zona donde nuevas picaduras no nucleán, pero las nucleadas se propagan y por debajo del potencial de protección las picaduras no nucleán ni crecen [52].

Al aplicar el barrido en reversa pueden presentarse tres casos:

1. Cuando  $E_{\text{prot}}$  cruza la curva anódica por lo que la picadura se detiene y se presenta la repasivación.
2. Cuando la picadura no se detiene sino hasta un valor cercano a  $E_{\text{corr}}$  o menor, en tal caso la picadura se detiene hasta regresar al equilibrio.
3. Cuando la curva regresa por el mismo camino o por un valor de corriente menor, lo que significa que la muestra permanece constante.

Si ésta técnica, se aplica a diversos valores de concentraciones de agentes agresivos, como por ejemplo los cloruros, permitirá obtener diagramas predictivos del comportamiento de corrosión localizada, en los que se tendrán zonas de nucleación y propagación de picaduras, zonas de propagación de picaduras y zonas de protección e inmunidad [52].

#### 3.5.2.4. *Corrosión por Inmersión.*

La corrosión por inmersión se ha realizado desde hace cientos de años, debido a que es muy sencillo de llevar a cabo. Este tipo de corrosión consiste en probar un material en un medio similar al que será expuesto en su vida útil.

Esta prueba está estandarizada por la ASTM en la norma G31 *Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals* [53].

La prueba de corrosión por inmersión es aplicada a metales y cerámicos debido a las diversas aplicaciones que tienen en todos los ámbitos de la Ciencia de Materiales (figura 2.19) [54].



Figura 2.19.- Prueba de inmersión.

### 3.5.3. Biomecánica.

La biomecánica es una disciplina científica que tiene por objeto el estudio de la mecánica de los seres vivos, en especial la del cuerpo humano. En el área médica, la biomecánica se apoya en la ingeniería mecánica, la anatomía y la

fisiología. En la práctica médica, y concretamente en la traumatología y la ortopedia, necesitan prótesis con estabilidad mecánica y forma anatómica [55].

#### 3.5.3.1. Biotribología.

La biotribología es el área que concierne a la tribología y sus aplicaciones en biomecánica, biomateriales, ortopedia y sistemas biológicos. Se puede definir como el proceso de lubricación biológica en sistemas que están sometidos a fricción y desgaste (articulaciones de diartrosis). La biotribología estudia la fricción, desgaste y lubricación de sistemas de articulaciones sinoviales como la cadera [56].

##### *3.5.3.1.1. Sistema de Lubricación fisiológica*

Las articulaciones óseas son un mecanismo complejo de baja fricción que permiten el movimiento y transmisión del peso de un hueso a otro. Los huesos terminan en articulaciones recubiertas por un cartílago articular de aproximadamente 2mm de espesor y se encuentran lubricadas con líquido sinovial (figura 2.20) [57].

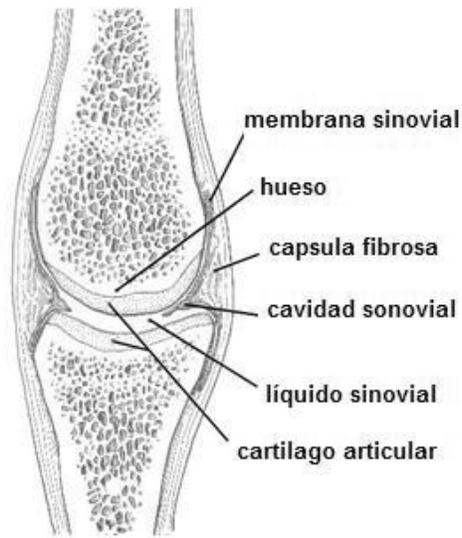


Figura 2.20.- Articulación con cartílago y lubricante

El lubricante se llama líquido sinovial o cavidad sinovial, estima que este lubricante se encuentra de 0.5 – 2ml en las diartrosis. El líquido sinovial se encarga de nutrición y lubricación del cartílago articular, y se compone de [57, 58]:

- 20 mg/ml de Proteínas, base fósforo: albúmina, gamma-globulina, transferrina y seromucina.
- 2 mg/ml de lípidos
- Ácido hialurónico

Es un fluido altamente no-newtoniano en condiciones de organismo sano.

### 3.5.3.1.2. Sistemas Biotribológicos.

La cadera es la articulación que más se desgasta en el cuerpo humano. Por ésta razón es que la mayoría de las máquinas biotribológicas ensayan cabezales de cadera. Ésta articulación tiene momentos estáticos y dinámicos. Durante la marcha o caminata, destacan 6 movimientos entre planos. Cabe señalar que estos planos de sección son muy similares al sistema cartesiano en tres dimensiones, por lo que el cuerpo humano tiene tres planos perpendiculares entre sí y haciendo una analogía con el sistema cartesiano, se tiene que [57, 59]:

- Plano x = plano transversal
- Plano y = plano frontal
- Plano z = plano sagital

La figura 2.21, muestra los planos de sección y el sistema cartesiano.

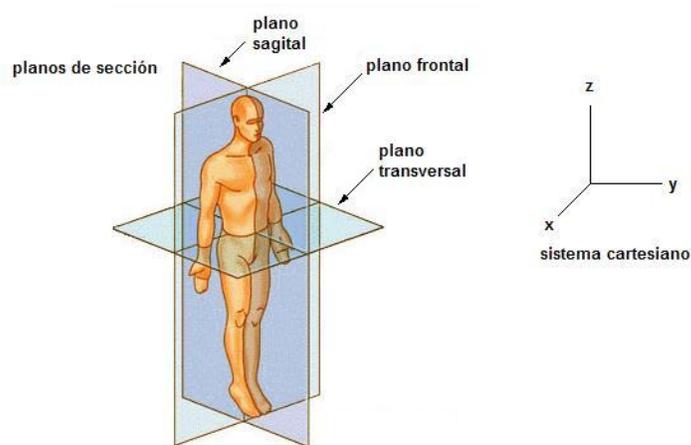


Figura 2.21.- Planos de sección y sistema cartesiano.

Los 6 movimientos que se dan en los 3 planos de sección son (figura 2.22) [59]:

- Plano sagital: Extensión- Flexión (EF)
- Plano frontal: Abducción-Aducción (AA)
- Plano transversal: Rotación interna-Rotación externa (IE)

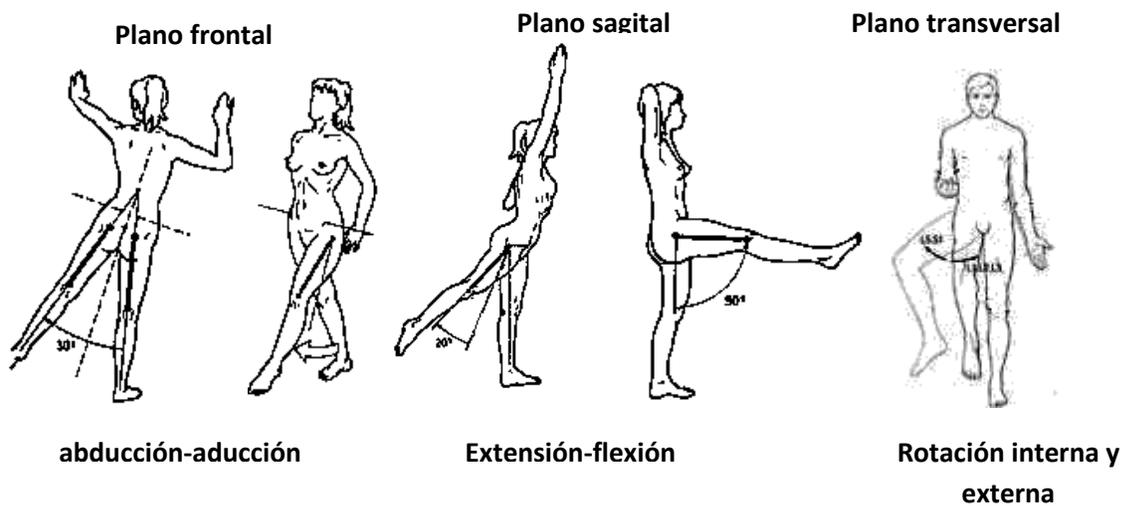


Figura 2.22.- Movimientos en los planos de sección.

Como se ha mencionado la articulación de la cadera tiene movimientos complejos, pero es más compleja la descripción de la marcha, donde se involucran los 3 planos seccionales y 6 movimientos.

Diversos Autores coinciden en la descripción del ciclo de la marcha [59]:

*“...en el plano sagital la cadera presenta dos trayectorias de movimiento durante una zancada al caminar, extensión progresiva y flexión progresiva... Durante la fase de apoyo inicial la flexión de la cadera se mantiene alrededor de 23°... Durante el apoyo medio va produciéndose de forma progresiva la extensión, que alcanza su mayor amplitud alrededor de los 15° al término de la fase de apoyo total. Inmediatamente después inicia la inversión del ciclo.*

*En el plano frontal, la cadera parte de la posición neutra en el apoyo inicial del talón, iniciando una rápida abducción que se mantiene alrededor de 5° durante el apoyo medio... Durante la fase de apoyo total se produce una rápida inversión hasta los 5° de aducción y durante la fase de oscilación recupera de forma progresiva su posición neutra...*

*En el plano transversal, la cadera experimenta una rotación interna creciente durante el ciclo de marcha comenzando con 7.5° de rotación externa en el apoyo inicial... finalizando con 7.5° de rotación interna al inicio de la fase de oscilación...”*

Lo anterior sucede en aproximadamente 1.1 segundos y existe un ciclo de carga-descarga (figura 2.23). En la que el primer pico corresponde al apoyo del talón, el valle al apoyo total del pie, produciéndose una descarga y durante la oscilación se produce el segundo pico de carga. A este ciclo se le conoce como ciclo de Paul [59].

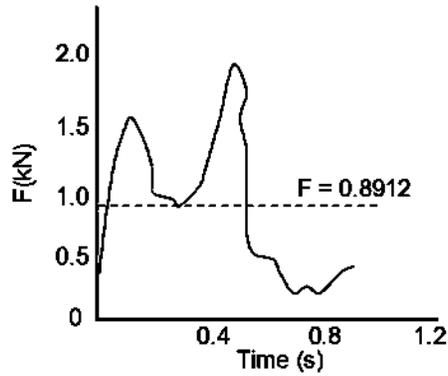


Figura 2.23.- Ciclo de Paul [59].

Con los ciclos marcha y de Paul, los investigadores de la biomecánica, han diseñado simuladores de cadera, que se conocen como biotribómetros. En los cuales se ensayan cabezales de cadera y acetábulos (figura 2.22) que serán colocados como prótesis de cadera en el cuerpo humano.

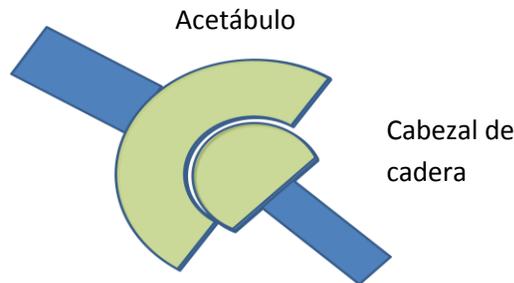


Figura 2.24.- Partes que se ensayan en los biotribómetros.

Los biotribómetros deben desarrollar la simulación biomecánica de las articulaciones humanas y también deben controlarse las condiciones fisiológicas.

Los resultados que se obtengan del biotribómetro deberán confirmar que la geometría y el diseño del material sean óptimos bajo condiciones extremas de operación [60].

En el 2000 la Organización Internacional de Estándares (ISO), desarrollo un procedimiento para comparar resultados entre laboratorios de biomecánica. Este procedimiento sugiere y recomienda métodos para valorar el desgaste así como el comportamiento del material en las pruebas de desgaste. En la tabla 2.8, se mencionan algunos biotribómetros existentes en el mundo [60]:

**Tabla 2.8.- Biotribómetros de cadera en el mundo [60].**

<b>Autor</b>	<b>Simulador</b>	<b>Número de estaciones</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Simulación de Movimientos</b>	<b>Posición del cabezal de cadera</b>
Bragdon (2003)	AMTI	12	3 ejes	FE( $\pm 25^\circ$ ), AA( $\pm 9^\circ$ ), IE( $\pm 20^\circ$ )	Anatómico
Saikko (2005)	HUT-4	12	2 ejes	FE( $\pm 46^\circ$ ), AA( $\pm 12^\circ$ ),	Anatómico
Smith (2001)	Mark II Durham	5	2 ejes	FE(+30°/-15°), AA( $\pm 10^\circ$ )	Anatómico
Nevelos (2001)	Leeds PA II	6	2 ejes	FE(+30°/-15), AA( $\pm 10^\circ$ ),	Anatómico
Barbour (2000)	PROSIM Limited	10	2 ejes	BI-AX ( $\pm 30^\circ$ )	Anatómico
McKellop (2004)	EW08 MMED	16	2 ejes	FE( $\pm 22.5^\circ$ ), AA( $\pm 22.5^\circ$ ),	No anatómico
Clarke (2005)	SW	12	2 ejes	BI-AX ( $\pm 23^\circ$ )	No anatómico
Affato (2006)	SW	12	2 ejes	BI-AX ( $\pm 23^\circ$ )	No anatómico

En México se tiene conocimiento de tres biotribómetros (tabla 2.9) [59, 61, 62]:

**Tabla 2.9.- Biotribómetro de cadera en México.**

<b>Autor</b>	<b>Simulador</b>	<b>Estaciones</b>	<b>Clasificación</b>	<b>Simulación de movimientos</b>	<b>Posición del cabezal de cadera</b>
Hernández y Col. (2004)	FIME I	4	1 eje	FE ( $\pm 23^\circ$ )	Anatómico
Ortega y Col. (2007) Biotribómetro utilizado en este trabajo.	FIME II	4	3 ejes	FE( $\pm 23^\circ$ ), AA( $\pm 23^\circ$ ), IE( $\pm 7.5^\circ$ )	Anatómico
Rodríguez y Col. (2006)	CENIDET	1	3 ejes	FE( $\pm 46^\circ$ ), AA( $\pm 12^\circ$ ), IE( $\pm 12^\circ$ )	No anatómico

#### IV. Desarrollo Experimental.

El desarrollo experimental para la obtención del sistema de bicapa de HA/ZrO<sub>2</sub> sobre acero inoxidable 316L constó de 5 etapas:

##### 4.1. Primera etapa: Preparación del acero

Desbaste de placas de acero inoxidable 316L, con dimensiones 1" x 1" x 3/8" y 1/2" x 3/8", el cual se llevó a cabo con bandas abrasivas de carburo de silicio y lijas 240, 320, 400, 600 de carburo de silicio, sin alcanzar acabado a espejo, con el fin de tener puntos de anclaje mecánico para los recubrimientos.

##### 4.2. Segunda etapa: Preparación y aplicación de los recubrimientos.

Primeramente se aplicó el recubrimiento de zirconia mediante la técnica de electroforesis bajo las siguientes condiciones:

- Solución acuosa de ZrClO<sub>2</sub> al 0.005 M aforada a un litro, generándose durante la hidrólisis hidróxido de zirconio (Zr(OH)<sub>4</sub>) y zirconia amorfa (ZrO<sub>(am)</sub>).
- Voltaje de la celda: 3 volts
- Tiempo de depósito: 90 segundos
- Tiempo de secado 30 minutos
- Tratamientos Térmicos:
  - 600°C durante 5 minutos

- 650°C durante 5 minutos
- 700°C durante 2 minutos

Cabe señalar que una parte de los recubrimientos sólo se dejaron secos, para recubrirlos con hidroxiapatita (HA) y para realizar pruebas en el recubrimiento sin tratar térmicamente.

A continuación, en la figura 3.1 se muestra el arreglo en la celda de electroforesis para recubrir completamente las placas de acero inoxidable.

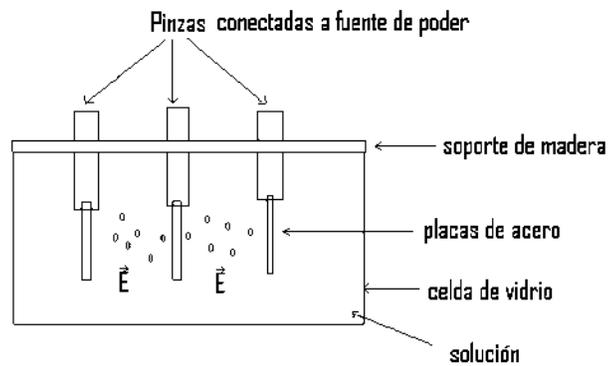


Figura 3.1.- Arreglo de la celda electroforética para recubrir completamente la placa de acero con  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$ .

Posteriormente se aplicó la película de hidroxiapatita mediante la técnica de serigrafía bajo las siguientes condiciones:

- Pasta: relación Hidroxiapatita: propilenglicol → 7:3 respectivamente.
- Malla: polimérica de 120 hilos/ cm<sup>2</sup> (malla estándar).
- Viscosidad de la pasta: 21000 cP (medida mediante un viscosímetro de la marca Brookefied, modelo RVDV)
- Secado: 200° C por 10 minutos para evaporar propilenglicol.
- Tratamiento térmico de los dos recubrimientos simultáneamente:
  - 600°C durante 5 minutos
  - 650°C durante 5 minutos
  - 700°C durante 2 minutos

En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente como se aplica el recubrimiento de hidroxiapatita mediante serigrafía.

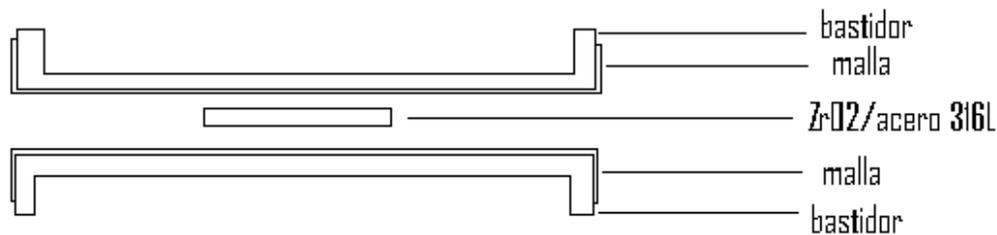


Figura 3.2.- Esquema de como se aplica el recubrimiento de hidroxiapatita mediante serigrafía.

También se obtuvieron las interfases de la bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>, raspando la parte gruesa del recubrimiento de HA con una espátula de acero.

La caracterización de los recubrimientos se llevó conforme a las normas ASTM F-4 e ISO/DIS 5839.8 [44]. Es una metodología que permite valorar el comportamiento de un biomaterial mediante pruebas integrales de [44]:

- Composición química y estructural
- Corrosión
- Biomecánica

Cabe señalar que las normas ASTM F-4 e ISO/DIS 5839.8 marcan que cada prueba será hecha por triplicado y por tres técnicas distintas [44].

#### *4.3. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos.*

Para la obtención de Difractogramas de rayos X, se utilizó un difractómetro de rayos X de la marca Rigaku, modelo DEMAX2100, de 30KV y 16 mA, con un ángulo de Incidencia de  $2.5^\circ$ , toma de lectura de  $0.02^\circ$ , rango de barrido de  $10^\circ$ - $80^\circ$ , tiempo de integración de 0.3 segundos y lámpara de cobalto. También se utilizó un difractómetro Phillips, modelo X'pert, con lámpara de cobre, ángulo de incidencia de  $5^\circ$ , toma de lectura cada  $0.02^\circ$  y rango de barrido de  $10^\circ$ - $80^\circ$ .

La microscopía Óptica Estereográfica, se llevó a cabo en un microscopio estereográfico de la marca Olympus, modelo SZ61, para la obtención de imágenes de los sistemas de Zirconia/acero, sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero e interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados,

Microscopia electrónica de barrido, se utilizó un microscopio JEOL, modelo 59LV, de los sistemas de Zirconia/acero, sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero e interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados:

- i. Imágenes obtenidas a bajo vacío (para evitar que la muestra se cargue de electrones)
- ii. Espectroscopia de energía dispersa para obtención de análisis químico.

Para la obtención de la imagen transversal del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable, se encapsuló en resina de poliéster, posteriormente se corto con disco de diamante se pulió hasta dejar una superficie lisa, recubriendo con oro y analizando en alto vacío a través de un microscopio electrónico de barrido de la marca Phillips, modelo XL30ESEM.

Se utilizó espectroscopía de Infrarrojo en modo de Reflectancia Especular, de los sistemas de Zirconia/acero e interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados. En un espectrómetro de FTIR modelo Spectrum GX de la marca Perkin Elmer.

Microscopía de Fuerza Atómica en modo de contacto, del sistema de Zirconia/acero, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados. Se utilizó un microscopio nanoscope IV, Dimensión 3100 de la marca Veeco.

Para la obtención de imágenes en tres dimensiones de la superficie del recubrimiento de hidroxiapatita se utilizó un microscopio confocal de barrido con Láser EXT de la marca Olympus modelo OLS3100, equipado con un láser violeta con longitud de onda 408 nm, en un área de 256 x 32  $\mu\text{m}$ .

Para la prueba de la cinta adhesiva se utilizó Cinta Scotch en los sistemas  $\text{ZrO}_2/\text{acero}$  y  $\text{HA}/\text{ZrO}_2/\text{acero}$ .

Para el análisis térmico se prepararon muestras del sistema  $\text{HA}/\text{ZrO}_2/\text{acero}$  en hojas de papel de acero inoxidable para depositar la bicapa de  $\text{HA}/\text{ZrO}_2$  sin sinterizar, y cortar a la medida del crisol del equipo. Se buscó tener muestras con una relación película-sustrato, similar a la que convencionalmente se tiene en las muestras con sustratos de acero inoxidable  $\frac{3}{8}$ " de espesor. Esto garantiza obtener una información más clara del análisis térmico de las películas. Adicionalmente, para las mediciones de análisis térmico se prepararon polvos de los precursores de los recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  a partir del material precipitado durante el proceso de electroforesis. Con estos polvos base  $\text{ZrO}_2$ , se prepararon mezclas de  $\text{HA}-\text{ZrO}_2$  en un relación 3:1 respectivamente (misma relación que existe entre los espesores y áreas de los recubrimientos). Las mediciones por análisis térmico se llevaron a cabo en un equipo de la marca TA Instruments, Modelo STDQ600. Los análisis se realizaron a una velocidad de calentamiento de 30° C/min. El tiempo de permanencia de los recubrimientos y los polvos en las temperaturas de 600°, 650° y 700° C, en 5, 5 y 2 minutos, La primera etapa del análisis, que corresponde a la rampa de calentamiento mencionada hasta llegar a

la temperatura de permanencia, se realizó en atmósfera de argón. A las temperaturas de permanencia se cambió a atmósfera de aire con un flujo de 100 cm<sup>3</sup>/min, para simular el proceso de los tratamientos térmicos realizados convencionalmente a muestras bicapa HA/ZrO<sub>2</sub> sobre sustrato de acero inoxidable. Posteriormente los polvos obtenidos en los análisis térmicos se midieron en un difractómetro Phillips, modelo X'pert, con lámpara de cobre mediante la técnica de difracción de polvos.

#### 4.4. Cuarta etapa: Corrosión fisiológica

Los experimentos de extrapolación Tafel y polarización cíclica se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanostato de la marca EG&G Priceton Applied Research, modelo 273. Para mantener la temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento Thermolyne. El montaje y condiciones del experimento fueron las siguientes:

- Temperatura: 37°C
- Electrolito: Solución Ringer.
- pH: 7.4 ±0.2
- Electrodo de referencia: calomel saturado.
- Electrodo de trabajo: grafito
- Velocidad de barrido: 5 mV/seg
- Estabilización del circuito abierto: 60 minutos de inmersión de las muestras en la solución Ringer.
- Inicio: 0.15mV Vs. SCE.

Estas condiciones fueron las mismas para polarización cíclica y extrapolación Tafel, y el montaje se muestra en la figura 3.3. Las muestras se recubrieron con esmalte para uñas en cantos y una cara, dejando sin recubrir solo una cara, para tener área constante. Al terminar las pruebas de corrosión se obtuvieron imágenes de microscopía estereográfica en un microscopio VM, modelo VMZ286943.

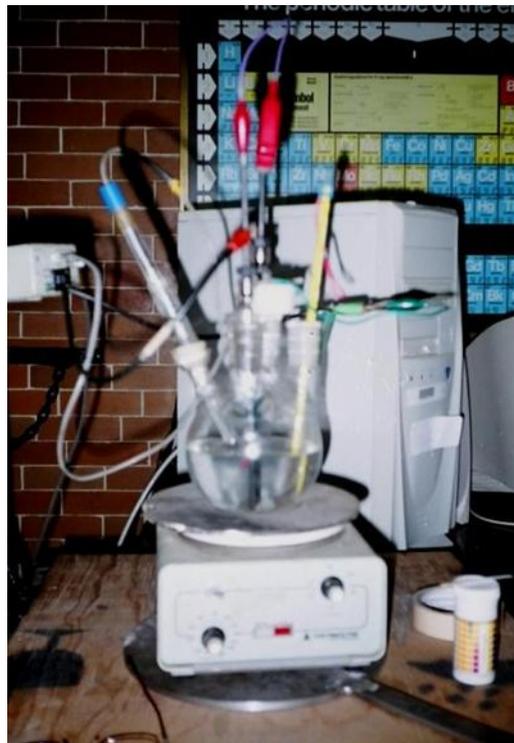


Figura 3.3.- Imagen del montaje del experimento para pruebas de corrosión.

La prueba de corrosión por inmersión, se realizó durante, 4, 8 y 12 semanas, en 50 ml de solución Ringer a  $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ , en baño de aceite para mantener

homogénea la temperatura utilizando una parrilla de calentamiento Ceramag Midi de la Marca IKA Works USA.

Al iniciar y finalizar la prueba se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido en un microscopio JEOL, modelo 5910LV, para evaluar el daño y cambios generados por los cloruros de la solución Ringer.

Por lo tanto las muestras para las etapas de caracterización estructural y corrosión fisiológica se prepararon como se explica a continuación:

- Acero inoxidable 316L sin recubrir.
- Acero inoxidable 316L recubierto con  $Zr(OH)_4 + ZrO_{2(am)}$  sin sinterizar.
- Sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos.
- Sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.
- Sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos.
- Sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos.
- Sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.
- Sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos.
- Interfase HA/ $ZrO_2$  del sistema tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos.
- Interfase HA/ $ZrO_2$  del sistema tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.
- Interfase HA/ $ZrO_2$  del sistema tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos.

#### 4.5. Quinta etapa: Biomécanica.

Para la prueba biomecánica se utilizó el software de diseño mecánico *Solid Works*, en el que se diseñaron el cabezal de cadera y el acetábulo (figura 3.4) utilizados en la prueba de biotribología. Las medidas de las piezas son las siguientes:

- Cabezal de cadera:

Diámetro = 29.26 mm

Longitud de vástago = 50 mm

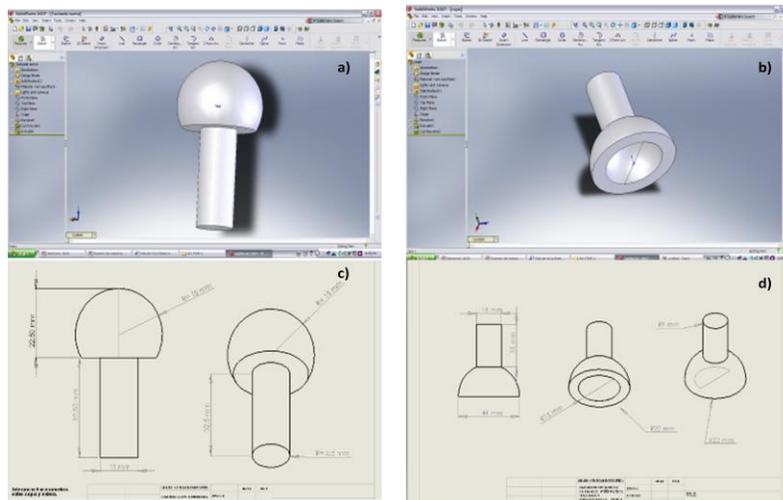
Diámetro de vástago = 10 mm

- Acetábulo:

Diámetro interno = 30.0 mm

Longitud de vástago = 15 mm

Diámetro de vástago = 18mm



**Cabezal de cadera**

**Acetábulo**

Figura 3.5.- Imágenes de diseño en Solid Works de a) y c) cabezal de cadera, y b) y d) acetábulo.

Las piezas fueron maquinadas en dos partes:

Acetábulos: torno CNC, marca Mazak, modelo NEXUS250II.

Cabezales de cadera: el vástago y una parte de la esfera se maquinaron en un torno CNC, marca Mazak, modelo NEXUS250II y la media esfera en un torno HAUS modelo HAA5. En total se maquinaron 8 cabezales de cadera y 8 acetábulos.

Para medir los huelgos de las piezas se utilizó un equipo de fotometría ATOS, de la marca Optical Measure Techniques, modelo G0M.

Posteriormente las piezas fueron desbastadas con lijas de SiC, a partir de la lija 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000 y 4000. También fueron pulidas a espejo con alúmina con granulometría de  $1\mu\text{m}$ ,  $0.3\mu\text{m}$  y  $0.05\mu\text{m}$ . Esto con el fin de eliminar lo mejor posible la rugosidad de las piezas. En la Figura 3.6 se muestran las piezas maquinadas y pulidas.

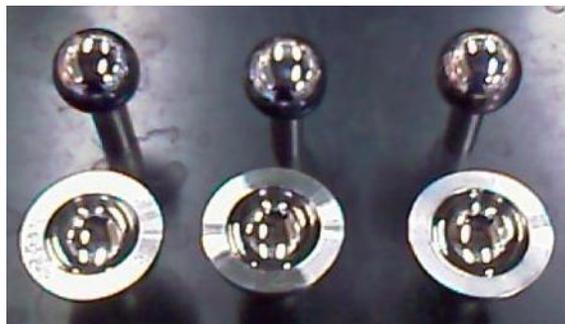


Figura 3.6.- Cabezales de cadera y acetábulos de acero inoxidable 316L pulidos.

La medición de la rugosidad se llevó a cabo en un rugosímetro de la marca Zeiss & TSK, modelo Surfcom 480A, como son piezas de geometría esférica, el recorrido del rugosímetro se ajustó a 0.48 mm, tomando solo la rugosidad de los casquetes de las piezas (figura 3.7).

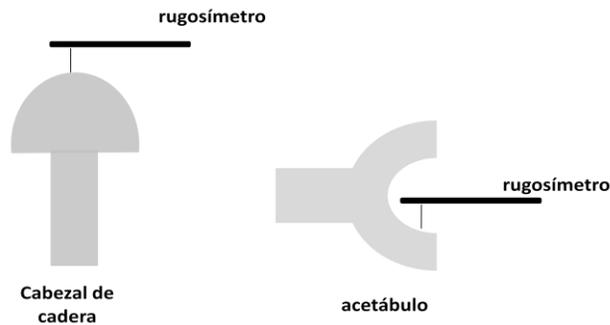


Figura 3.7.- Medición de rugosidad de cabezal de cadera y acetábulo.

Para recubrir las piezas con el recubrimiento precursor de zirconia se utilizó la misma formulación y condiciones del depósito, lo que cambió fue el arreglo de la celda para recubrir los cabezales de cadera y acetábulos. Estos arreglos se muestran en la figura 3.8.

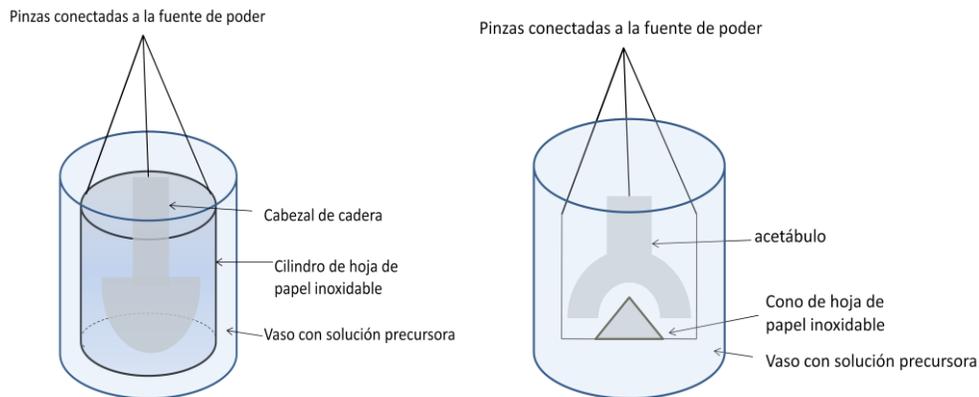


Figura 3.8.- Arreglos de las celdas para recubrir los cabezales de cadera y los acetábulos.

Para recubrir los cabezales de cadera se hizo un cilindro con la tapa posterior de papel de acero inoxidable que se utilizó como electrodo. Para recubrir el interior de los acetábulos se hizo un cono de base circular de papel inoxidable que también fungió como electrodo.

Para recubrir las piezas con HA mediante serigrafía, se utilizó la misma composición de la pasta y mismas condiciones. El bastidor empleado fue el mismo bastidor rígido para los cabezales de cadera. El bastidor fue colocado sobre la esfera en posiciones tangenciales, y para el acetábulo se utilizó el pincel  $\frac{3}{8}$  de cerdas de nylon para retoques en serigrafía, que es el equivalente a la malla de 120 hilos/cm<sup>2</sup>.

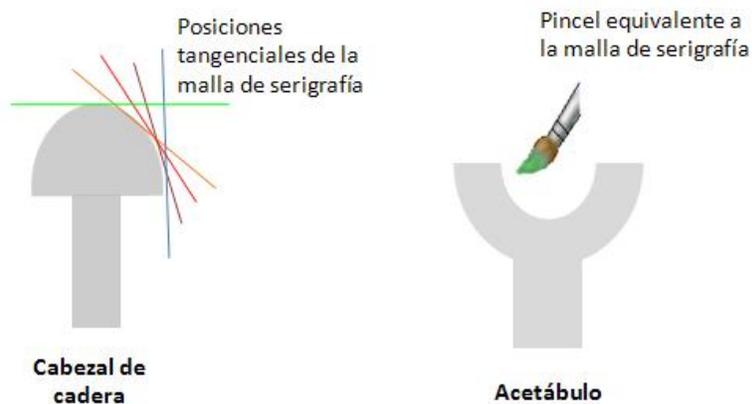


Figura 3.9.- Posiciones tangenciales de la malla de bastidor rígido para recubrir cabezales de cadera y forma de recubrir el acetábulo.

Por lo tanto, para el ensayo biotribológico se utilizaron las articulaciones (figura 3.10):

- Acero inoxidable 316L
- $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.
- HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.
- Interfase HA/ $ZrO_2$  del sistema tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos.

Estas muestras se escogieron debido a que son las muestras que mejor comportamiento presentaron en las prueba de corrosión.

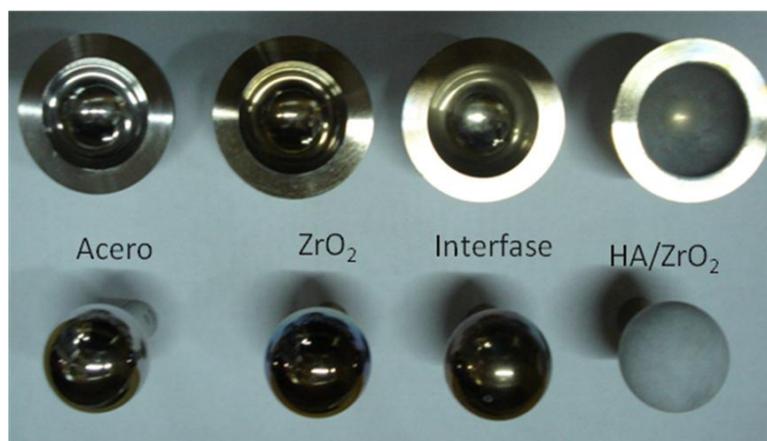


Figura 3.10.-Articulaciones para la prueba biotribológica.

Para la prueba biotribológica se utilizó suero fetal bovino certificado marca GIBCO.  $\frac{1}{4}$  de suero fue diluido en  $\frac{3}{4}$  de agua destilada, esto para simular la composición del líquido sinovial.

Las muestras del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L y la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> se montaron en un biotribómetro FIME II (figura 3.11), con posición anatómica y simulación de movimientos AA, FE, IE. Cada estación se lubricó con 250 ml de Suero fetal bovino diluido. Cada 4000 ciclos se cambio el suero, se lavaron las articulaciones y se registro la pérdida de peso de cada una de las muestras. La prueba duró en total 20,000 ciclos que equivalen a 40,000 pasos con una carga de 3KN equivalentes a 300 Kg.



Figura 3.11.- Biotribómetro FIMEII

La morfología de las articulaciones se analizó antes y después de cada prueba, en dos microscopios electrónicos de barrido marca JEOL, modelo JSM-6490LV y 59LV. El acero se analizó en alto vacío con electrones secundarios, las demás muestras se analizaron a bajo vacío con electrones retrodispersados. El análisis químico se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, modelo XL30ESEM a alto vacío.

#### **IV. Análisis y Discusión de Resultados.**

##### *4.1. Caracterización Estructural.*

Los grupos de investigadores del área de biomateriales coinciden en que para utilizar un material como biomaterial, es necesario caracterizarlo, asegurando así la composición química requerida: funcionalidad y estabilidad [6].

Por lo anterior, para determinar si una aleación metálica es útil para uso médico, es necesario conocer perfectamente sus propiedades en términos de microestructura y operación. Para lo cual es necesario conocer la composición química y estructural [6].

En la Figura 4.1, se muestra el difractograma de rayos X correspondiente al acero inoxidable 316L, en el que se observan los picos característicos en  $44.621^\circ$ ,  $50.837^\circ$  y  $74.722^\circ$  (figura 4.1). Según John B. Brunski [6], el cromo como elemento aleante, envuelve la superficie y satura la microestructura. La principal función del cromo es desarrollar resistencia a la corrosión, formando una capa de cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) que está adherida fuertemente a la superficie. La adición de cromo tiende a estabilizar la fase ferrita, una fase tan débil a temperatura ambiente como la fase austenita. Para mantener la capa de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es necesario no exceder del 0.03% de carbono en el acero, debido que tiende a formar carburos de cromo que precipitan en los límites de grano, llegando a provocar una baja importante en la protección contra la corrosión del acero. Por otra parte para mantener la fase

austenítica de los aceros inoxidables es necesario adicionar níquel, para estabilizar fuertemente esta fase a temperatura ambiente [6].

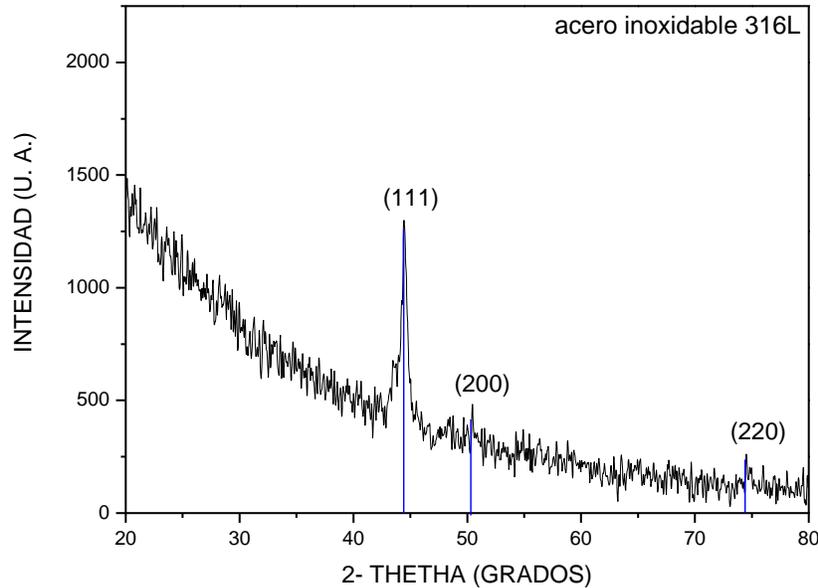


Figura 4.1.- Difractograma del acero inoxidable 316L.

Por las razones anteriores es necesario comprobar la composición química del acero inoxidable 316L por espectroscopia de energía dispersa tanto cualitativa como cuantitativamente.

En el espectro de energía dispersa (figura 4.2), se observan los picos característicos de los elementos que componen el acero inoxidable 316L. También se realizó análisis cuantitativo de los elementos del acero inoxidable 316L, el cual se compara con los datos de la ASTM (Tabla 4.1).

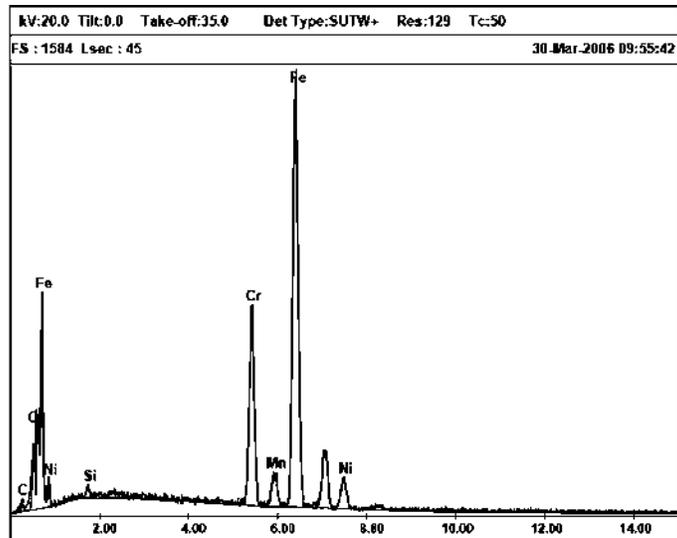


Figura 4.2.- Espectro de energía dispersa del acero inoxidable obtenido en el microscopio electrónico de barrido.

**Tabla 4.1.- Análisis cuantitativo del acero inoxidable y comparación con los datos de la ASTM.**

<b>Elemento</b>	<b>Análisis cuantitativo del SEM. (% atómico)</b>	<b>Composición ASTM (% atómico)</b>
Carbono	0.035%	0.03
Manganeso	2.0%	2.00
Silicio	1.2	1.00
Cromo	17.81	16.0 – 18.0
Níquel	9.82	10.0 – 14.0
Fósforo	No detectado	0.045
Azufre	No detectado	0.03
Molibdeno.	No detectado	2.0 – 3.0

Por otro lado, se presentan imágenes de microscopía electrónica de barrido del acero inoxidable 316L que se utilizó como sustrato. En la figura 4.3a se observa la superficie del acero inoxidable 316L muy rugosa, esto debido al desbaste hasta la lija 600 de carburo de silicio. Esta rugosidad se creó a propósito para tener puntos de anclaje para los recubrimientos de zirconia e hidroxiapatita. Esta misma rugosidad se observa en la imagen 4.3b, la diferencia es la magnificación de los aumentos. Con los resultados obtenidos, el acero inoxidable 316L puede utilizarse como sustrato para este trabajo y aplicar el sistema de bicapa HA/ZrO<sub>2</sub>.

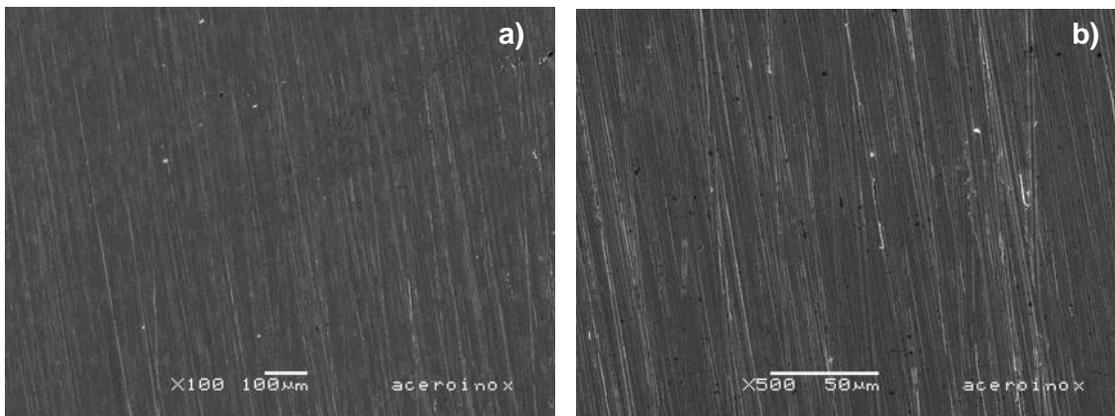


Figura 4.3.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido del acero inoxidable 316L, tomadas con electrones secundarios. Imágenes: a) 100X, b) 500X.

Al depositar el recubrimiento de Zr(OH)<sub>4</sub>+ZrO<sub>2</sub> secado a 100° C, y posterior aplicación del recubrimiento de hidroxiapatita mediante serigrafía, secadas a 200° C y tratadas térmicamente a 500° C durante 2 horas, se observaron cambios de coloración en el acero y manchas de óxido en la superficie de los recubrimientos

de hidroxiapatita, por lo cual se decidió realizar pruebas de tiempo y temperatura a los recubrimientos, para lo que se sometieron recubrimientos de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  sobre acero a tratamiento térmico desde 100 – 600° C y en cada temperatura una permanencia de 2 horas. Al término de los tratamientos térmicos se analizaron mediante rayos X con fuente de cobalto (figura 4.4). En los difractogramas se observan los picos característicos del acero y se observa también la oxidación del acero al detectarse la evolución de un pico que corresponde a la formación de óxidos de Níquel en el acero. En el difractograma que corresponde al recubrimiento tratado térmicamente a 600° C se observa la formación de un pico de zirconia en la fase monoclinica. Cabe señalar que la fase monoclinica de la zirconia no tiene buenas propiedades mecánicas y es susceptible al ataque de cloruros [19]. Por los resultados obtenidos en los difractogramas los tiempos de tratamientos térmicos son erróneos.

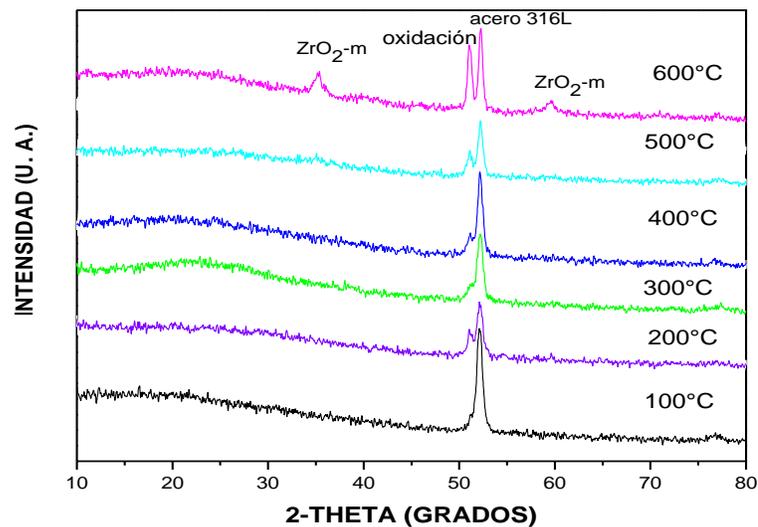


Figura 4.4.- Difractogramas del sistema  $ZrO_2$ /acero tratados térmicamente a 100, 200, 300, 400, 500 y 600° C durante dos horas.

Con base en los resultados expuestos anteriormente, se trató térmicamente al acero inoxidable 316L (sin ningún recubrimiento), por algunos minutos, a alta temperatura; ya que la mayor limitante para tratar térmicamente los recubrimientos es la temperatura de transición de fase del acero ( $723^{\circ}\text{C}$ ), siendo así susceptible de oxidación y degradación térmica [64]. Por lo que se diseñaron tratamientos térmicos en los cuales el acero sin recubrimiento permaneció algunos minutos a cierta temperatura sin pasar la temperatura de transición de fase y sin comenzar el tratamiento térmico desde temperatura ambiente. Posteriormente se realizaron tratamientos térmicos de la siguiente manera:

- Directamente a  $600^{\circ}\text{C}$  durante 5, 6, 7, 8, 9, 10 minutos.
- Directamente a  $650^{\circ}\text{C}$  durante 5, 6, 7, 8, 9, 10 minutos.
- Directamente a  $700^{\circ}\text{C}$  durante 5, 6, 7, 8, 9, 10 minutos.

Todas las muestras tratadas térmicamente fueron observadas en un microscopio estereográfico con iluminación media y a  $6.75\times$ .

En las imágenes obtenidas (figura 4.5) de los aceros tratados a  $600^{\circ}\text{C}$  se observa que los aceros tratados durante 5, 6 minutos no se observan cambios en la coloración, en cambio los aceros tratados durante 7, 8, 9, y 10 minutos se observa una coloración dorada casi imperceptible lo que indica una sensibilización de los aceros.



Figura 4.5.- Imágenes de aceros tratados térmicamente a 600° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

En la figura 4.6 se observan los aceros tratados térmicamente a 650°. En la muestra tratada térmicamente durante 5 minutos no presenta cambios en la coloración de acero, la muestra tratada térmicamente durante 6 minutos presenta una ligera coloración dorada que indica sensibilización del acero [64]. En los aceros tratados durante 7, 8, 9 y 10 minutos se observa perfectamente una coloración dorada que es significado del comienzo de la oxidación del acero.

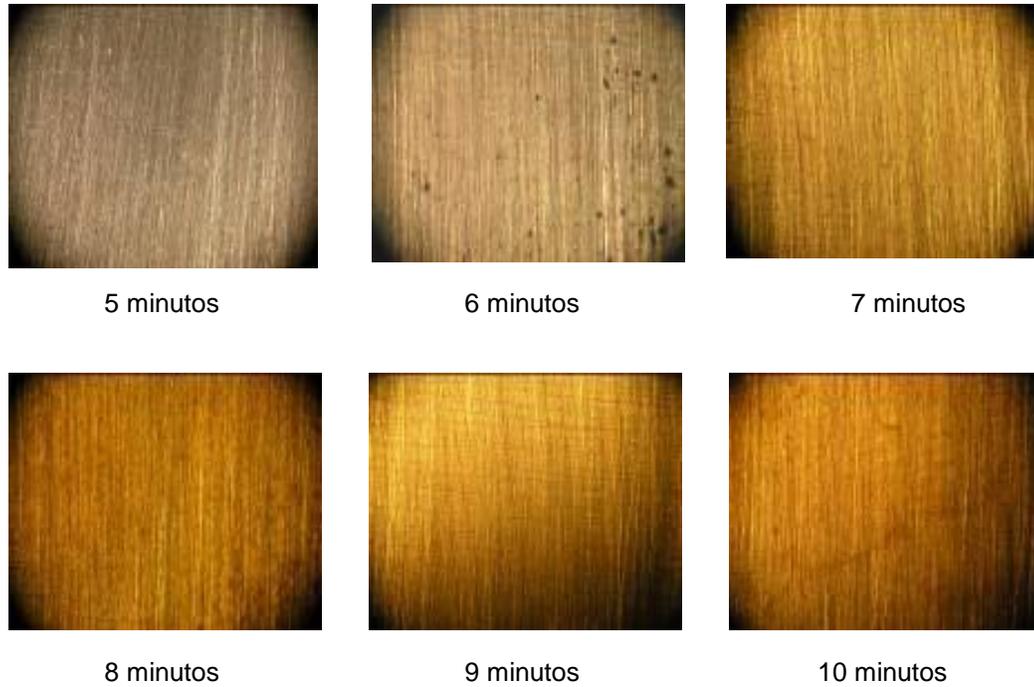


Figura 4.6.- Imágenes de aceros tratados térmicamente a 650° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

En la figura 4.7 se muestran imágenes de los aceros tratados térmicamente a 700° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos. El acero tratado térmicamente durante 5 minutos se observa sensibilizado y susceptible a la oxidación. En los aceros tratados durante 6 y 7 minutos se observa un color dorado característico de la oxidación de los aceros, en el acero tratado durante 8 minutos comienza a aparecer una coloración violeta característica de la migración de cromo y molibdeno a la superficie. En el acero tratado durante 9 minutos se observa la coloración violeta más intensa, mientras que el acero tratado durante 10 minutos

se observa la coloración violeta, azul y amarilla de la migración de cromo, molibdeno y níquel a la superficie [64].

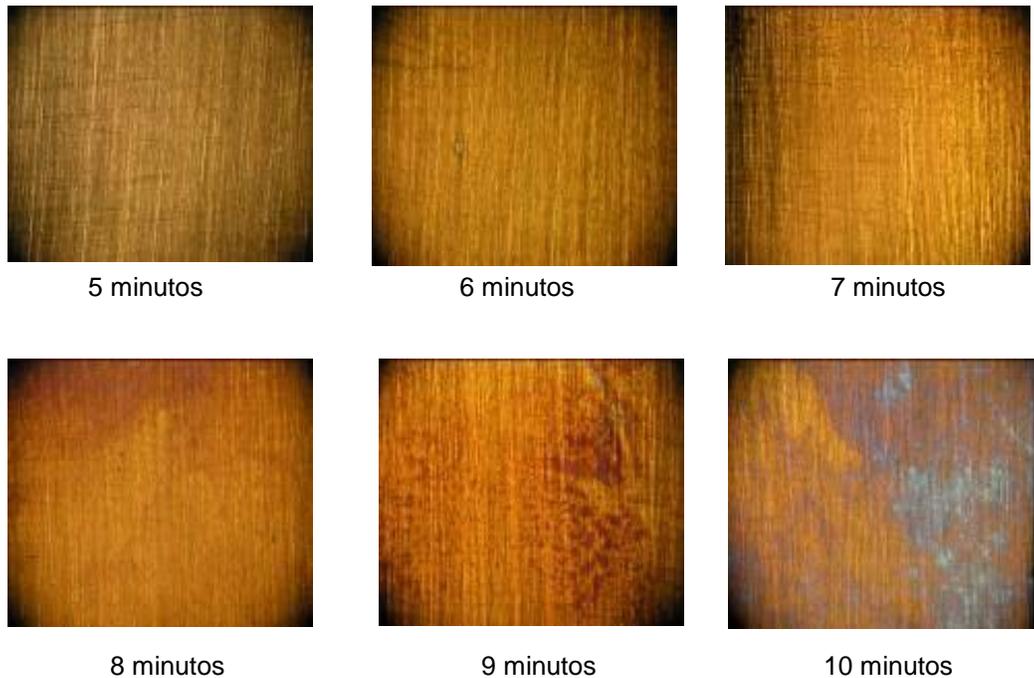


Figura 4.7.- Imágenes de aceros tratados térmicamente a 700° C durante 5, 6, 7, 8, 9 y 10 minutos.

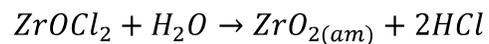
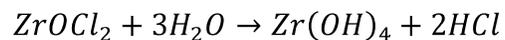
Para utilizar ésta temperatura, el tiempo debe ser menor a 5 minutos por lo que se decidió que para obtener muestras tratadas térmicamente a 700°C el tiempo de permanencia sería menor a 5 minutos.

Por lo tanto, se determinó que las temperaturas y tiempos de los tratamientos térmicos a los que serán sometidos los recubrimientos son:

- 600°C durante 5 minutos
- 650°C durante 5 minutos
- 700°C durante 2 minutos

Por lo que es necesario analizar cada uno de los recubrimientos que componen la bicapa así como su interacción entre ellos y el sustrato.

Para la preparación del precursor recubrimiento de zirconia, se hidrolizó  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , en agua des-ionizada al 0.05M, teniendo lugar las siguientes reacciones durante la hidrolisis:



Posteriormente, se depositó el recubrimiento vía electroforesis, durante 90 segundos y 30mA de corriente, enseguida se dio un secado a 100°C para evaporar el ácido clorhídrico. Los recubrimientos se dividieron en tres partes, en la primera no se trataron térmicamente, en la segunda se trataron térmicamente y la tercera se aplicó el recubrimiento de HA y tratando térmicamente ambos recubrimientos simultáneamente.

En la figura 4.8a se muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ , sin tratamiento térmico, y se observa un recubrimiento que esta formado por islas y se distingue el acabado del acero. Como el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  es amorfo se obtuvo un análisis químico mediante EDX en el microscopio electrónico de barrido (figura 4.8b), en el que se observa el pico de Zr y O, al igual que los elementos de los que esta conformado el acero inoxidable 316L.

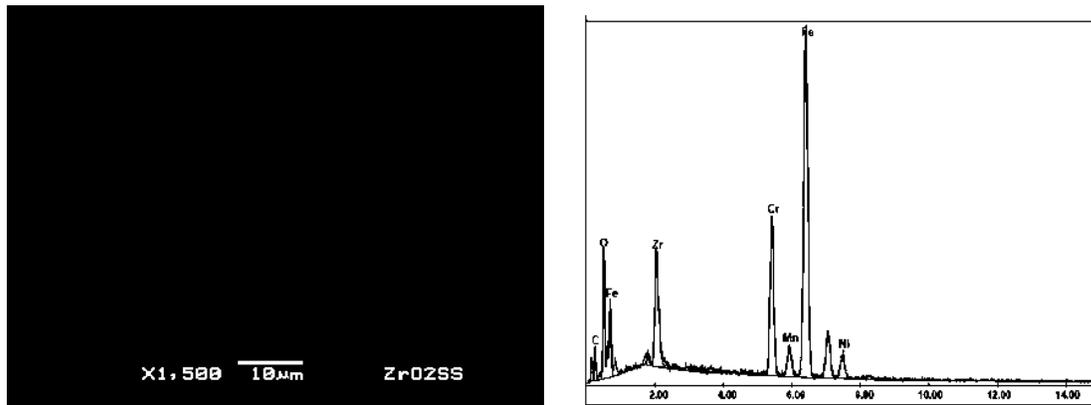


Figura 4.8.- a) Imagen del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  y b) análisis químico del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ .

Al depositarse y secar el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  se obtiene una interfase abrupta entre el acero y el recubrimiento (figura 4.9).

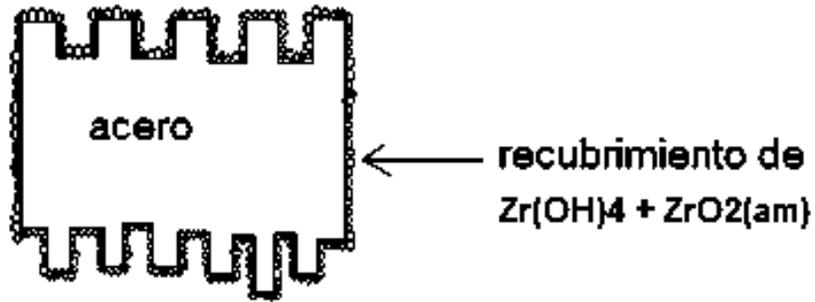


Figura 4.9.- Esquema del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ / acero inoxidable 316L, donde se observa la interfase abrupta.

La adhesión del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  sin sinterizar se realizó mediante la prueba de la cinta adhesiva en la cual se observó una adherencia total, esto al no detectarse rastros del recubrimiento en la cinta.

Según Datta [63] esta adherencia se presenta en recubrimientos cerámicos obtenidos en un baño acuoso vía electroforesis, presentan una interfase abrupta sin llegar a la difusión y buena adherencia al sustrato.

En el caso de un encapsulamiento también se presenta una interfase abrupta estable, a pesar de no tener la misma estructura cristalina, presentando así una separación entre el sustrato y el recubrimiento de 1 – 5 Å (figura 4.10) [43, 44].

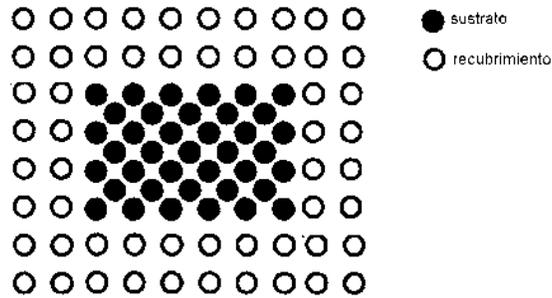
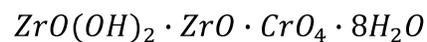


Figura 4.10.- Esquema donde se muestra el encapsulamiento y la interfase abrupta.

Por otra parte, la buena adherencia del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  se debe a que  $Zr(OH)_4$  tiene una gran afinidad por la cromita. El acero cuenta con una fina capa de cromita en la superficie que lo protege de los ataques corrosivos, siempre y cuando no sean ataques por cloruros o ataques térmicos [65].

Venable y Giles [65] en su trabajo publicado en 1918, depositaron químicamente sobre acero con cromita,  $ZrO_2$  amorfa y  $Zr(OH)_4$ . La manera de obtener estos compuestos fue de hidrolizar la sal  $ZrOCl_2$  y evaporando el HCl formado. Determinando que en la interfase se forma el compuesto.



Que es un cromato básico de zirconio amorfo, que después de sinterizado cristalizó a la zirconia y volvió a formar cromita. Obteniendo un recubrimiento bien adherido de color amarillo, formando en la interfase  $ZrO_2-Cr_2O_3$  [65].

Southon et al [66], caracterizaron el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  adherido a un sustrato de acero inoxidable mediante electroforesis, y determinaron que la adherencia al acero es mediante puentes hidroxy, que se forman durante el proceso de depositación y después de la evaporación del ácido (figura 4.11).

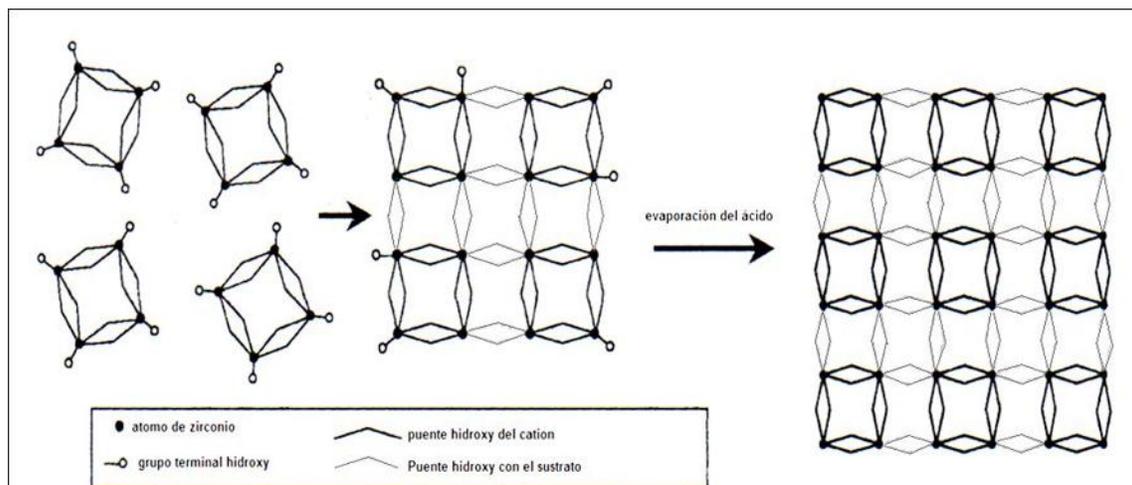


Figura 4.11.- Ilustración esquemática de la formación de puentes hidroxy entre el recubrimiento y el sustrato [66].

Después de la caracterización del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ , se procedió a la caracterización del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L.

En los resultados de los espectros de Infrarrojo en el modo de reflectancia especular (figura 4.12), se observan bandas características de zirconia en dos diferentes fases. Como se puede observar, las bandas características de la

zirconia monoclinica se encuentran en  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ , la zirconia tetragonal en  $\sim 1269$  y  $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$  y en  $\sim 2338 \text{ cm}^{-1}$  se localiza una banda que corresponde a la transición de una de las fases. Esto es reportado por M. E. Manriquez [67] y C. Monterra [68], en los cuales se utilizó la técnica de FTIR para la obtención de recubrimientos de zirconia para catálisis.

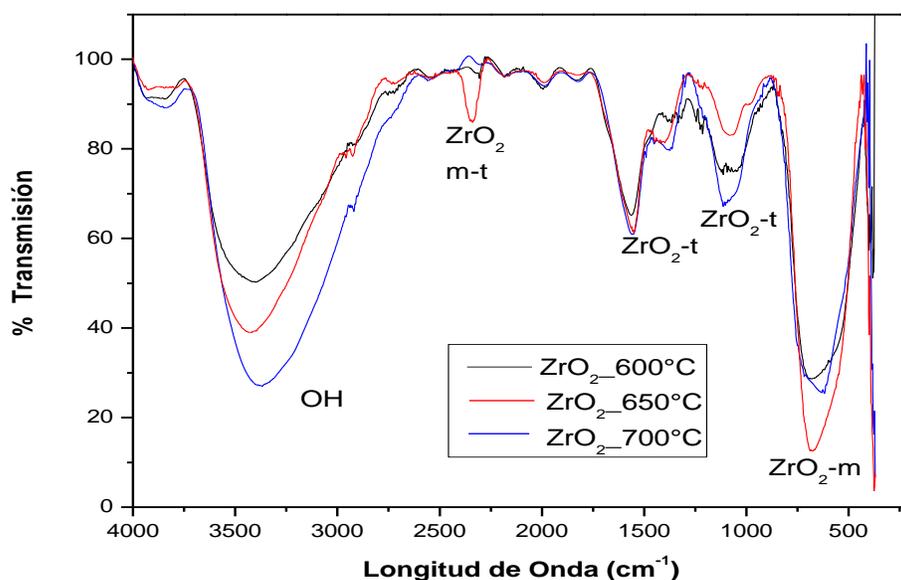


Figura 4.12.- Espectro de IR obtenido en modo de reflectancia especular de los recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$ /acero inoxidable 316L.

Zhitomirsky [69], reporta que obtuvo un recubrimiento de zirconia sobre acero en fase tetragonal y monoclinica, a partir de un baño acuoso de  $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{ZrO}_2$ , obtenido de la hidrólisis total de  $\text{ZrOCl}_2$  a una temperatura de  $600^\circ\text{C}$ .

En un estudio que trata de las transformaciones de fase de la zirconia a partir de  $Zr(OH)_4$ , Meijun et al [70], determinaron mediante espectroscopía de infrarrojo que a partir de  $400^{\circ}C$  se presenta la fase tetragonal de la zirconia.

Por otra parte Srinivasan [71], determinó que para que se presente la cristalización de la zirconia tetragonal a bajas temperaturas a partir de  $Zr(OH)_4$ , es necesario tener un pH ácido fuerte o medio en la solución hidrolizada de  $ZrOCl_2$ . Es preciso señalar que el pH de la solución de  $ZrOCl_2$  de este trabajo doctoral es de 3.5.

Con los resultados anteriores se comprueba que es posible obtener enlaces del tipo zirconia tetragonal, obtenidos a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$  y depositada sobre acero inoxidable 316L y tratada térmicamente a bajas temperaturas y tiempos cortos.

Para conocer el estado de los recubrimientos de  $ZrO_2$ /acero se obtuvieron imágenes de microscopía estereográfica. En la figura 4.13 se observa los recubrimientos obtenidos a  $600^{\circ}$ ,  $650^{\circ}$  y  $700^{\circ} C$  durante 5, 5 y 2 minutos respectivamente, no presentan decoloración en el sustrato y se observan que los recubrimientos son uniformes.

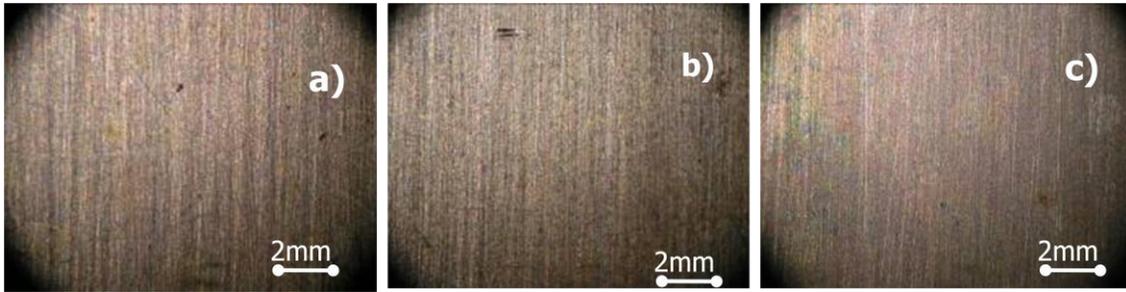


Figura 4.13.- Imágenes de microscopía estereográfica de sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a  $600^\circ C$  por 5 minutos,  $650^\circ C$  por 5 minutos y  $700^\circ C$  por 2 minutos.

Aparentemente en las imágenes del recubrimiento de microscopía estereográfica no se observan cambios evolutivos con respecto a la microestructura de los recubrimientos.

La figura 4.14, muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los recubrimientos de zirconia sin sinterizar y tratados térmicamente. En la imagen del recubrimiento de zirconia sin tratamiento térmico (figura 4.14 a) se observa un recubrimiento compuesto de aglomerados de tamaño uniforme. En la figura 4.14b, muestra la imagen del recubrimiento tratado a  $600^\circ C$  en el que se observan aglomerados de distintos tamaños, por lo que el recubrimiento ya no es uniforme. En el recubrimiento tratado a  $650^\circ C$  por 5 minutos (figura 4.14c), se observan aglomerados continuos de tamaño uniforme y más pequeños en comparación con el recubrimiento sin tratamiento térmico, y en el recubrimiento tratado a  $700^\circ C$  (figura 4.14d). Con respecto al análisis con espectroscopía de energía dispersa en

los recubrimientos se detecta la presencia de Zr, O, Fe, Mo, Ni y Cr, elementos que componen al recubrimiento de zirconia y al sustrato de acero inoxidable 316L.

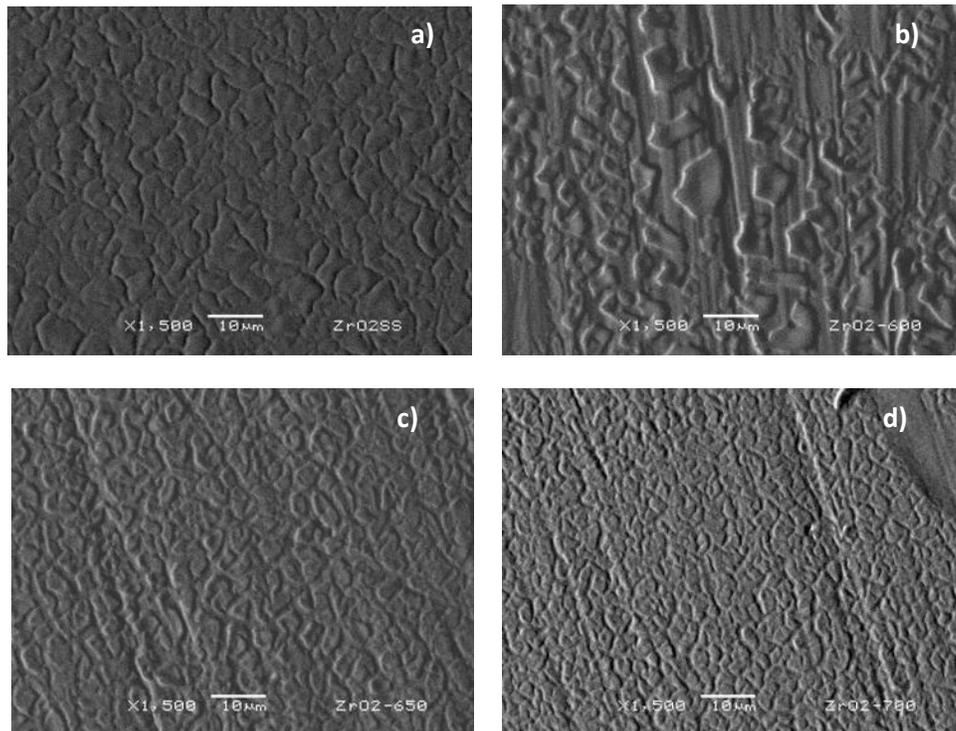


Figura 4.14.- Imágenes del recubrimiento de zirconia, a) sin tratamiento térmico, tratados térmicamente a b) 600° C, c) 650° C y d) 700° C.

Para obtener ésta evolución se obtuvieron imágenes de microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto para obtención de imágenes en un área de 2 x 2  $\mu\text{m}$ . Ésta evolución se muestra en la figura 4.15 de los diferentes recubrimientos obtenidos a 100°C y durante 30 minutos de secado. Los recubrimientos tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente.

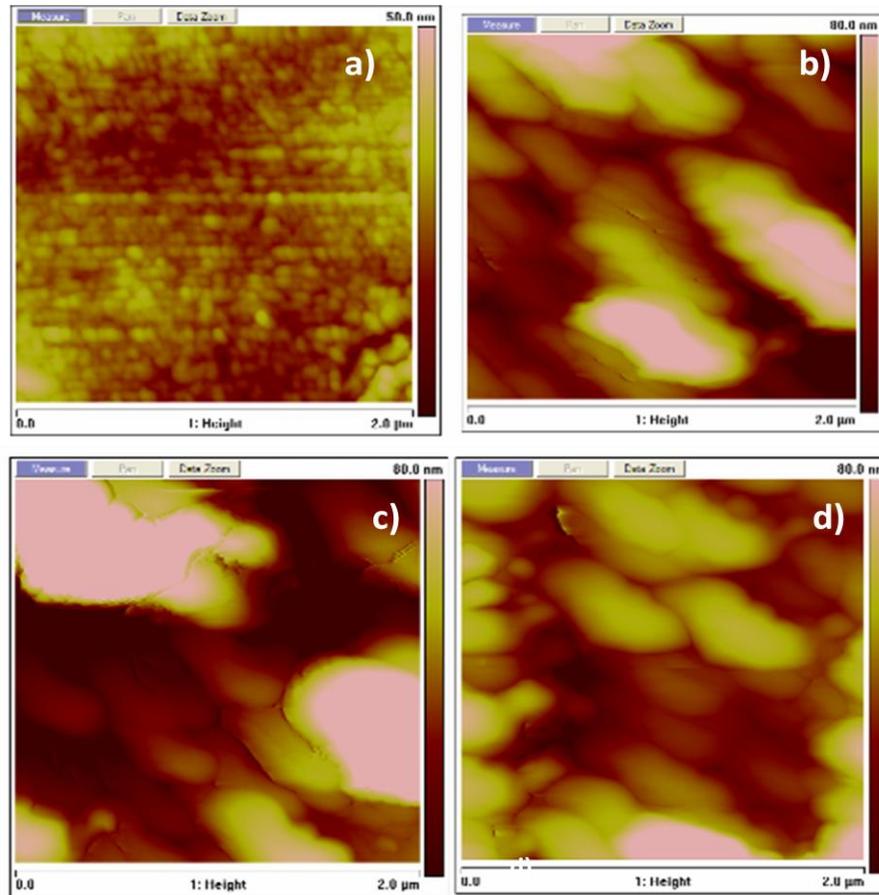


Figura 4.15.- Imágenes de AFM en 2 dimensiones de los recubrimientos de  $ZrO_2$  a: a)  $100^\circ$ , b)  $600^\circ$ , c)  $650^\circ$  y d)  $700^\circ$  C.

En la imagen 4.15a, se observa que el recubrimiento es uniforme y está conformado por una nanoestructura de partículas con un diámetro promedio de 25 - 50 nm. Estos tamaños de partículas los reportan Matsui y Ohgai [72], en la obtención de polvos de  $Zr(OH)_4$  a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$  a 0.05 M. con un  $pH = 3.5$ .

La figura 4.15b, muestra la imagen del recubrimiento tratado térmicamente a 600° C durante 5 minutos en la que la nanoestructura aparentemente ha desaparecido y se observa el crecimiento de aglomerados de aproximadamente 0.5  $\mu\text{m}$ . Esto es debido a la temperatura del tratamiento térmico a la que se lleva cabo la cristalización y evaporación de los  $\text{OH}^-$  de los recubrimientos [72, 73]

En la imagen que corresponde al recubrimiento tratado a 650° C (figura 4.15c) durante 5 minutos, se observa la evolución del recubrimiento al detectarse crecimiento de aglomerados en promedio de 0.5 - 0.8  $\mu\text{m}$ . En la figura 4.15d, corresponde al recubrimiento tratado térmicamente a 700° C y se observa el crecimiento de aglomerados de 70nm – 0.7  $\mu\text{m}$ .

Por lo tanto, en las tres imágenes en 2 dimensiones de los recubrimientos con tratamientos térmicos se observa que la rugosidad de la superficie ha cambiado en comparación con la rugosidad de la superficie del recubrimiento sin tratar térmicamente.

Para observar mejor la formación de aglomerados de nanopartículas se obtuvieron imágenes de AFM de los recubrimientos en un área de 10 x 10  $\mu\text{m}$  (figura 4.16).

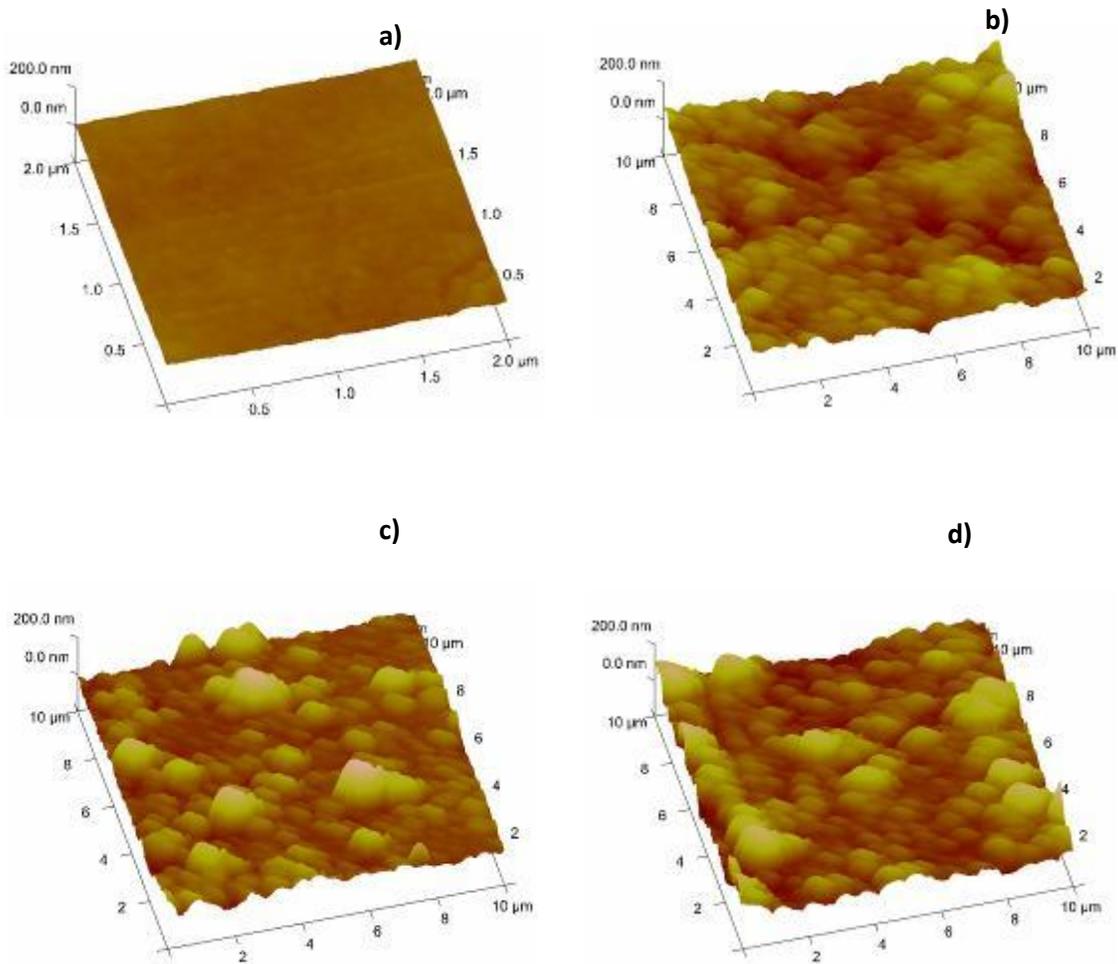


Figura 4.16.- Imágenes de AFM en 3 dimensiones de recubrimientos de  $ZrO_2$  a: a)  $100^\circ$ , b)  $600^\circ$ , c)  $650^\circ$  y d)  $700^\circ$  C.

En la imagen 4.16a se observa el recubrimiento de zirconia sin tratamiento térmico, muy liso y uniforme. En la imagen del recubrimiento de zirconia tratado a  $600^\circ$  C (figura 4.16b), se observa el cambio de rugosidad debido al proceso de sinterización del recubrimiento. En la figura 4.16c se observa el cambio de rugosidad y de formación de aglomerados más grandes en la superficie del recubrimiento de zirconia tratado térmicamente a  $650^\circ$  C, lo que es característico

de la transformación de la zirconia. Esto lo reportan Tsubakino y Hamamoto [74], en su estudio sobre la transformación de la fase tetragonal a monoclinica durante ciclos térmicos, en la que concluyen que esta transformación se presenta en la formación de aglomerados de cerca de 2  $\mu\text{m}$  y a bajas temperaturas, en zirconia que no está totalmente estabilizada. En la imagen del recubrimiento tratado térmicamente a 700° C (figura 4.16d) solo se observa el cambio en la rugosidad.

Como es posible obtener la zirconia tetragonal a bajas temperaturas y tiempos cortos, se aplicó el recubrimiento de hidroxiapatita mediante serigrafía sobre el sistema  $\text{Zr}(\text{OH})_4 + \text{ZrO}_{2(\text{am})}$ /acero inoxidable 316L. Los sistemas que se obtuvieron fueron secados a 200°C durante 10 minutos y posteriormente se trataron térmicamente a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente.

Con respecto a la hidroxiapatita y su uso como biocerámico, se remonta a los grupos indígenas de América Latina y en especial los Aztecas, que tenían conocimientos en ortopedia y restauraban partes óseas, principalmente fracturas de cráneo (dañadas en guerras con otros pueblos y durante la conquista) con conchas de moluscos y huesos de cadáveres (que contienen hidroxiapatita) [75]. Berzalius a mediados del siglo XVIII determinó la composición de los huesos, un siglo después Hausen introduce el concepto de fases cristalinas y mezclas entre los diferentes tipos de fosfatos de calcio a las que nombró apatitas [76].

Para determinar la composición química de los recubrimientos de hidroxiapatita se realizó difracción de rayos X a haz rasante, en la figura 4.17 se observan los picos característicos de la hidroxiapatita. En el mismo difractograma se observan los picos del patrón de difracción de la hidroxiapatita de acuerdo con la ASTM [76].

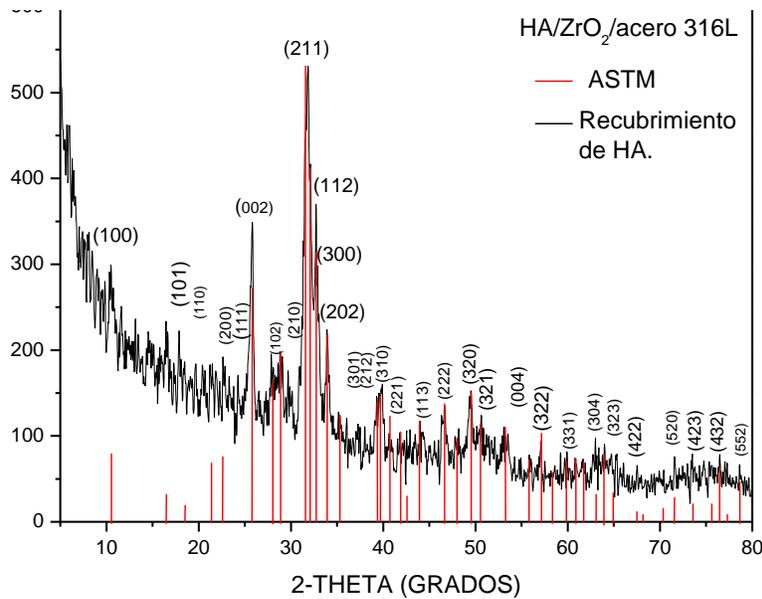


Figura 4.17.- Difractograma obtenido por haz rasante del recubrimiento de hidroxiapatita y el patrón de difracción de hidroxiapatita de la ASTM.

Sin embargo, solo es la superficie, y este resultado es debido a que los recubrimientos de HA son muy gruesos y el haz de rayos X no penetra mas, lo anterior es reportado por Silva et al [77], que al obtener un recubrimiento de HA mediante serigrafía sobre plata y alúmina, el difractograma de rayos X obtenido a haz rasante sólo detecta hidroxiapatita y no se detecta ninguna señal del sustrato.

Por tal razón, fue necesario obtener difractogramas de rayos X mediante la técnica de polvos, obteniéndose los siguientes difractogramas (figura 4.18).

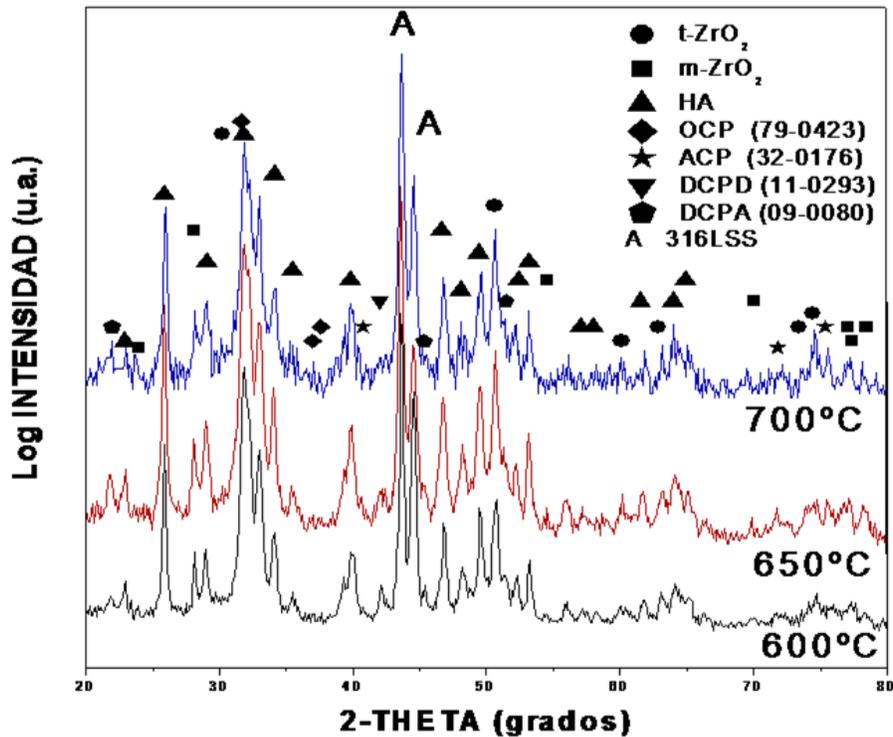


Figura 4.18. Difractogramas de rayos X de los sistemas de HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente.

En la figura 4.18 se muestran los difractogramas de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, obtenidos de tratamientos térmicos de 600, 650 y 700° C con escala logarítmica en la intensidad, para distinguir mejor los picos de la zirconia tetragonal.

En el difractograma del sistema tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos, se observa los picos característicos de HA, m-ZrO<sub>2</sub> (28.17°), acero (43.75° y

44.58°), 2 picos secundarios de t-ZrO<sub>2</sub> (73.46° y 74.53°). Un resultado similar lo reportan Pattnayac y Parida [78], en el que el ion fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) activa la cristalización de la Zirconia en las fases tetragonal y monoclinica después de los 400°C, sin embargo, cuando se tiene una alta concentración de fosfatos a 600°C se retarda la cristalización de la zirconia tetragonal. Cabe señalar que aproximadamente la relación de los espesores de los recubrimientos de HA y ZrO<sub>2</sub> es de 3:1, respectivamente. Además Štefanić et al [79], determinaron que la cromita favorece la cristalización de la Zirconia a 460°C en las fases monoclinica y tetragonal.

En el difractograma del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos se observan los picos característicos de la HA, m-ZrO<sub>2</sub> (24.05°, 28.17°, 54.06°, 77.20°, 77.56° y 78.62°), t-ZrO<sub>2</sub> (30.26°, 50.37°, 60.20°, 73.46°, 74.53°), fosfato octacálcico (OCP) en 31.662°, 37.03°, 37.65°, fosfato de calcio amorfo (ACP) en 40.86°, 71.90°, 75.5°, difosfato de calcio dihidratado (DCPD) en 42.65°, difosfato de calcio anhidratado (DCPA) en 22.03°, 45.40°, 51.53°, lo cuales son productos de la descomposición de la HA. También se observan los picos característicos del acero (.75°, 44.58°). Cabe señalar que el pico de t-ZrO<sub>2</sub>, apenas se observa debido a que los fosfatos enmascaran y además retardan la cristalización de la ZrO<sub>2</sub> [80].

En el difractograma de rayos X del sistema de HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos, aparecen los mismo materiales, pero en el pico en 30.26° de la t-ZrO<sub>2</sub> es apenas perceptible. Esto debido a que la Zirconia no está en polvo para que el pico principal en 30.26°C sea muy intenso. Al aplicar las partículas de Zr(OH)<sub>4</sub>+ZrO<sub>2</sub> amorfas, mediante electroforesis, muy probablemente el campo eléctrico, ocasionó que las partículas se adhirieran con una orientación preferencial y al tratar térmicamente se conservó la misma orientación, dando lugar a una diferencia significativa en las intensidades de los picos de difracción de rayos X, además que muy probablemente que sólo en las interfases de ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable y HA/ZrO<sub>2</sub> sea la aparte que esté cristalizada y la parte intermedia entre las interfases aun continúe amorfa, y por tal razón no se detecte el pico principal de la zirconia.

De acuerdo a los resultados anteriores de difracción de rayos X, la descomposición de la hidroxiapatita en fosfatos de calcio ocurre en la interfase entre zirconia y HA, debido a que el recubrimiento de zirconia no está sinterizado y tiene ZrO<sub>2</sub> amorfa y Zr(OH)<sub>4</sub>, lo que ocasiona que exista un exceso de OH<sup>-</sup> en la interfase.

Al aplicar el recubrimiento, la pasta de hidroxiapatita:propilenglicol, tiene OH<sup>-</sup> en exceso, y al secar el recubrimiento a 200° C, en la interfase comienza la deshidratación de los recubrimientos y la formación de fosfato de calcio amorfo,

fosfato octacálcico y óxido de calcio [81]. Cabe señalar que estos fosfatos se utilizan como cementos óseos y dentales [82]. Por otra parte, durante el secado se forma la fase martensítica de la zirconia.

Posteriormente, durante el tratamiento térmico de los recubrimientos, la zirconia comienza a cristalizar y estabilizarse con el óxido de calcio de la descomposición de la hidroxiapatita, formando una solución sólida en la que el CaO estabiliza la zirconia martensítica en sus fases tetragonal y monoclinica a bajas temperaturas, esto es debido a que el recubrimiento está formado de una estructura de nanopartículas de  $ZrO_2$  amorfa y  $Zr(OH)_4$ , por lo que se facilita la estabilización de la fase tetragonal y monoclinica. Esto se observa en los difractogramas obtenidos al detectarse zirconia monoclinica y tetragonal.

Donzel y Schaller [83], reportan la estabilización de la zirconia con CaO a bajas temperaturas ( $326^\circ - 426^\circ C$ ), por lo que es posible estabilizar las fases monoclinica y tetragonal, pero no completamente por que pueden quedar vacancias, o zirconia martensítica, por lo que el CaO es mejor estabilizante de la zirconia cúbica que se presenta a altas temperaturas ( $1326^\circ C$ ).

Al mismo tiempo durante la sinterización, se lleva a cabo la estabilización del fosfato de calcio amorfo, esto es porque la zirconia estabiliza a este fosfato [81], y

es mediante el ión fosfato donde se lleva a cabo la estabilización de la zirconia. Esto es reportado por Spielbauer et al [80], debido a que en su trabajo obtuvieron polvos de  $Zr(OH)_4$  a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$ . Este polvo fue mezclado con polvos de fosfato de sodio y potasio (que son de estructura amorfa), al sinterizarlos durante 1 hora a  $449.85^\circ C$ , obtuvieron zirconia tetragonal estabilizada y los fosfatos de sodio y potasio también estabilizados. Por lo tanto propusieron un modelo de como se lleva a cabo la estabilización de la zirconia monoclinica y los fosfatos (figura 4.19).

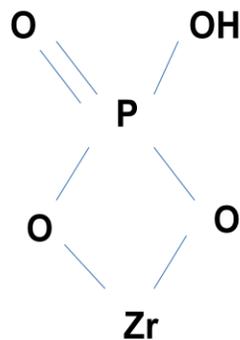


Figura 4.19.- Esquema del modelo de cómo se enlazan la zirconia y el ión fosfato para estabilizarse [79].

Este modelo puede ser aplicado al caso del fosfato de calcio amorfo para que se estabilice a baja temperatura en una estructura cristalina y la zirconia se estabilice en la fase tetragonal. Cabe señalar que el material compuesto  $ZrO_2$ -CAP sirve como cemento óseo, debido a que el tiempo de fraguado en condiciones

fisiológicas es muy corto (1 – 7 días) y es biológicamente estable en el cuerpo humano acelerando la osteointegración [84].

Durante el secado del recubrimiento de hidroxiapatita se descompone y forma otro compuesto, que es el fosfato octacálcico. Brown y et al reportaron esta descomposición, al hidrolizar y secar hidroxiapatita comercial, al obtener fosfato octacálcico. Este polvo fue sometido a inmersión en condiciones fisiológicas en solución Ringer, y al finalizar la prueba lo que se obtuvo fue hidroxiapatita [85]. Por esta razón el anclaje de este compuesto se origina en los  $\text{OH}^-$  del fosfato de calcio estabilizado con  $\text{ZrO}_2$  y los  $\text{H}^+$  del fosfato octacálcico. El anclaje químico permite que los recubrimientos de  $\text{ZrO}_2$  y HA se fijen en la interfase mediante enlaces covalentes.

Por lo que se propone el siguiente modelo para anclar el fosfato octacálcico (figura 4.20), tomando en cuenta que la cromita del acero inoxidable 316L, juega un papel importante en el anclaje químico del recubrimiento de  $\text{ZrO}_2$  al acero inoxidable 316L.

Esto también se detecta en los difractogramas de rayos X de los recubrimientos, la descomposición del fosfato octacálcico durante el tratamiento térmico en CaO,

DCPD y DCPA. Debido a que al enlazarse todos los  $\text{OH}^-$ , se liberan  $\text{H}^+$  desprendidos de la estructura del fosfato octacálcico [86].

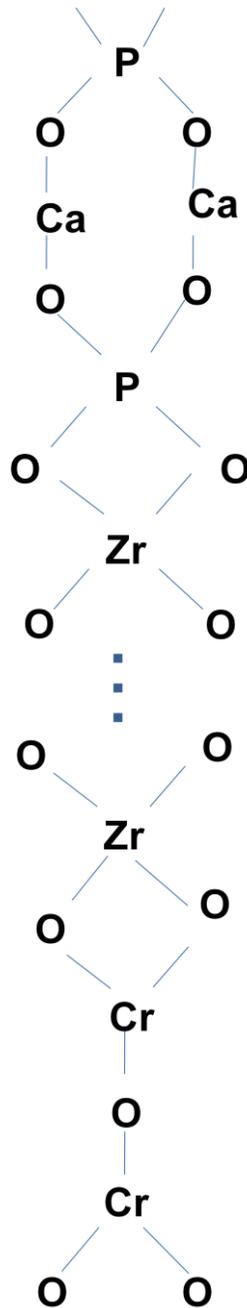


Figura 4.20.- Modelo propuesto para anclaje de los fosfatos de calcio,  $\text{ZrO}_2$  y cromita.

Lo anterior lo reporta Bosteille y López [87], quienes realizaron experimentos, hidrolizando HA hasta obtener OCP, cambiando así de condiciones básicas a ácidas, obteniendo difosfato de calcio dihidratado y finalmente al secar la solución obtuvieron difosfato de calcio anhidratado. Al revertir el proceso obtuvieron HA, OCP y DCPA. Hohl y et al, hidrolizaron HA en condiciones ácidas y obtuvieron directamente DCPA y DCPD, lo que fue más evidente al secar la solución [88].

Para corroborar los resultados obtenidos en los difractogramas, se procedió a realizar análisis térmicos del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, en las condiciones de los tratamiento térmicos.

El análisis térmico del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, la bicapa se depositó sobre “papel inoxidable”, que es utilizado para envolver piezas que serán sometidas a tratamientos térmicos. De esta manera se pueden obtener pedazos pequeños del sistema para analizarlos en el equipo de termogravimetría y que quepan en el crisol.

En los termogramas obtenidos se observó un comportamiento errático, al no detectarse cambios uniformes en los picos exotérmicos y endotérmicos. Por lo que se procedió a la preparación de polvos del sistema HA-ZrO<sub>2</sub> y analizarlos con las mismas condiciones.

Balamurugan et al [89], realizaron recubrimientos de HA reforzada con zirconia sobre acero inoxidable 316L vía sol-gel, con secado a 40° C y con tratamientos térmicos de 600°, 980° C, 1100° C y 1400° C. El análisis térmico se realizó a una velocidad de 10° C/min, desde 20° C hasta 1500° C. El termograma del artículo no se observa errático a pesar de que se realizó sobre el sistema HA-ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L. Sin embargo, los termogramas son muy parecidos a los obtenidos en los polvos que a continuación se describen.

Se prepararon polvos de Zr(OH)<sub>4</sub> + ZrO<sub>2</sub> y se mezclaron con polvos de HA con una relación 1:3, respectivamente. Se analizaron térmicamente a una velocidad de calentamiento de 30° C/min, hasta llegar a 600°, 650° y 700° C donde se cambió de atmósfera de Argón a Oxígeno, y se sostuvo la temperatura hasta que el equipo ya no detectara cambios en el peso de la muestras terminando automáticamente el experimento.

Štefanić, Popović y Music [90], analizaron el comportamiento térmico a bajas temperaturas de Zr(OH)<sub>4</sub>, obtenido de la hidrólisis de ZrOCl<sub>2</sub>, detectaron la presencia de un pico endotérmico a 88°C que corresponde a la evaporación de agua, otro pico endotérmico en 160° C que se atribuye a la formación de zirconia martensítica, en 370° C detectaron un pico endotérmico que es evaporación de agua y un pico exotérmico a 440° C que corresponde a la formación de zirconia

tetragonal y monoclinica y un último pico exotérmico 460° C que corresponde a la formación de zirconia tetragonal.

En el termograma de la muestra tratada a 600°C (figura 4.21), se observan picos endotérmicos en 103.21°C que corresponde a la evaporación de agua, 166.64°C que es característico de la transformación a zirconia martensítica, 432.23°C que corresponde a la formación de zirconia monoclinica y 517.81°C que es característico de la evaporación de agua a altas temperaturas. En el mismo termograma, también se observa un pico exotérmico en 468.47°C que corresponde a la formación de zirconia tetragonal. Y se observa también el punto donde se cambió de gas argón a aire.

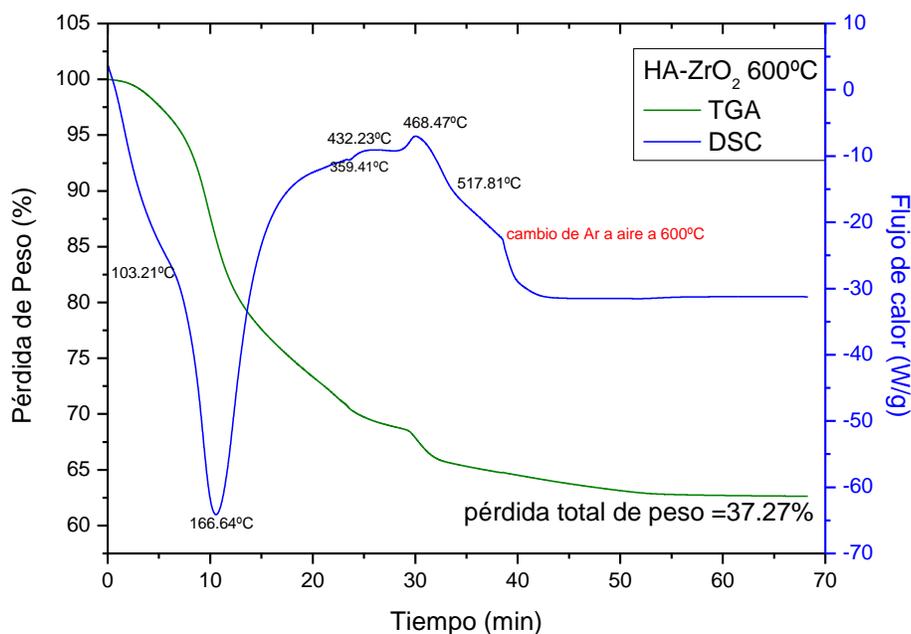


Figura 4.21. Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 600°C.

En el termograma de la muestra tratada a 650° C (figura 4.22), se observan picos endotérmicos en 95.06° C corresponde a evaporación de agua, 161.58° C característica de la formación de zirconia martensítica, 434.45° C correspondiente a la formación de zirconia monoclinica y 515° C evidencia la evaporación de agua a alta temperatura. Los picos exotérmicos en 31.87° C corresponde a la descomposición de la hidroxiapatita en fosfato octacálcico y fosfato de calcio amorfo, en 383.57° C es característico de la cristalización de fosfato de calcio amorfo, y en las temperaturas de 455° C y 476.85° C corresponden a la formación de zirconia tetragonal. Y se observa el cambio de argón a aire en 650° C.

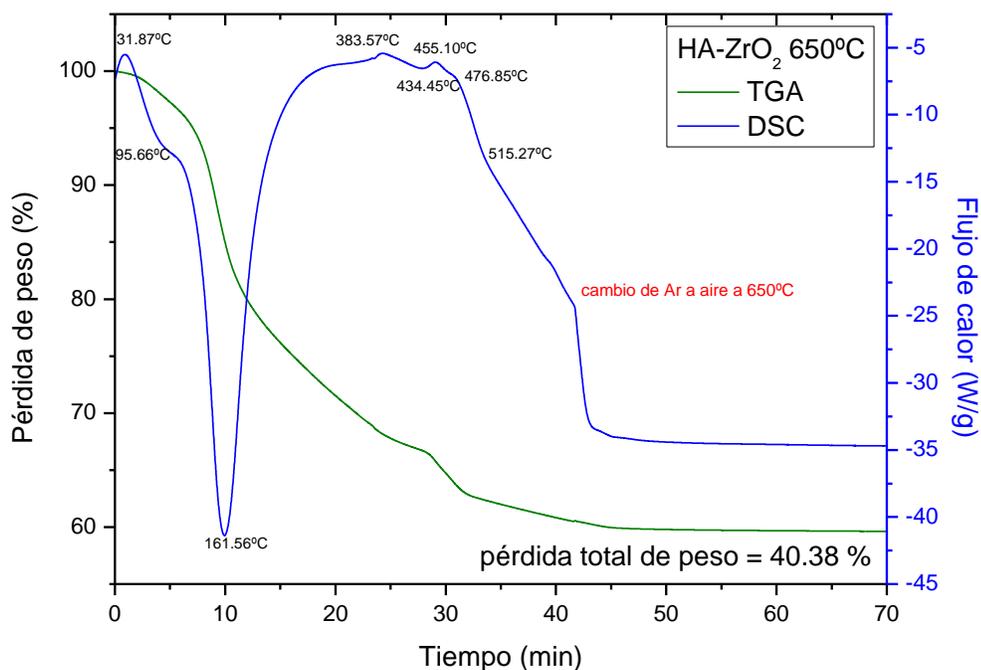


Figura 4.22.- Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 650° C.

En el termograma de la muestra tratada a 700° C (figura 4.23), se observan picos endotérmicos en 95.15° C que corresponde a evaporación de agua, 253.63° C corresponde a la cristalización del fosfato de calcio amorfo, 372° C corresponde a la formación de zirconia tetragonal, 455° C es característico de la formación de zirconia monoclinica y en 515° C corresponde a la perdida de agua a altas temperaturas. Los picos exotérmicos se localizan en 41.69° C corresponde a la descomposición de la hidroxiapatita en OCP, 305.83° C corresponde a la formación de DCPD y DCPA y en 460° C es característico de la formación de zirconia tetragonal.

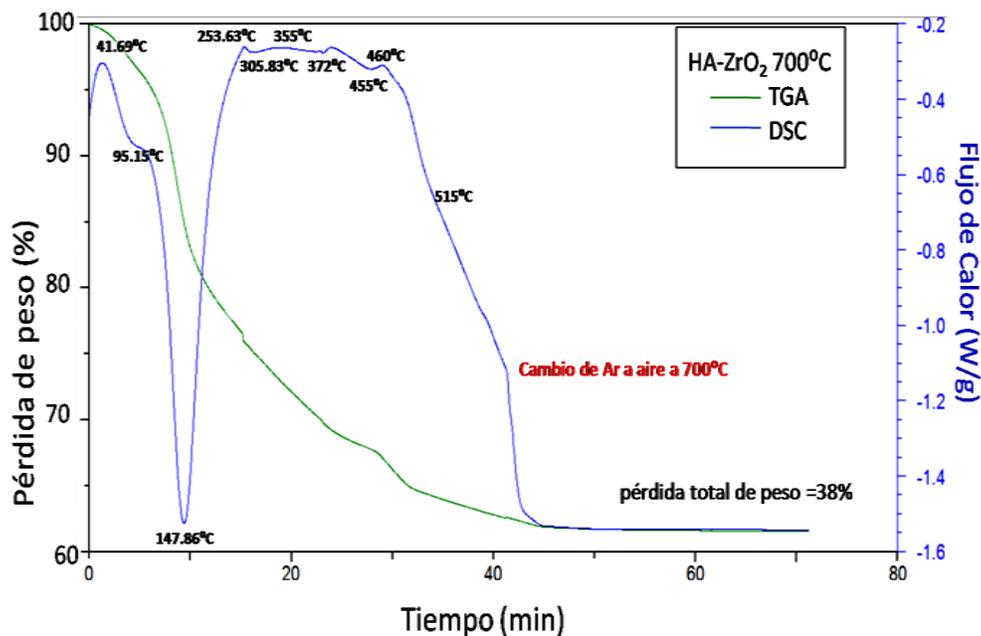


Figura 4.23.- Termograma de la muestra de HA-ZrO<sub>2</sub> en polvo analizada a 700°C.

Por otra parte Guo et al [91], analizaron térmicamente hidróxidos de zirconio a pH bajos (pH= 3 – 6), cabe señalar que el pH de la solución de nuestro trabajo es de 3.5. Los polvos fueron obtenidos a partir de  $ZrOCl_2$ , y en los termogramas observaron picos exotérmicos en 350°, 456° C que corresponden a la cristalización de la zirconia.

Brown, Eidelman y Tomazic [85], realizaron el análisis térmico de de la HA y del OCP, en el que determinaron que son iguales y que no existen diferencias entre ellos. Markovic, Fowler y Tung [92], al caracterizar la HA como un material de referencia, encontraron las temperaturas a las que se descompone la hidroxiapatita (a 30° C con atmósfera inerte y exceso de agua), por lo que se descompone exotérmicamente. En 100° C existe evaporación de agua y en 360° C se presenta la formación de fosfatos de calcio.

En otro trabajo Joshi [93], reporta que a 294° C se obtiene DCPA derivado de la deshidratación del DCPD. Kunta et al [94], observaron que para detener la descomposición de fosfatos en otros fosfatos, era necesario generar un ambiente básico, por lo que las reacciones de descomposición las detuvieron con hidróxidos.

En este caso al cambiar de argón a aire durante el análisis térmico, las reacciones se detienen provocando una oxidación que da lugar a un ambiente básico, y posteriormente el proceso termina al no detectarse cambios de peso y reacciones subsecuentes al cambio de gas.

En la figura 4.25, se presentan los difractogramas de los polvos obtenidos después de los análisis térmicos y en las mezclas se detectan todos los fosfatos anteriores provenientes de la descomposición de la HA, la m-ZrO<sub>2</sub>, y el pico principal de la t-ZrO<sub>2</sub>.

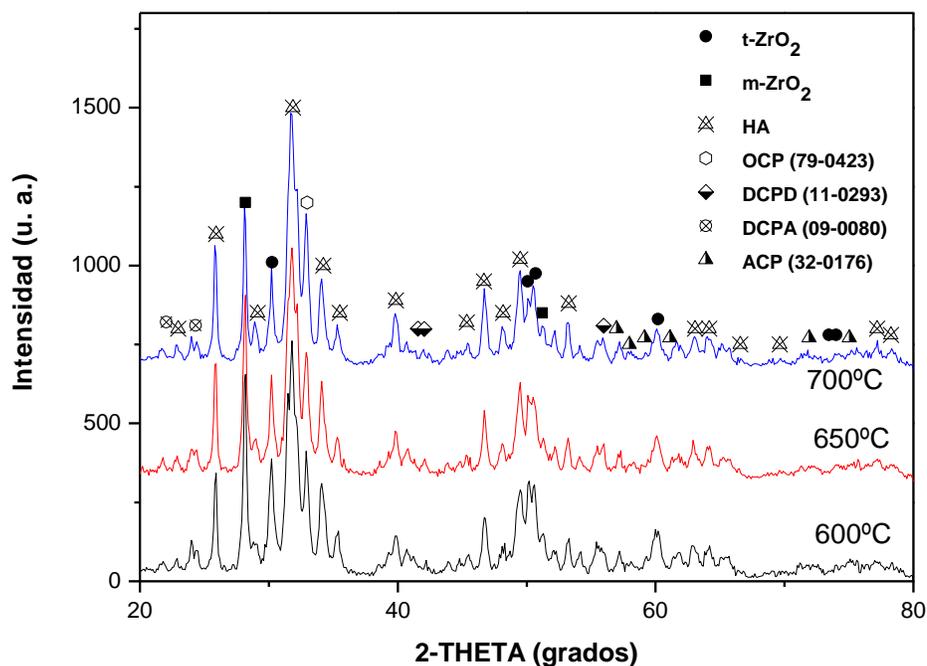


Figura 4.24.- Difractogramas de rayos X de los polvos de HA-ZrO<sub>2</sub> obtenidos después de los análisis térmicos.

La aparición del pico principal de zirconia es debida a que en estos sistemas no se tiene la presencia del acero inoxidable que también enmascara la zirconia, debido a que el recubrimiento de zirconia es delgado.

Además se realizaron tres experimentos mas de análisis térmico de polvos de  $ZrO_2 + Zr(OH)_4$ , HA, HA- $ZrO_2$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ} C/min$ , desde temperatura ambiente hasta  $1200^{\circ} C$  en atmosfera de nitrógeno. Con el fin de conocer el comportamiento térmico a baja velocidad de calentamiento y alta temperatura y corroborar los resultados obtenidos a alta velocidad de calentamiento y baja temperatura.

La figura 4.25 muestra el termograma del sistema  $ZrO_2 + Zr(OH)_4$ , en el que se observa la formación de zirconia martensítica en  $147^{\circ} C$  (pico endotérmico), zirconia monoclinica en  $455^{\circ} C$  (pico endotérmico) y zirconia tetragonal en  $460^{\circ}C$  (pico exotérmico), por lo que se deduce que si es posible la obtención de zirconia tetragonal a bajas temperaturas a partir del oxiclورو de zirconio.

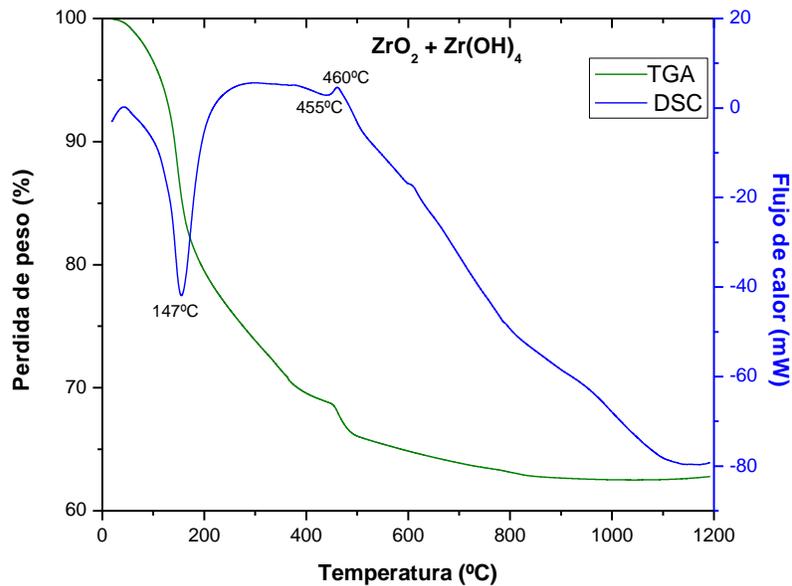


Figura 4.25. Termograma del sistema  $ZrO_2 + Zr(OH)_4$  en polvo a  $1200^\circ C$ .

Este mismo comportamiento reportan Matsui y Ohgai [95], en un trabajo dividido en tres partes, en el que estudiaron el proceso, químico, físico y térmico de la obtención de zirconia tetragonal a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$ . En su análisis térmico determinaron que se obtiene zirconia tetragonal a  $460^\circ C$ .

En la figura 4.26, se muestra el termograma de la HA y se observa la pérdida de agua en  $100^\circ C$  (pico endotérmico) y su descomposición en OCP en  $200^\circ C$  (curva exotérmica) y pérdida de peso hasta llegar a  $1100^\circ C$  que corresponde a la formación de fosfato tricálcico  $\beta$  (curva endotérmica), que solo se obtiene a altas temperaturas. Este comportamiento se debe a que no hay ningún otro compuesto

o atmosfera que descomponga el OCP y como el pH de la atmósfera tampoco varía, no se observan cambios significativos o transformaciones. Esto lo reporta Evis [96], al analizar HA en atmosferas inertes sin observar otros cambios.

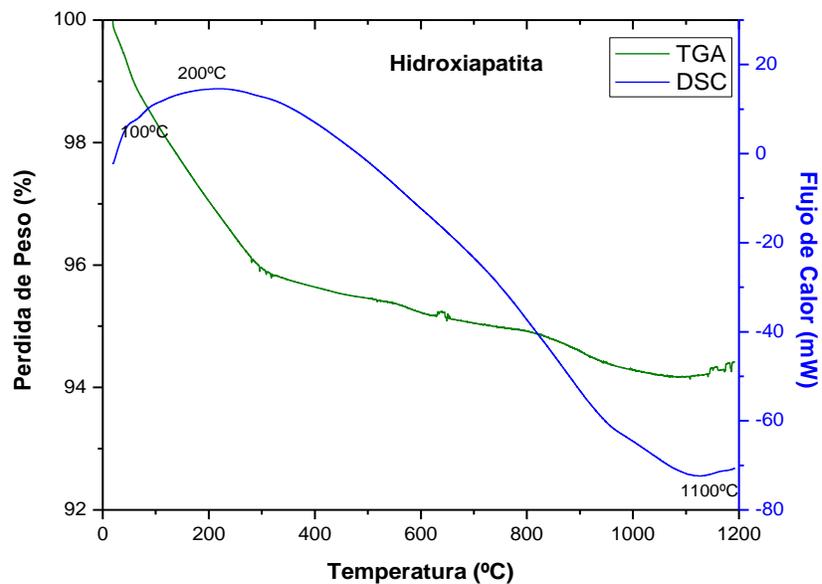


Figura 4.26. Termograma de polvo HA a 1200°C.

En el termograma de la muestra HA-ZrO<sub>2</sub> (figura 4.97), se observa la formación de zirconia martensítica (147° C, pico endotérmico), monoclinica en 455°C (pico endotérmico) y zirconia tetragonal en 460° C (pico exotérmico). Así como la descomposición de la HA en OCP en 48° C (pico exotérmico), formación y cristalización del fosfato amorfo de calcio en 360° C y 380° C respectivamente (pico endotérmico y exotérmico respectivamente), esto es debido a que existe una atmosfera inerte por lo que el desprendimiento de hidrógeno del Zr(OH)<sub>4</sub> y de la HA generan una atmosfera ácida que favorece la cristalización de la zirconia y la

descomposición de otros fosfatos de la HA [97]. El punto donde se equilibran estas reacciones es cerca de 1100° C, aproximadamente, donde aparece una curva endotérmica que corresponde a la formación de fosfato tricálcico  $\beta$ .

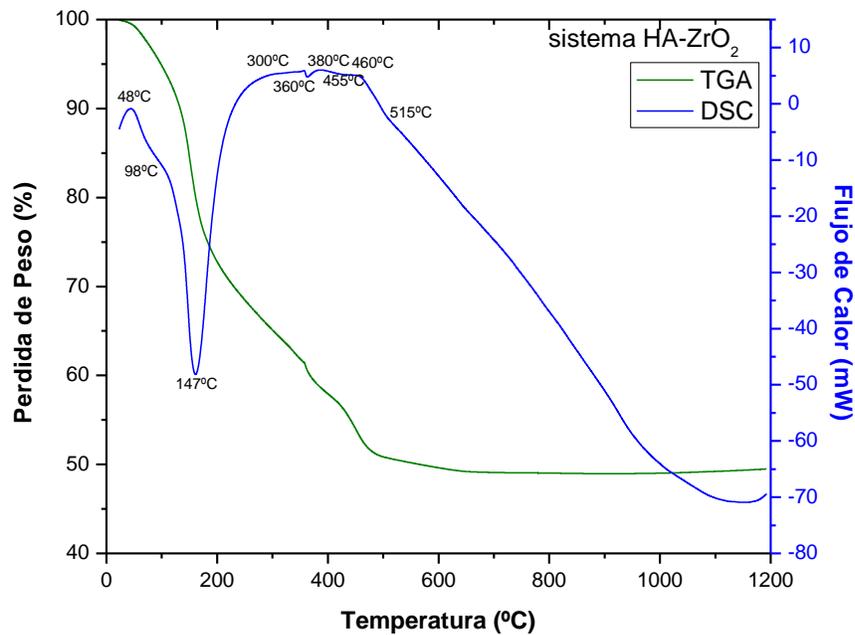


Figura 4.27. Termograma de polvos de HA-ZrO<sub>2</sub>.

Cabe señalar que este comportamiento es muy parecido a los termogramas graficados Vs. tiempo. Esto significa que las mismas transformaciones suceden de forma rápida y con atmósfera de aire que cuando se realizan a baja velocidad de calentamiento. Las temperaturas de transformación son las mismas, por lo que se concluye que si es posible realizar tratamientos térmicos rápidos, asegurando la no degradación de acero.

Posteriormente, se realizaron mediciones en difracción de rayos X de los polvos obtenidos. En la figura 4.28, se muestran los difractogramas de los polvos de

$Zr(OH)_4 + ZrO_2$ , HA y  $HA-Zr(OH)_4 + ZrO_2$ , se observan que el difractograma del polvo de  $Zr(OH)_4 + ZrO_2$  después de ser tratado térmicamente a  $1200^\circ C$  se detectó la formación en su mayoría de zirconia monoclinica y también se detectan los picos principal y secundario de la zirconia tetragonal ( $30.26$  y  $50.37^\circ$ ). En el difractograma del polvo de HA tratado térmicamente a  $1200^\circ C$ , se observa que la HA se descompuso térmicamente en otros fosfatos (OCP, DCPD, DCPA), se muestra también que hubo formación de fosfato tricálcico  $\beta$ , que es un fosfato que se forma de la descomposición de la HA después de  $1000^\circ C$ , además de conservar algo de HA. En el difractograma de los polvos de  $HA-ZrO_2$  tratados térmicamente a  $1200^\circ C$ , se observa la presencia de formación de  $ZrO_2$  monoclinica y tetragonal ( $28.177$  y  $30.26^\circ$ , respectivamente), así mismo los fosfatos derivados de la descomposición de la HA a bajas y altas temperaturas.

Por lo tanto es posible la formación de fosfatos de calcio y la estabilización de la zirconia a bajas temperaturas, como lo demuestran los difractogramas y los análisis térmicos a alta y baja velocidad de calentamiento.

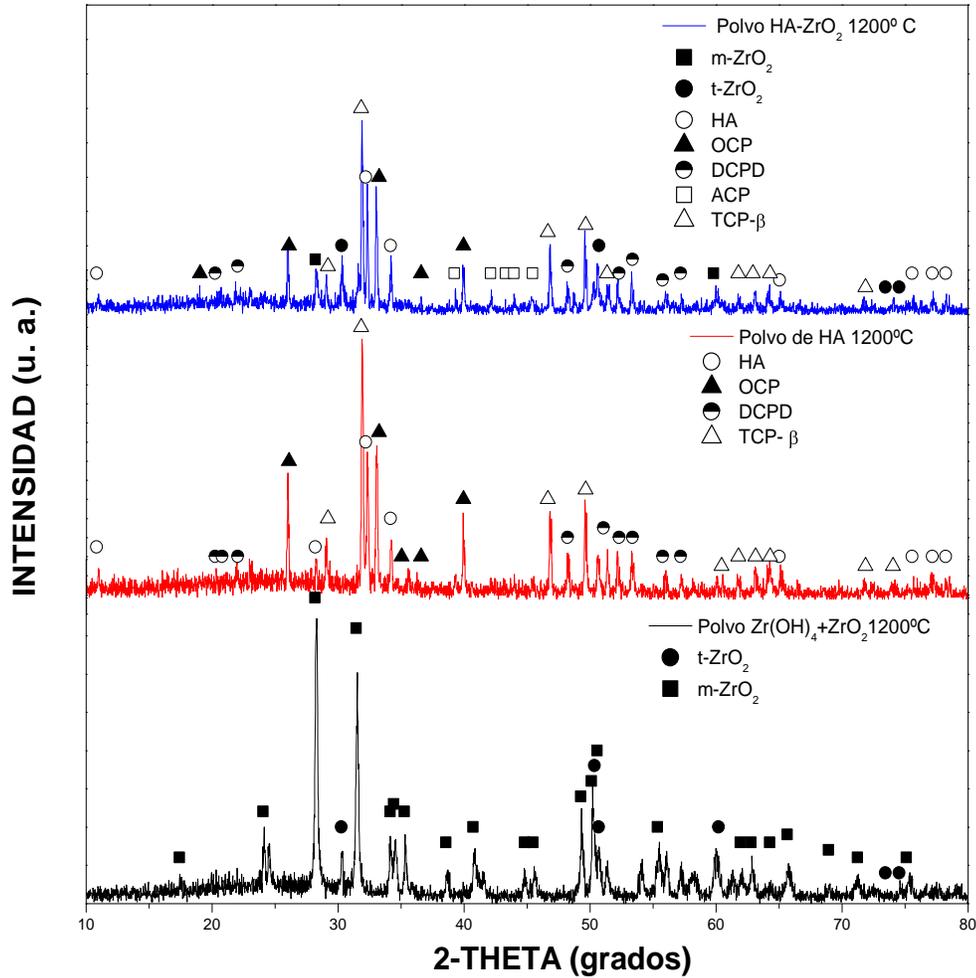


Figura 4.28.- Difractogramas de rayos X de los polvos de  $Zr(OH)_4 + ZrO_2$ , HA y  $HA-Zr(OH)_4 + ZrO_2$  obtenidos después de los análisis térmicos.

En las imágenes de los recubrimientos de hidroxiapatita seco a  $200^\circ C$  durante 10 minutos y tratados térmicamente a  $600$ ,  $650$ ,  $700^\circ C$  durante 5, 5 y 2 minutos respectivamente (figura 4.29 a, b, c y d), obtenidas en un microscopio electrónico de barrido con electrones secundarios a abajo vacío. Se observa una superficie porosa y rugosa.

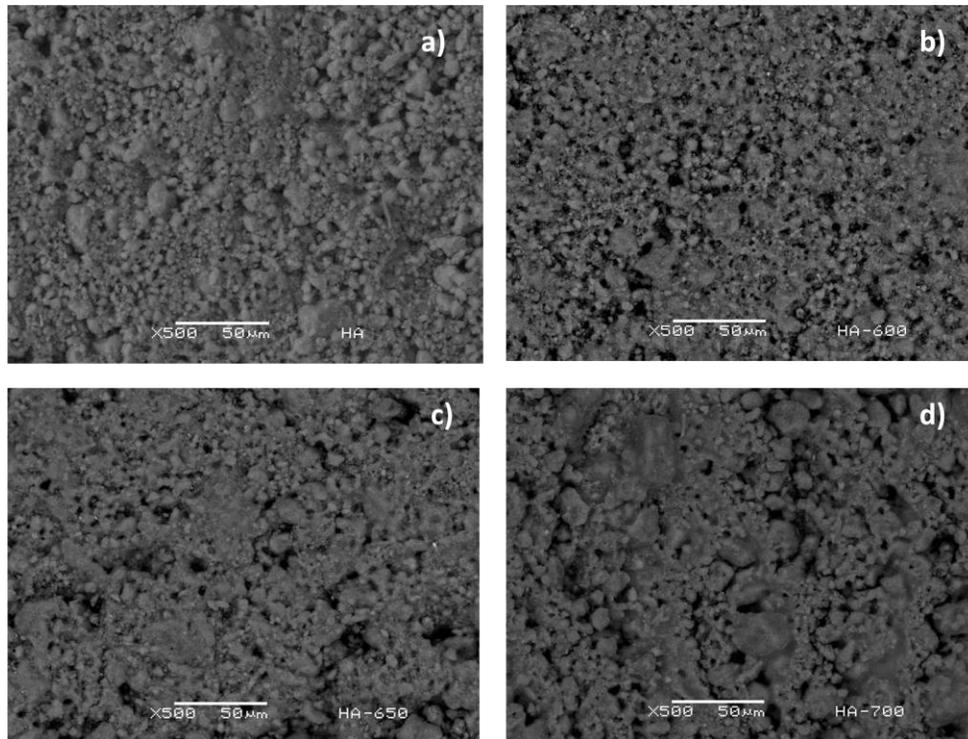


Figura 4.29.- Imágenes de microscopía electrónica de barrido del recubrimiento de hidroxiapatita seco a 200°C y tratado térmicamente a: a) 600°, b) 650, c) 700.

La porosidad del recubrimiento es debida al tipo de dispersante, tal como lo reportan L. A. Cyster et al [198]. Debido a que la porosidad es una parte muy importante de la regeneración de tejido óseo y para prevención de necrosis e infecciones bacterianas. Para el caso de dispersiones acuosas detectaron poros de 391- 38  $\mu\text{m}$  y de 495 – 10  $\mu\text{m}$  para dispersiones alcohólicas.

En el recubrimiento de HA, obtenido de una pasta de relación Hidroxiapatita: propilenglicol de 7:3, se obtienen poros de aproximadamente 25 – 10  $\mu\text{m}$ , esto se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

En las imágenes de microscopia confocal de la figura 4.30, se observan las superficies de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C respectivamente. En la imagen de la figura 4.30a corresponde al sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos y se observa que en la superficie algunos poros y también se observan surcos que posiblemente fueron originados durante la depositación de recubrimiento de HA mediante serigrafía. En la imagen 4.30b, se observa la superficie del recubrimiento de HA rugosa, porosa y solo un área con surcos que apenas son perceptibles. En la figura 4.30c, se observa la superficie del recubrimiento de HA, rugoso, sin poros, sin surcos y con dos grietas que probablemente se generaron durante la salida de la muestra del horno. Cabe señalar que también mediante el microscopio confocal se midió la rugosidad de los recubrimientos de HA obteniéndose los siguientes valores: 8µm, 13 µm y 24 µm respectivamente.

Debido a que no fue posible obtener imágenes de AFM de las superficies de todos los sistemas por la alta rugosidad. Las imágenes obtenidas en el microscopio confocal son de gran utilidad para determinar la rugosidad y conocer la superficie de los sistemas, las cuales indican que el sistema tratado a 650°C, presenta formación de poros, lo cual es benéfico para una buena osteointegración en el cuerpo humano.

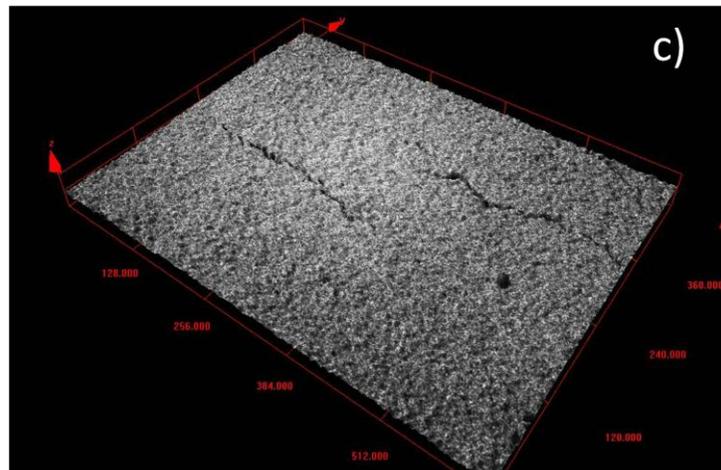
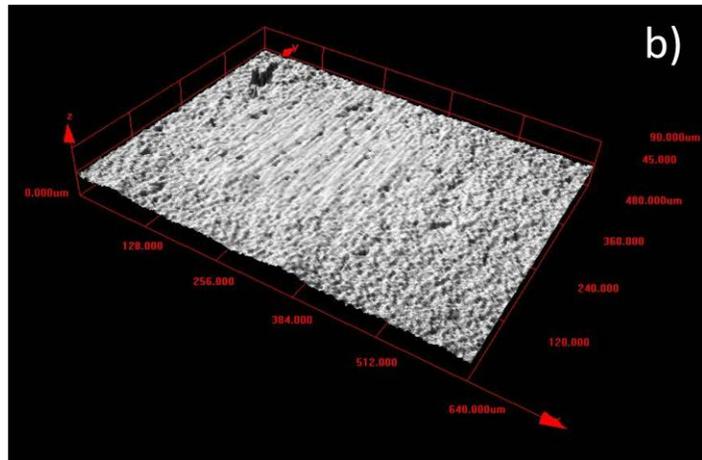
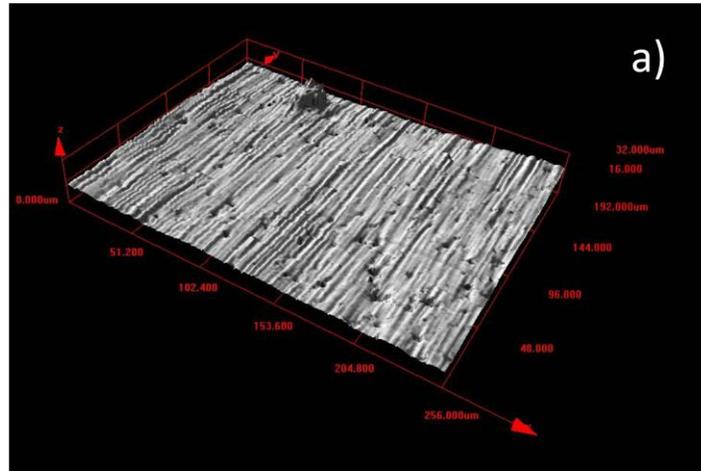


Figura 4.30.- Imágenes de microscopia confocal de la superficie de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a: a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C.

Con respecto a las interfases del sistema HA/  $ZrO_2$  / acero inoxidable 316L, en la figura 4.31 se observan perfectamente las interfases de los recubrimientos de hidroxiapatita y zirconia, así como del acero inoxidable. En el análisis químico cualitativo mediante EDS de la muestra transversal se comprueba la presencia de los materiales que componen el sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L (figura 4.32).

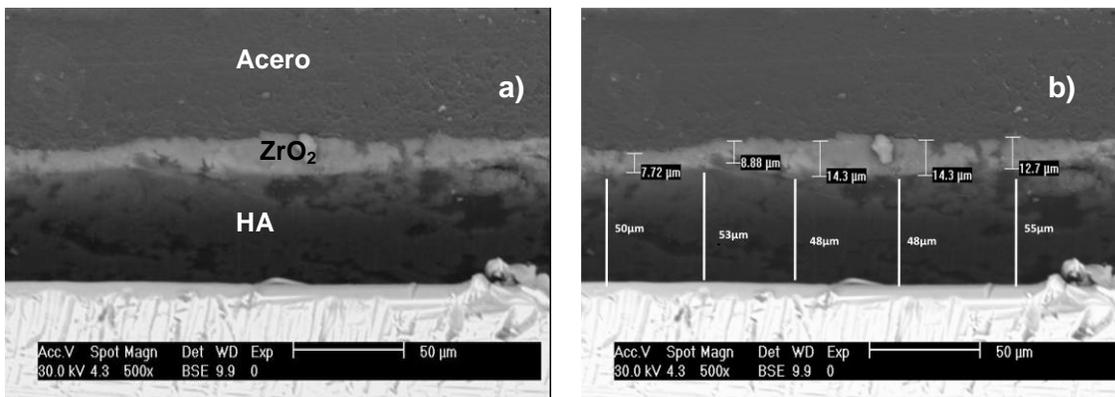


Figura 4.31.- Imágenes del microscopía electrónica de barrido del sistema HA/  $ZrO_2$  /acero inoxidable 316L.

La interfase que se observa entre el acero y el recubrimiento de zirconia (11  $\mu m$  en promedio) es abrupta, así mismo hay una interfase abrupta entre los recubrimientos de hidroxiapatita y zirconia, en la cual se observa que el recubrimiento es muy grueso y poroso (52  $\mu m$ ).

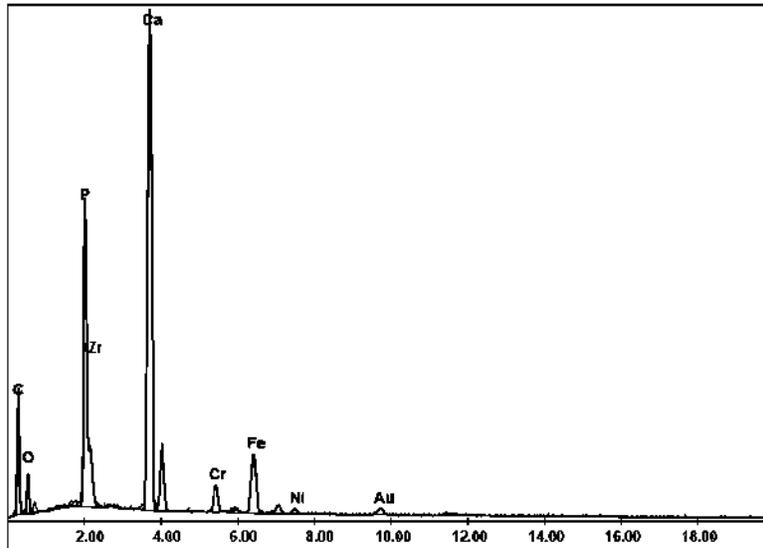


Figura 4.32.- Análisis químico de EDS de sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

El recubrimiento de zirconia como se mencionó anteriormente, no está sinterizado, esto con el fin de dejar una superficie químicamente reactiva, aparte de una superficie con cierta rugosidad para crear una interfase mecánica.

Una superficie químicamente reactiva se presenta cuando la superficie contiene iones o grupos funcionales que van a reaccionar con el material que se va depositar, de esta manera se crea una interfase en la que los dos materiales se anclan químicamente [6].

El estudio de interfases es de suma importancia debido a que en materiales recubiertos con hidroxiapatita se tiene una superficie químicamente reactiva que va a estar en contacto con los fluidos fisiológicos, tejido músculo-esquelético y material orgánico como el colágeno, reaccionando todo al mismo tiempo para llevar a cabo la osteointegración de la prótesis [99].

Como se demostró anteriormente, el recubrimiento de hidroxiapatita es un anclaje mecánico, debido a la rugosidad del acero recubierto con zirconia. Al mismo tiempo también se genera un anclaje químico por los iones  $\text{OH}^-$  existentes en la superficie del recubrimiento de zirconia con los iones  $\text{OH}^-$  del recubrimiento de hidroxiapatita (figura 4.33).

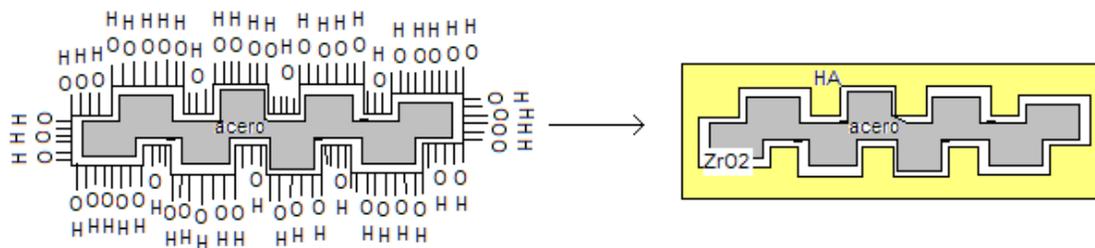


Figura 4.33.- Interfases y mecanismos de anclaje para obtener el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

El análisis de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>, se realizó en los sistemas tratados a 600° C durante 5 minutos, 650° C durante 5 minutos y 700° C durante 2 minutos.

Para exponer la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>, se raspó el recubrimiento de hidroxiapatita con una espátula de acero y así dejar expuesta la interfase. En la figura 4.34 muestra imágenes de microscopía estereográfica de las interfases.

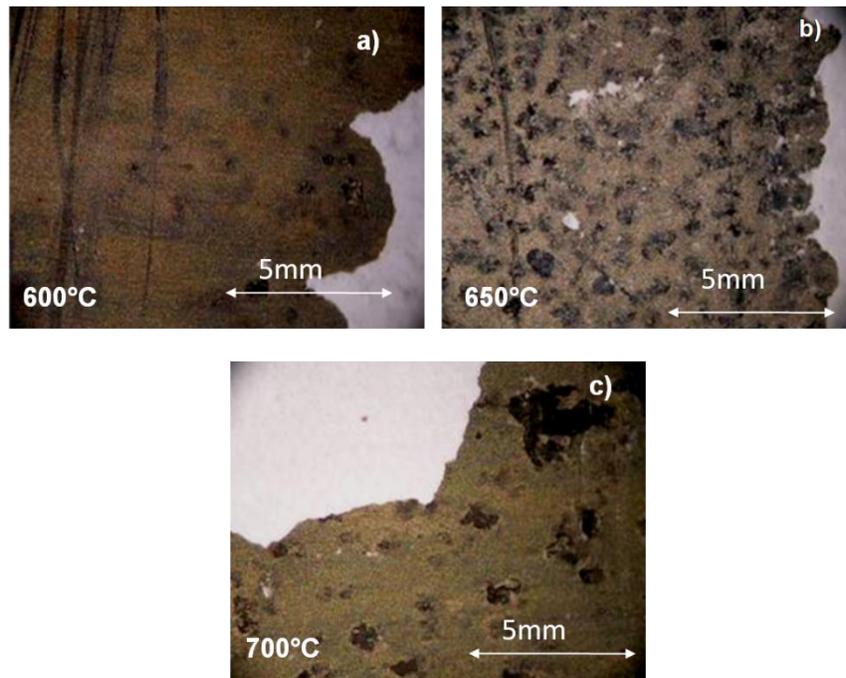


Figura 4.34.- Interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub> tratadas térmicamente a: a) 600°C, b) 650°C y c) 700°C.

La imagen 4.34a muestra la interfase del sistema tratado a 600°C durante 5 minutos y se observa una ligera capa uniforme blanquecina. En la imagen 4.34b se muestra la interfase del sistema tratado a 650° C durante 5 minutos y se observa una estructura porosa blanca, con tamaño de poro uniforme entre 500µm – 1mm, los cuales tienen un tamaño para generar la osteointegración de la prótesis con el hueso [100]. En la figura 4.34c se muestra la interfase del sistema

tratado a 700° C durante 2 minutos y se observa una capa uniforme con la formación de algunos poros.

Respecto a la porosidad que presentan las interfases de HA/ZrO<sub>2</sub>, Kwon y et al [101], reportan que cuando la hidroxiapatita se descompone térmicamente en otros fosfatos el tamaño de poro varía y dependiendo de la temperatura y del tiempo de permanencia en el tratamiento térmico será la forma y cantidad de macro y microporos.

Por otra parte Annaz [102] realizó experimentos con piezas de hidroxiapatita con fosfatos de calcio de diferentes porosidades, bajo condiciones fisiológicas, y en contacto con osteoblastos. Por lo que detectó que en las probetas de hidroxiapatita que contenían mayor cantidad de macroporos (100µm de diámetro) los osteoblastos estaban adheridos y en los microporos (10-25 µm de diámetro) se detectaron formación de células nuevas. Sin embargo, en las probetas que contenían fosfatos de calcio e hidroxiapatita, no solo había osteoblastos y nuevas células sino también formación de Hidroxiapatita.

Por lo tanto, para conocer la composición de las interfases de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente, se obtuvieron espectros de infrarrojo, los cuales se muestran en la figura 4.35.

La presencia del fosfato octacálcico ( $1020$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$ ), fosfato amorfo de calcio ( $1410\text{ cm}^{-1}$ ), difosfato de calcio anhidratado ( $2340\text{ cm}^{-1}$ ) y del difosfato de calcio dihidratado ( $560\text{ cm}^{-1}$ ) son debidos a la descomposición a bajas temperaturas de la hidroxiapatita en ambientes acuosos con diferentes pH [13]. En este caso al aplicar el recubrimiento de hidroxiapatita, el recubrimiento de zirconia aun no esta sinterizado, por lo que al sinterizar los dos recubrimientos al mismo tiempo en la interfase se generan reacciones de cristalización de la zirconia y descomposición de la hidroxiapatita, debido a la evaporación de agua durante la cristalización de la zirconia.

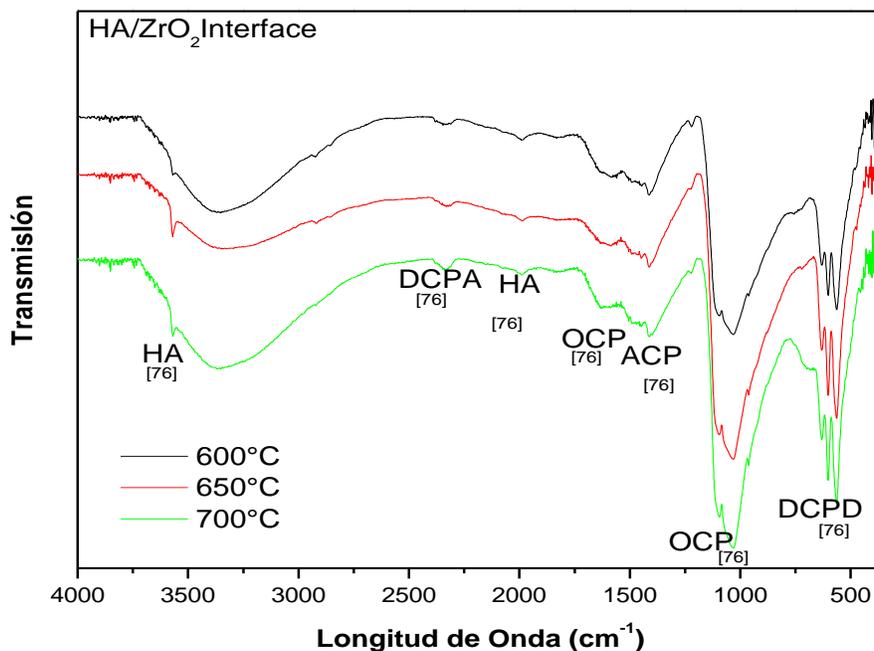
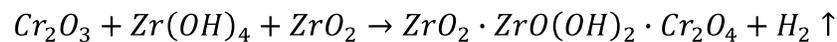


Figura 4.35.- Espectros de infrarrojo de las interfases de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub> tratados térmicamente a) 600°, b) 650°, c) 700° C.

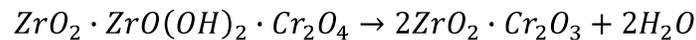
Por los resultados anteriores se puede concluir que las reacciones de estabilización de la zirconia y descomposición de la hidroxiapatita se originan en las interfases de  $ZrO_2/Cr_2O_3$  y  $HA/ZrO_2$ , por lo que las posibles reacciones en las interfases que rigen este sistema se proponen como:

1. Reacción en la interfase  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L

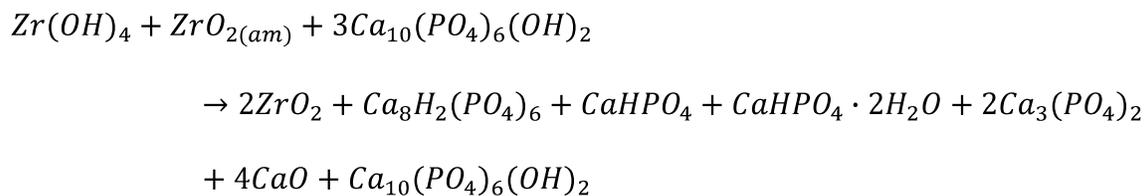
*después del proceso de electroforesis*



*Durante sinterización*



Reacción en la interfase  $HA/ZrO_2$



Lo que indica que el carácter de material bioreactivo no se pierde en la interfase, por que el fosfato octacálcico o capa apatítica, el fosfato de calcio amorfo, difosfato de calcio y fosfato de calcio anhidratado en ambientes fisiológicos tienden a formar hidroxiapatita [103]. Por lo que se hizo necesario realizar pruebas de corrosión a todos los sistemas para determinar su resistencia al ataque fisiológico.

#### 4.2. Corrosión Fisiológica.

La degradación de los biomateriales es más complicada que la degradación de materiales industriales o cotidianos. Esto se debe a que el ambiente fisiológico no solo se relaciona con la degradación superficial si no con el desgaste del biomaterial. Los iones y partículas desprendidos circulan por el torrente sanguíneo interaccionando con células, órganos y procesos vitales, provocando la mutación y aniquilación de anticuerpos [6]. Por lo anterior, los biomateriales deben ser diseñados para uso exclusivo en ambiente fisiológico, sin grados de libertad o tolerancias.

En la figura 4.36, se muestra la gráfica de polarización cíclica del acero inoxidable 316L, se detecta claramente el potencial de activación en  $-440$  mV (característico de los aceros inoxidables austeníticos). La región pasiva o región de protección termina en  $+286$  mV, es aquí donde se rompe la capa protectora o pasiva de cromita que tiene el acero inoxidable. Posteriormente, se observa la nucleación de picaduras hasta completar un *loop* o bucle a la derecha ( $+1.298$  V), el cual es característico de la propagación de picaduras, produciéndose una histéresis positiva, que indica que el daño por picaduras es irreversible. El ciclo termina con el potencial de repasivación por arriba del potencial de inicio ( $-433$  mV), lo que significa la repasivación del acero inoxidable 316L. En la misma figura, se muestra la gráfica de extrapolación Tafel, en la que se determinó que el acero inoxidable 316L tiene una velocidad de corrosión de  $0.098$  mm/año.

En la figura 4.37, se muestra la imagen de microscopía estereográfica a 20 magnificaciones del acero inoxidable después de realizar la prueba de polarización cíclica. En la imagen se observan las picaduras provocadas por el medio fisiológico. Lo que indica que los recubrimientos de zirconia e hidroxiapatita deben de mejorar esta velocidad de corrosión.

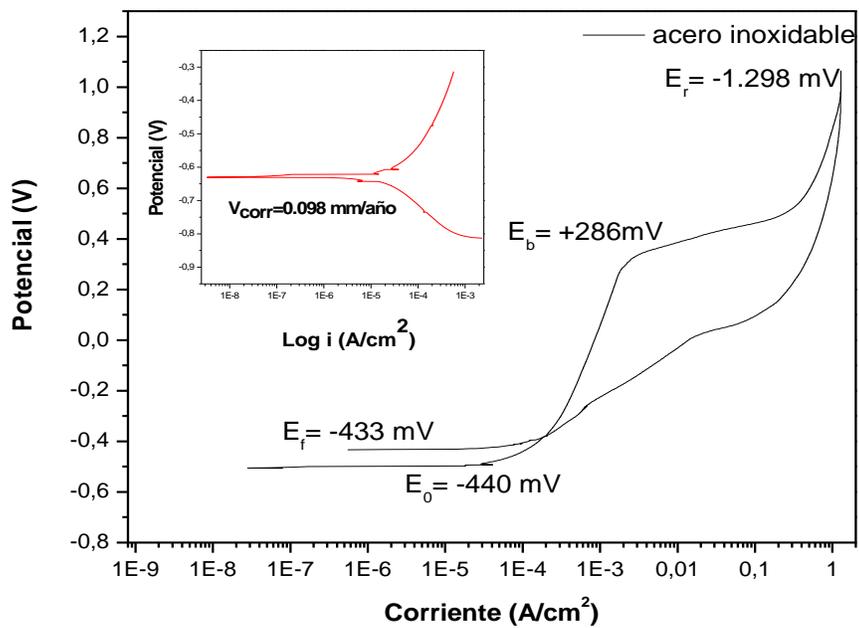


Figura 4.36.- Graficas de polarización cíclica y extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L en condiciones fisiológicas.

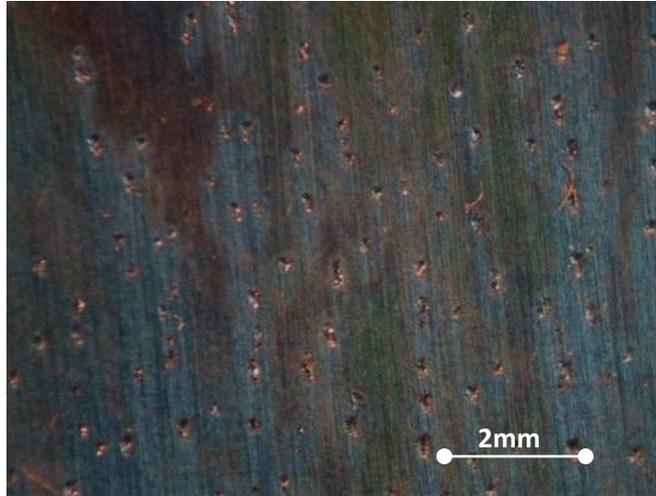


Figura 4.37.- Imagen de microscopía estereográfica del acero inoxidable 316L después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Marcel Pourbaix [104], en 1984, describió los comportamientos de biometales, entre estos el acero inoxidable 316L en la prueba de polarización cíclica en solución Ringer y 27°C, concluye que en el acero inoxidable se producen picaduras irreversibles.

Shih et al [105], realizaron experimentos de polarización cíclica con acero inoxidable 316L sin recubrir, en solución Ringer a 37°C, obteniendo el potencial de rompimiento de la zona pasiva en +320 mV, así como nucleación y propagación de picaduras.

Con respecto a la microestructura y velocidad de corrosión Shie, Dengand y Lin [106], determinaron que el acero inoxidable 316L tiene una zona de pasivación grande, por lo que su velocidad de corrosión no es muy alta, y en cuanto se rompe la zona de pasivación se generan picaduras no solo en la superficie, sino por debajo de esta, dejando inservible el acero inoxidable para uso biomédico.

Fosatti et al [107], ensayaron acero inoxidable 316L en medios de cloruros, concluyeron que este acero es susceptible a los cloruros. Lei [108] concluyó que el acero inoxidable 316L es altamente susceptible a las condiciones fisiológicas.

En la figura 4.38, se muestra la gráfica de polarización cíclica del acero inoxidable 316L recubierto con  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$  sin tratamiento térmico. Se observa el potencial de inicio en  $-537$  mV, la zona de pasivación hasta el potencial de rompimiento de potencial en  $265$  mV. También se observa la zona de disolución del recubrimiento al detectarse la curva característica de desprendimiento de hidrógeno, esto sucede por que el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$  no está cristalizado y el hidrógeno proviene de  $Zr(OH)_4$ , producto de la descomposición de los  $OH^-$  en agua. El *loop* o bucle es hacia la derecha, indica propagación de picaduras ( $+976$  mV). No hay recuperación del material por lo que la histéresis es positiva. El ciclo termina con el potencial de repasivación por debajo del potencial de inicio ( $-596$  mV), significa que el recubrimiento se

disolvió totalmente. En ésta figura también se muestra la grafica de extrapolación Tafel, indica que la velocidad de corrosión es de 0.221 mm/año.

En la figura 4.39, se observa la imagen de microscopía estereográfica a 20 magnificaciones, del acero recubierto con  $Zr(OH)_4 + ZrO_{2(am)}$  sin tratamiento térmico. Se detectan picaduras y la desaparición del recubrimiento. Por los resultados obtenidos se deduce que el recubrimiento  $Zr(OH)_4 + ZrO_{2(am)}$  no es un buen candidato como recubrimiento para acero inoxidable 316L, debido a que se disuelve y tanto el  $Zr(OH)_4$  y la  $ZrO_2$  amorfa, son altamente susceptibles al ataque con cloruros.

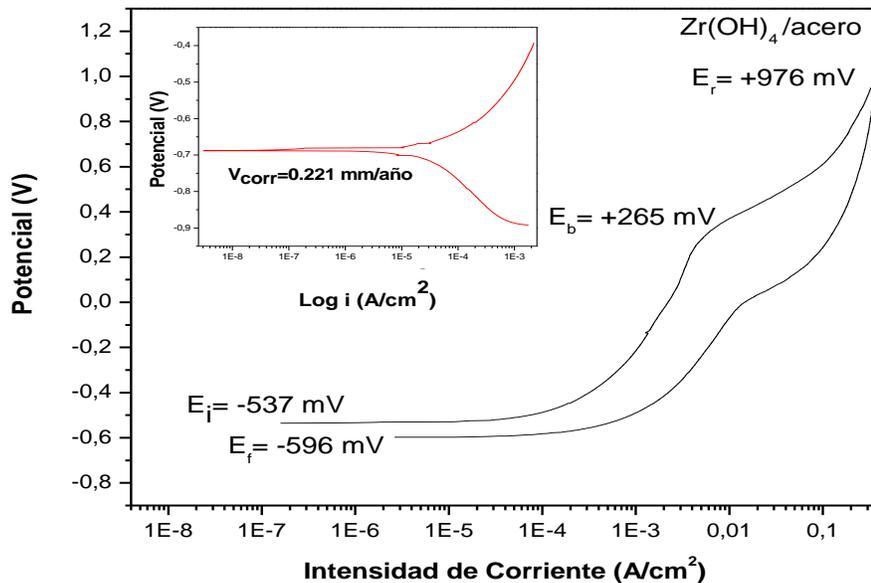


Figura 4.38. Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de  $ZrO_2 + Zr(OH)_4$ / acero inoxidable 316L, en condiciones fisiológicas.

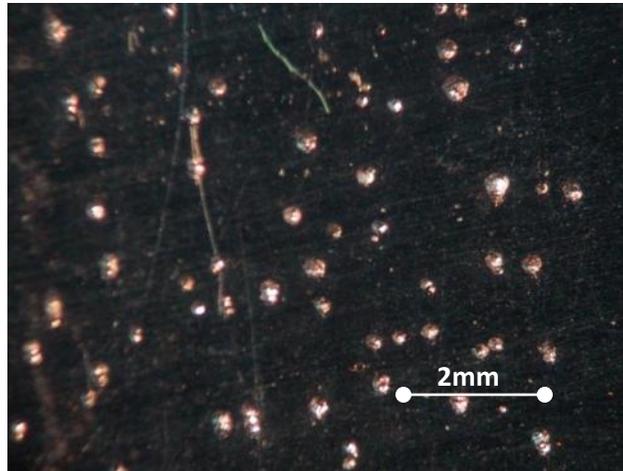
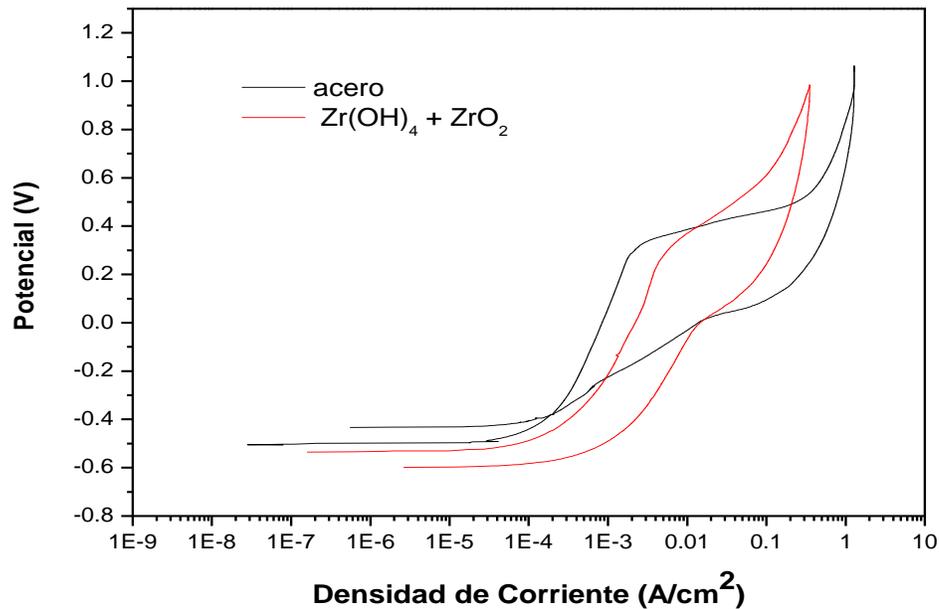


Figura 4.39.- Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$ /acero inoxidable 316L sin tratamiento térmico, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

En el trabajo de Giacomelli et al [110], estudiaron en saliva, el potencial de rompimiento de recubrimientos de zirconia. Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de la hidrólisis de  $ZrOCl_2$  y depositado en alambres de NiTi por electroforesis. Determinaron que hay un desprendimiento de hidrógeno, por que los recubrimientos no están tratados térmicamente, encontrando el potencial de rompimiento en 260 mV.

Al comparar los comportamientos de las graficas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L (figura 4.40). Se observa que el acero tiene un potencial de repasivación, en cambio el sistema

$Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L se pica completamente y se disuelve en su totalidad.

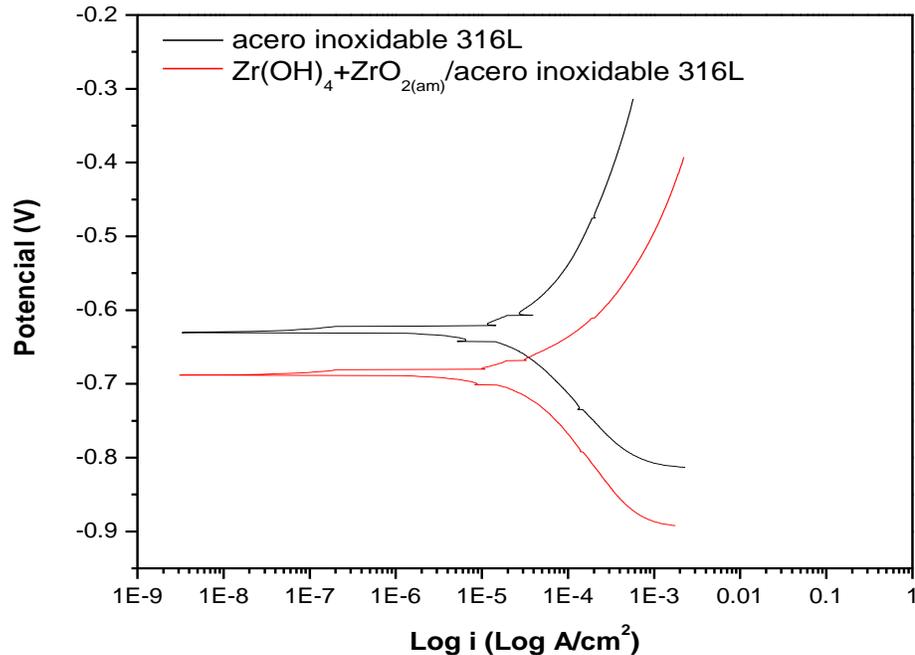


Figura

4.40.- Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y del sistema

$Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L.

Esto mismo se corrobora con las curvas de extrapolación Tafel (figura 4.41). La curva del acero inoxidable 316L exhibe un mejor potencial de corrosión que el sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2$ /acero inoxidable 316L reflejándose en las velocidades de corrosión y en las curvas de polarización cíclica, debido a que el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  no está cristalizado ni estabilizado.



Figura

4.41.- Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y del sistema  $Zr(OH)_4+ZrO_2/acero$  inoxidable 316L.

En la grafica de polarización cíclica (figura 4.42) del sistema  $ZrO_2/acero$  inoxidable 316L tratado térmicamente a  $600^{\circ}C$  durante 5 minutos, se observa el potencial de inicio en  $-489$  mV. El potencial de rompimiento de pasivación se localiza en  $133$  mV. Se observa que el recubrimiento protege parcialmente al acero y el *loop* o bucle es a la derecha lo que significa la nucleación y propagación de picaduras en la superficie del recubrimiento ( $+1.072$  V). La histéresis es positiva, por lo que no es posible recuperar el recubrimiento, el final del ciclo se encuentra en  $-331$  mV, por lo que el material exhibe una repasivación o potencial de protección. El resultado obtenido en cuanto a la velocidad de corrosión

mediante extrapolación Tafel, es de 0.273 mm/año, por lo que no mejora la velocidad de corrosión del acero inoxidable 316L.

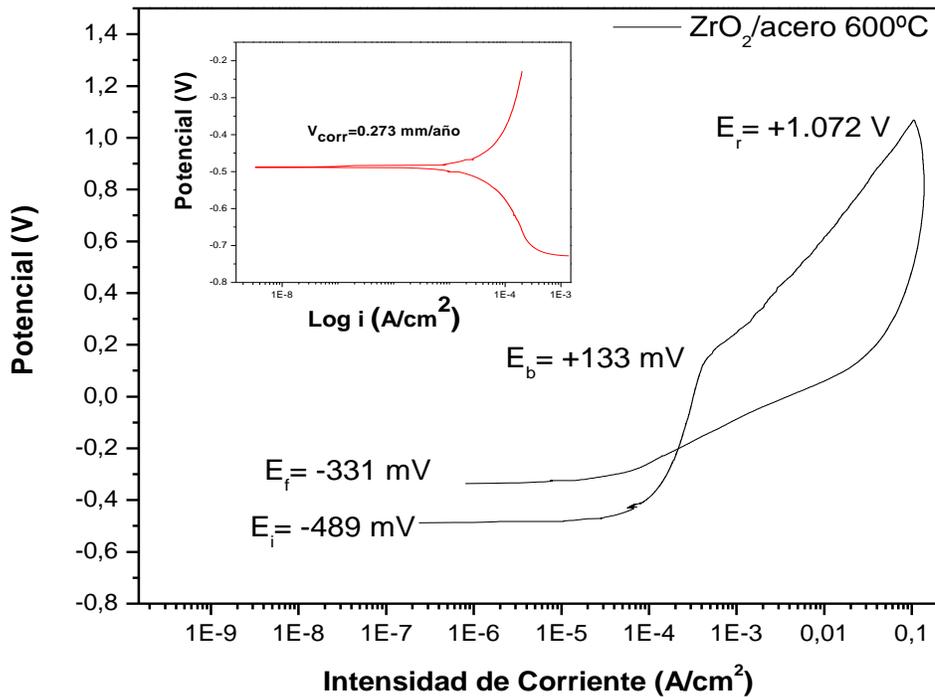


Figura 4.42. Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

En la figura 4.43, se muestra la imagen de microscopía estereográfica del sistema de ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L a 20 magnificaciones, tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos. Se observan las picaduras producidas por el ataque de la solución Ringer durante la prueba de polarización cíclica. Estas picaduras aparentemente son más grandes que las producidas en el acero inoxidable bajo

las mismas condiciones, pero aún se observan rastros del recubrimiento, lo que indica que las picaduras se produjeron solo en el recubrimiento apenas tocando el acero.

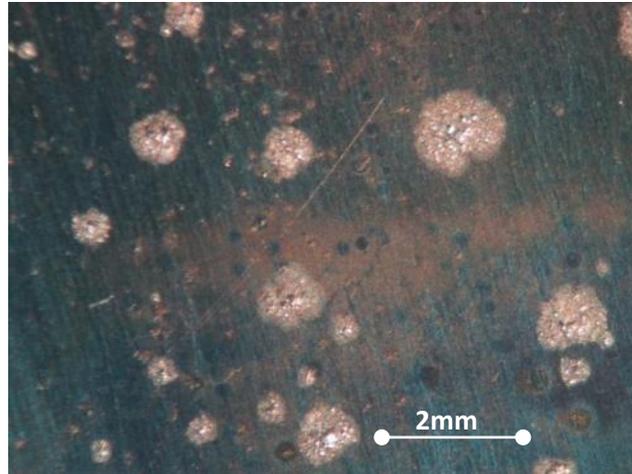


Figura 4.43.- Imagen de microscopía estereográfica del sistema de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Este comportamiento lo describe Fathi [111], quien determinó que la zirconia no está estabilizada totalmente, por lo que se disuelve aunque exhibe un potencial de protección. Por otra parte, Balamurugan [112] describe un comportamiento similar en un recubrimiento de zirconia tratado térmicamente a  $600^\circ C$  en vacío, el cual protege parcialmente al sustrato de acero del ataque electroquímico en suero fisiológico.

En la gráfica de polarización cíclica del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos (figura 4.44). Se observa que el potencial de inicio se encuentra en  $-509$  mV, el potencial de rompimiento de pasivación no se detecta, el *loop* o bucle es hacia la derecha lo que denota que es susceptible a picaduras, el potencial de reversa se registró en  $+1026$  mV y el regreso de la curva se registró sobre la misma trayectoria de la curva anódica. Esto indica que el recubrimiento está pasivado y es resistente al ataque de cloruros. El ciclo termina con un potencial de repasivación en  $-432$  mV. La velocidad de corrosión de este sistema es de  $0.037$  mm/año, lo que significa que mejora al acero. Es preciso señalar que este sistema a diferencia de los demás sistemas, incluido el acero inoxidable 316L, mejora la velocidad de corrosión. El sistema se mantuvo en inmersión durante 23 horas, para que el equipo detectara actividad del ion cloruro, y se detectaran indicios de corrosión.

En la figura 4.45, se muestra la imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado a  $650^\circ C$  durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica. Donde se observa que las picaduras solo están en el recubrimiento y no en el acero, por que este sistema mostró una pasivación perfecta.

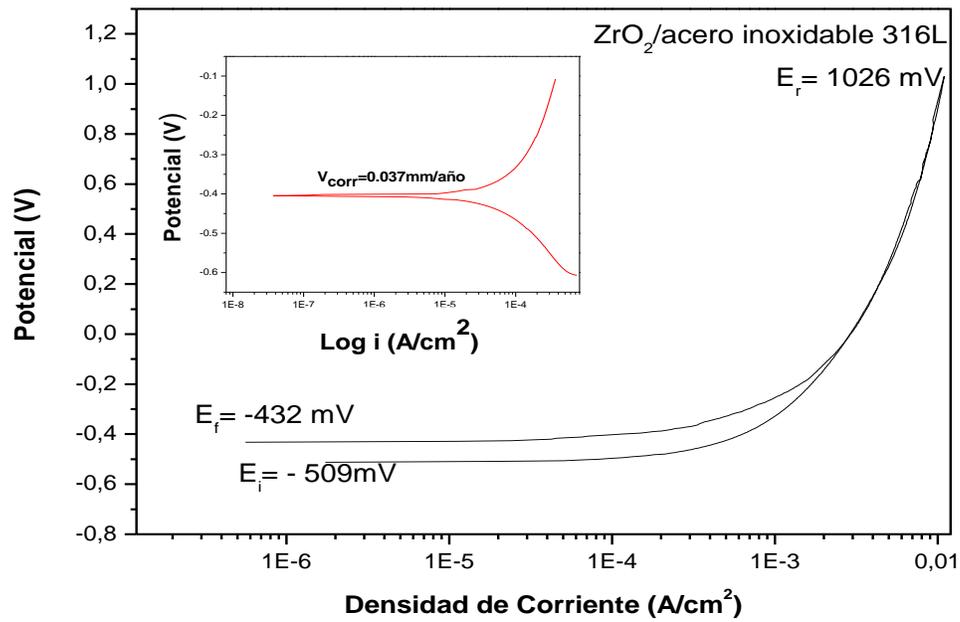


Figura 4.44.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

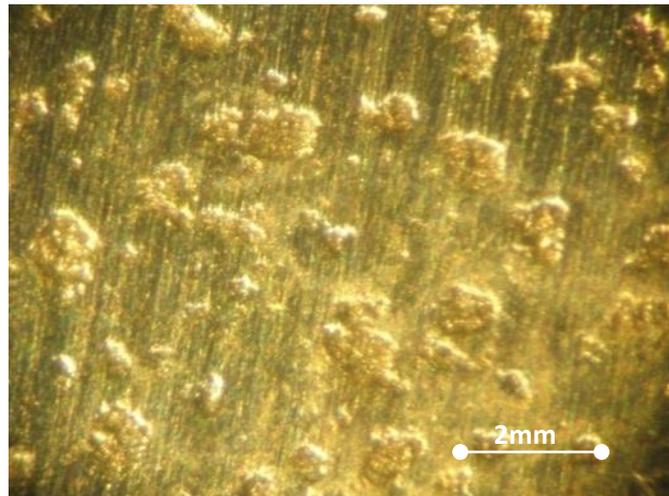


Figura 4.45.- Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Un comportamiento similar, lo reportan Gaertner et al [113], al depositar zirconia sobre acero, en una prueba de polarización cíclica con el electrolito salino, en la que el recubrimiento protegió parcialmente al acero, debido a que la mayor parte del recubrimiento se componía de zirconia tetragonal, la cual es muy resistente al ataque de cloruros. Sin embargo, al no estar estabilizada se presentaron picaduras.

En la gráfica de polarización cíclica del sistema de  $ZrO_2$ /acero inoxidable, tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos (figura 4.46), se observa que el potencial de inicio está en  $-284$  mV, el potencial de rompimiento de pasivación se localiza en  $-237$  mV, posteriormente se observa la formación de una pasivación imperfecta ( $648$  mV). El *loop* o bucle es a la derecha ( $1.545$  V) por lo que se nuclean y propagan picaduras y el potencial de repasivación se localiza en  $-284$  mV, mostrando una repasivación total del material. La velocidad de corrosión de este sistema es de  $0.064$  mm/año, lo cual indica que mejora al acero.

En la figura 4.47, se muestra la imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $700^\circ C$  durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica. En la que se observan las picaduras dejando al acero desprotegido, esto indica que la repasivación que se detecta en la grafica es debida al acero.

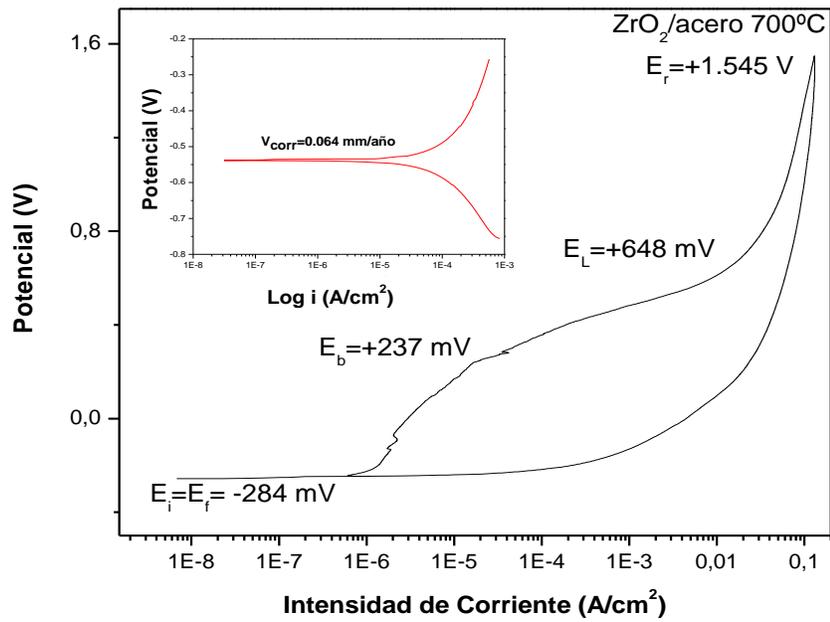


Figura 4.46. Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

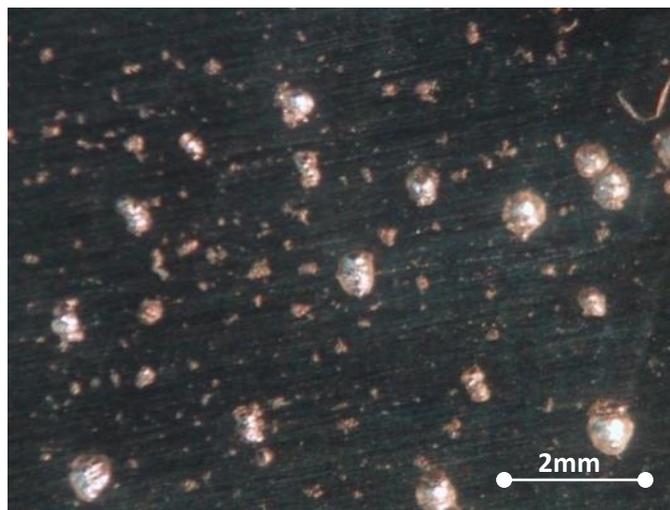


Figura 4.47- Imagen de microscopía estereográfica del recubrimiento de ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Yen et al [114], coinciden en que un recubrimiento de zirconia obtenido a partir de la hidrólisis de  $ZrO(NO_3)_2$ , por electroforesis, no protege totalmente al sustrato de Cr-Co-Mo. Debido a que a  $700^\circ C$  no esta totalmente cristalizada la fase tetragonal y no se encuentra estabilizada.

Con los resultados obtenidos, los recubrimientos de zirconia deben estar estabilizados en la fase tetragonal, para tener una buena resistencia al ataque de cloruros. Así lo indica Hsu y Yen [115] al determinar el grado de ataque con saliva en implantes dentales de aleaciones Cr-Co recubiertos con zirconia.

En cuanto a la comparación gráfica de polarización cíclica entre el acero y los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a  $600^\circ$  y  $700^\circ C$  (figura 4.48), se observan las diferencias en los comportamientos de los sistemas ensayados. Siendo el más notorio el sistema tratado a  $600^\circ C$  debido a que se disuelve, mientras el sistema tratado a  $700^\circ C$ , muestra una repasivación total del material. Por que no mejoran al acero en su comportamiento en su comportamiento de resistencia a la corrosión. Con respecto a la extrapolación Tafel, se observan diferencias muy marcadas, los sistemas exhiben mejores potenciales de corrosión que el acero inoxidable 316L (figura 4.49), pero no mejoran la velocidad del acero, puesto que se disuelven y se debe a que los sistemas no están estabilizados en la fase tetragonal de la zirconia.

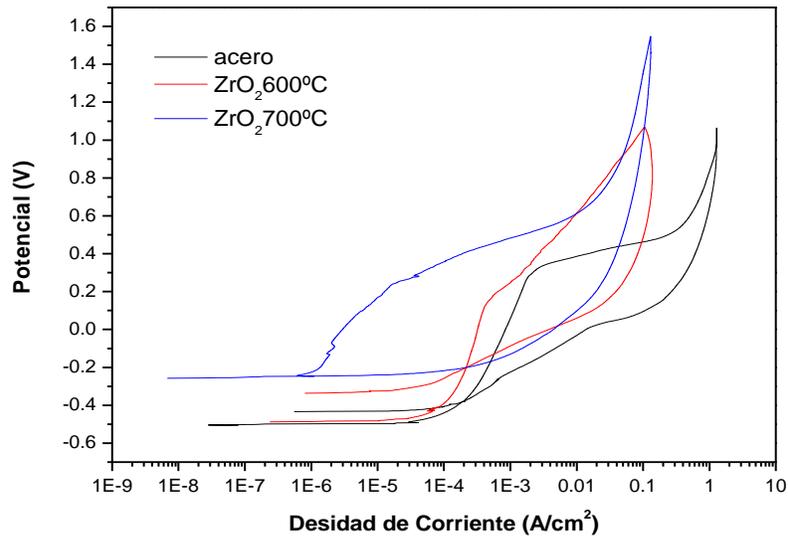


Figura 4.48.- Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600 y 700°C.

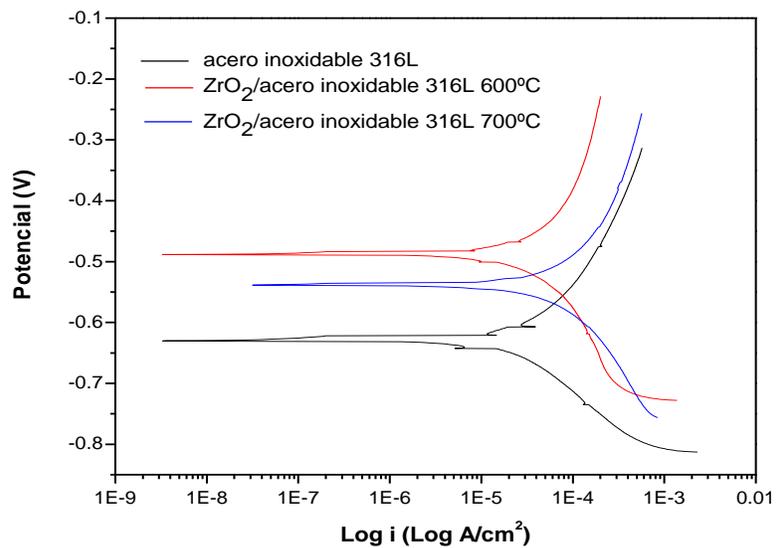


Figura 4.49.- Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de los sistemas ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600 y 700°C.

Respecto a la comparación entre el acero y el sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a  $650^\circ C$ , no puede haber una comparación gráfica ya que el acero sólo permaneció en inmersión durante 60 minutos para estabilizar el circuito abierto y se activara el ión cloruro. En cambio, el sistema tratado a  $650^\circ C$  tardó 23 horas en inmersión para estabilizar el circuito abierto y activar el ión cloruro, por lo que se puede afirmar que en este sistema la zirconia está estabilizada en la fase tetragonal, por lo que es altamente resistente al ataque de cloruros.

En la figura 4.50, se observa la gráfica de polarización cíclica del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos. Se observa el potencial de inicio en  $-504$  mV, el potencial de rompimiento de pasivación en  $368$  mV, posteriormente, se observa una pasivación imperfecta, el *loop* o bucle es a la derecha y denota nucleación y propagación de picaduras ( $1.011$  V). El ciclo termina con una repasivación en  $-239$  mV, la velocidad de corrosión es de  $0.053$  mm/año, por lo que mejora al acero en cuanto a velocidad de corrosión.

En la imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L (figura 4.51), tratado térmicamente a  $600^\circ C$  durante 5 minutos. Se observan las picaduras producidas por la prueba de polarización cíclica, observándose en algunas áreas el recubrimiento de HA (cabe señalar que las manchas café rojizo son del óxido de hierro del caimán con que se sujetó la muestra).

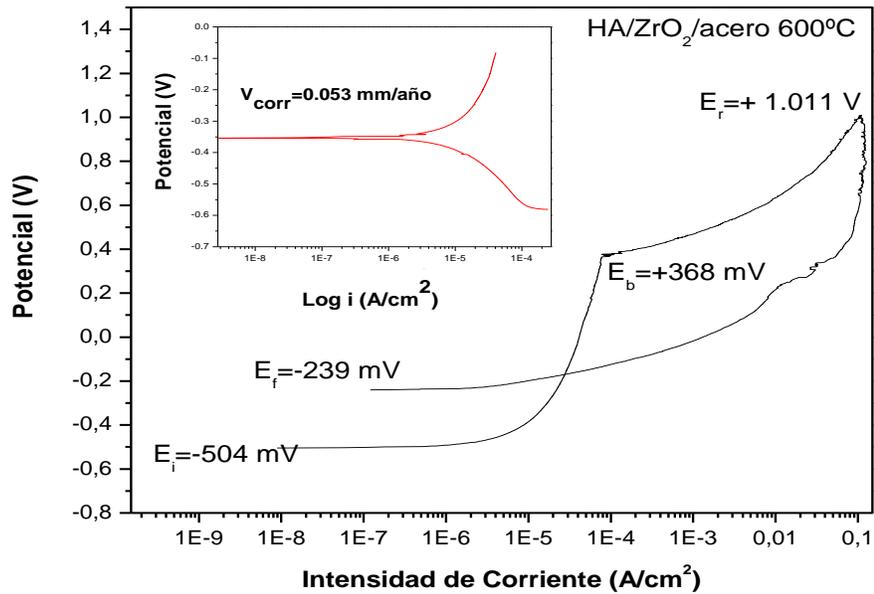


Figura 4.50.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

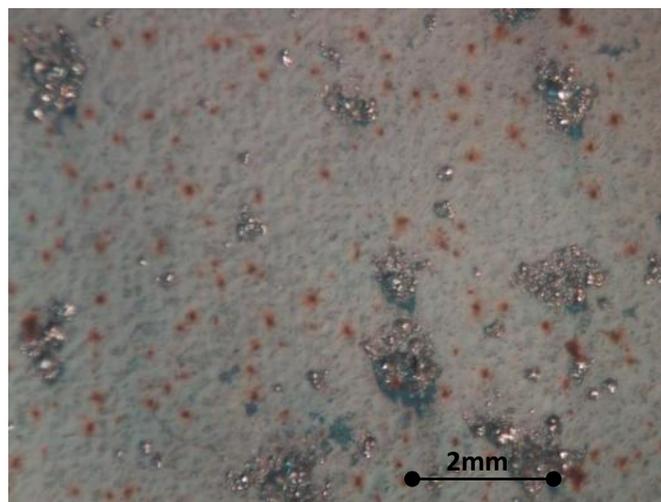


Figura 4.51.- Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 600°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Como se puede apreciar, la velocidad de corrosión mejora al acero, sin embargo, una de las condiciones para que la HA pueda servir como biomaterial es que debe de presentar la curva característica de desprendimiento de hidrógeno, debido a que es parte del proceso de disolución y remineralización natural de los huesos [57, 116].

En la gráfica de polarización cíclica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos (figura 4.52), se observa que el potencial de inicio está en -594 mV, el potencial de rompimiento de pasivación se localiza en 198 mV y posteriormente se puede observar la curva característica del desprendimiento de hidrógeno. El *loop* o bucle es a la derecha que significa la nucleación de picaduras (996mV), sin embargo la histéresis es perfecta y positiva lo que indica la formación de óxido protector en condiciones reductoras repasivando la muestra, seguido del término del ciclo con un potencial de repasivación de -497 mV. La velocidad de este sistema es de 0.391 mm/año.

En la figura 4.53 se observa la imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos. Se observan picaduras menos grandes que en el sistema anterior, y en cuanto a las áreas que aún tienen el recubrimiento de HA, se observa que se encuentra compacto y en buenas condiciones.

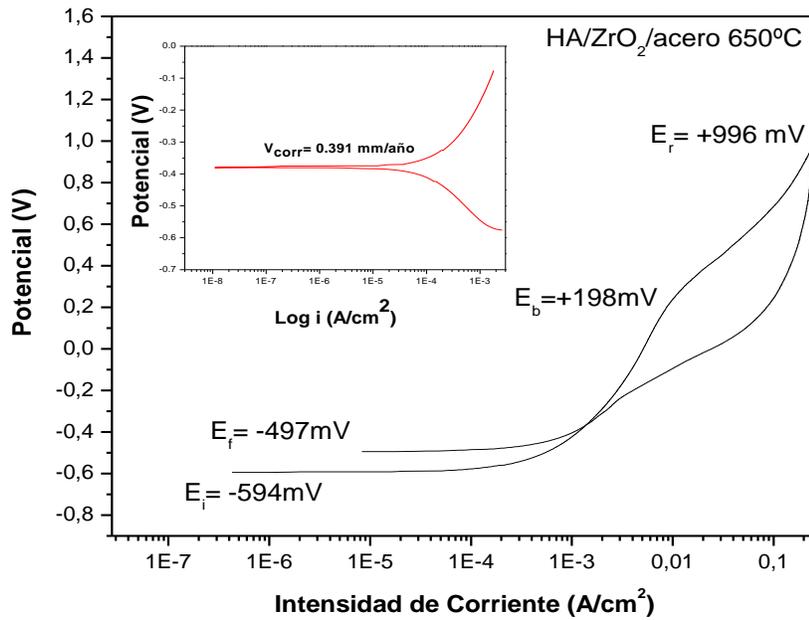


Figura 4.52.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

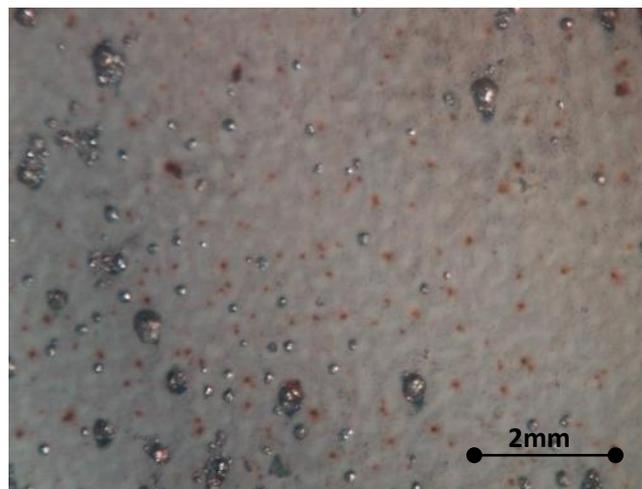


Figura 4.53.- Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Kannan y sus colaboradores [113], describen el comportamiento de HA/acero, en la prueba de polarización cíclica en solución Ringer a 37°C. Determinaron que la HA se disuelve, desprendiendo hidrógeno, señalando que esto es una parte esencial de la remineralización de los huesos.

En la figura 4.54, se muestra la gráfica de polarización cíclica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos. En la gráfica se observa que el potencial de inicio se localiza en -498 mV, el potencial de rompimiento de pasivación se detecta en 19 mV, seguido de una curva de pasivación imperfecta y posteriormente la curva de desprendimiento de hidrógeno en 300 mV. El *loop* o bucle es hacia la derecha lo que significa la nucleación y propagación de picaduras (705 mV), el ciclo termina en el potencial de repasivación en -440mV. La velocidad de corrosión de este sistema es de 0.160 mm/año.

En la figura 4.55, se muestra la imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica. Se observan picaduras bien definidas, y las áreas donde hay recubrimiento de HA se aprecian en buenas condiciones.

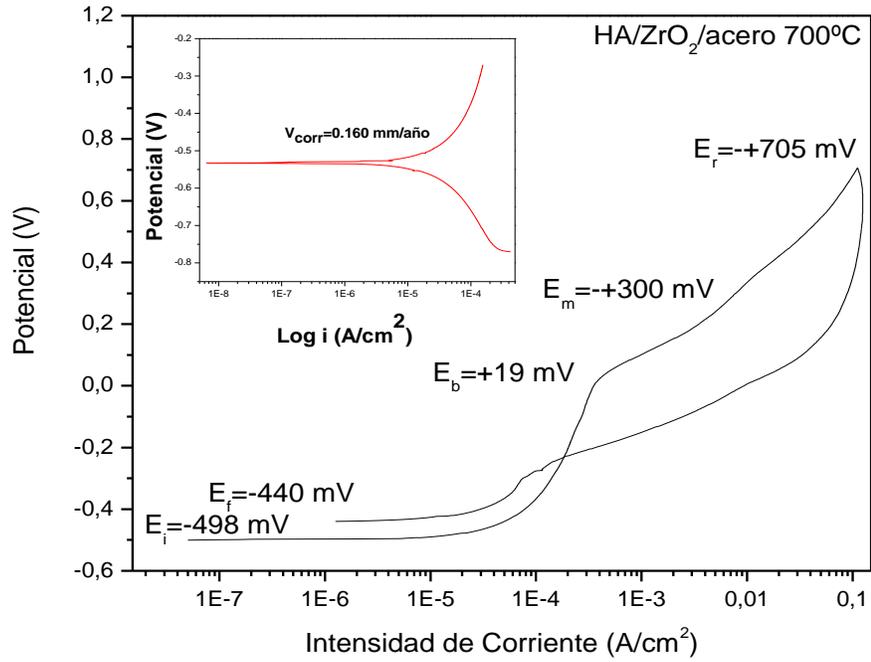


Figura 4.54.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/ acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

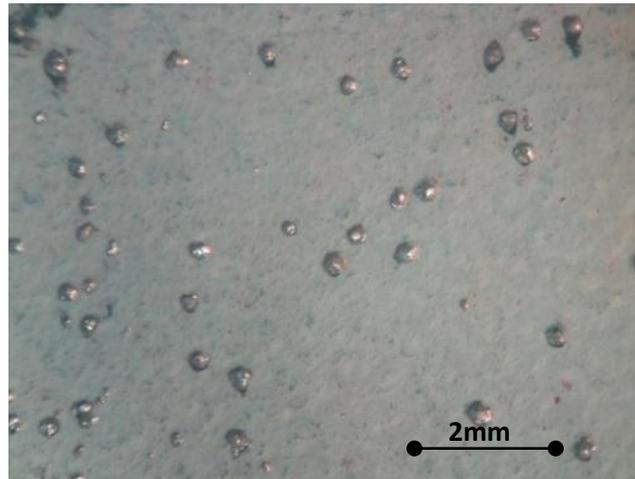


Figura 4.55.- Imagen de microscopía estereográfica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Como se puede observar en los comportamientos de polarización cíclica de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados a 650 y 700°C, se detecta pasivación y repasivación, así como, el desprendimiento de hidrógeno. Zhang [117], describe el proceso de disolución de la HA, debido al ataque de los iones Cl<sup>-</sup>, que provocan el desprendimiento de hidrogeno de la superficie de la HA. La remineralización es mediante los iones de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, los cuales frenan la disolución y los iones Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> catalizan las reacciones entre la HA y los iones Ca<sup>2+</sup> para formar mas hidroxiapatita.

En la figura 4.56 se observa la comparación gráfica de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L. Se observan las diferencias en las disoluciones de los sistemas tratados a 650 y 700°C. La pasivación imperfecta del sistema tratado térmicamente a 600°C y que es el único que mejora el potencial de reversa del acero.

Con respecto a las gráficas de extrapolación Tafel (figura 4.57), el sistema tratado a 600°C, mejora notablemente al acero, pero este comportamiento no es benéfico en cuanto al proceso de remineralización ósea. Los otros sistemas no mejoran al acero en cuanto a potencial, pero de acuerdo a la literatura los recubrimientos de hidroxiapatita se deben de disolver.

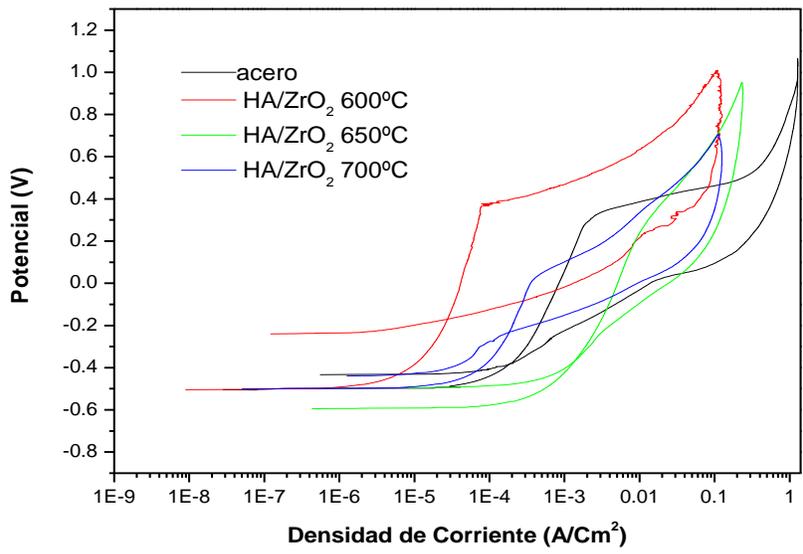


Figura 4.56.- Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600 y 700°C.

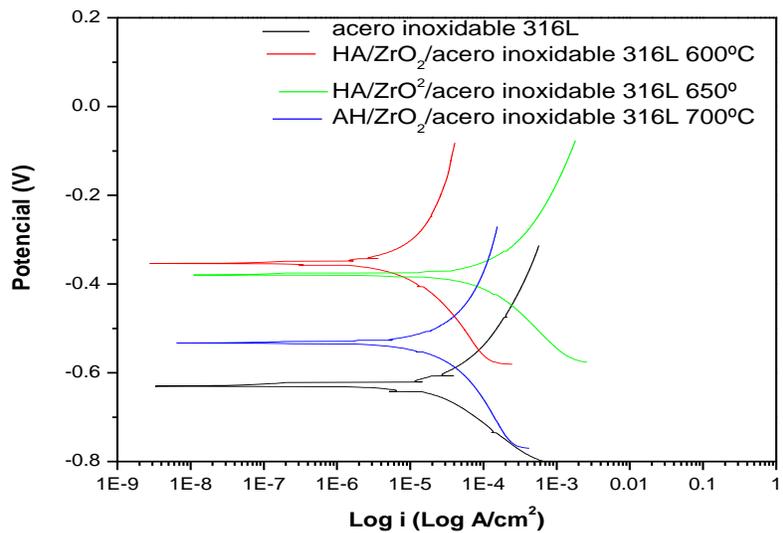


Figura 4.57.- Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C.

En la gráfica de polarización cíclica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> (figura 4.58), obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 600°C durante 5 minutos. Se observa el potencial de inicio en -447 mV, el potencial de rompimiento de pasivación en 194 mV, después, se aprecia una curva característica de pasivación y el *loop* o bucle a la derecha que denota la nucleación de picaduras (776 mV), posteriormente se repasiva terminando el ciclo con un potencia de repasivación en -443mV. La velocidad de corrosión de ésta interfase es de 0.423 mm/año, por lo que no mejora la velocidad del acero inoxidable 316L.

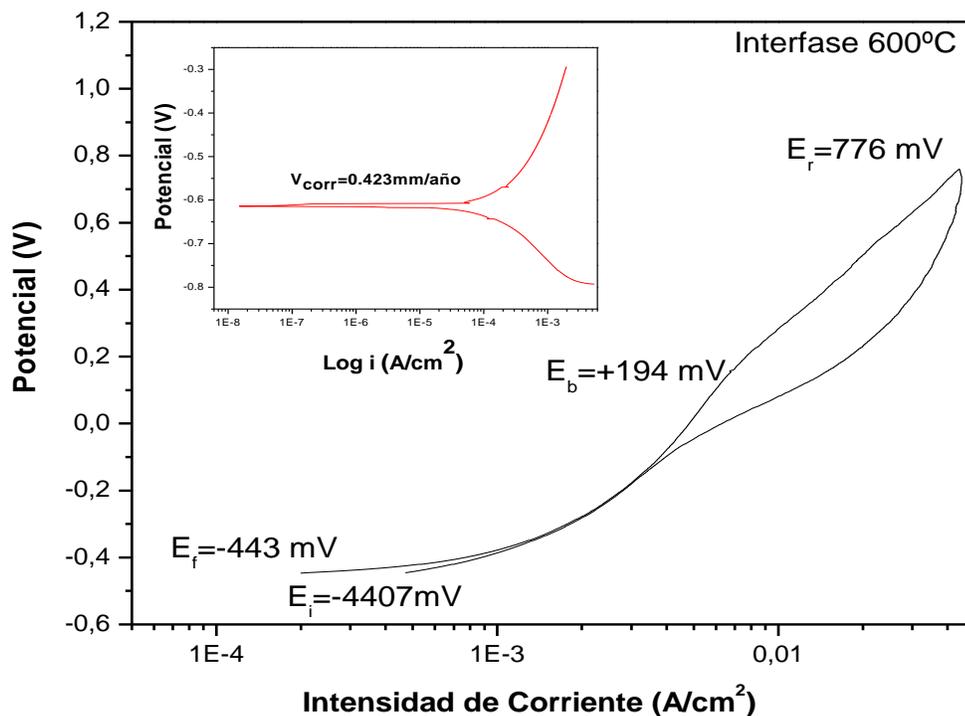


Figura 4.58.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 600°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

En la imagen de microscopía estereográfica (figura 4.59) de la interfase de HA/ZrO<sub>2</sub>, obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado a 600°C durante 5 minutos. Se observan picaduras aisladas, en el área de la interfase que se conserva en su mayor parte, y en la zona más oscura se ve disuelto.

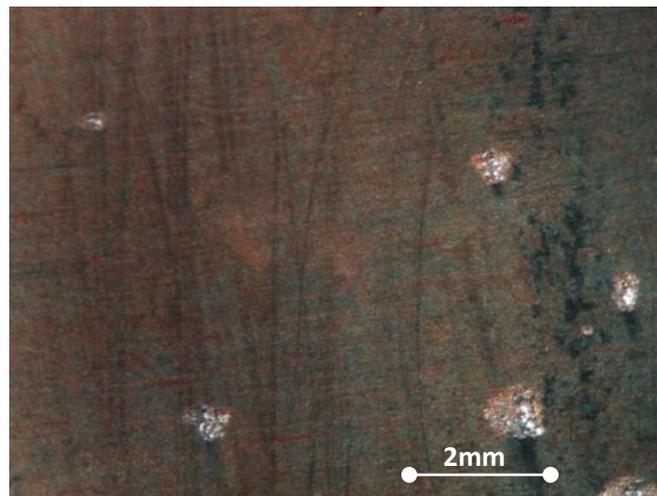


Figura 4.59.- Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 600°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

En la figura 4.60, muestra la gráfica de polarización cíclica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado a 650°C durante 5 minutos. Se observa que el potencial de inicio se detecta en -287 mV, el potencial de rompimiento de pasivación se localiza en 0.019mV. Posteriormente, se presenta una curva característica de pasivación perfecta, se observa un *loop* o bucle a la izquierda y continúa con una histéresis positiva perfecta que denota comportamiento perfecto del óxido protector en condiciones reductoras (865 mV) y

la subsecuente repasivación del material, el final del ciclo se registra con un potencial de repasivación en -222 mV. La velocidad de corrosión de esta interfase es de 0.0716 mm/año, por lo tanto mejora la velocidad de corrosión de acero inoxidable 316L.

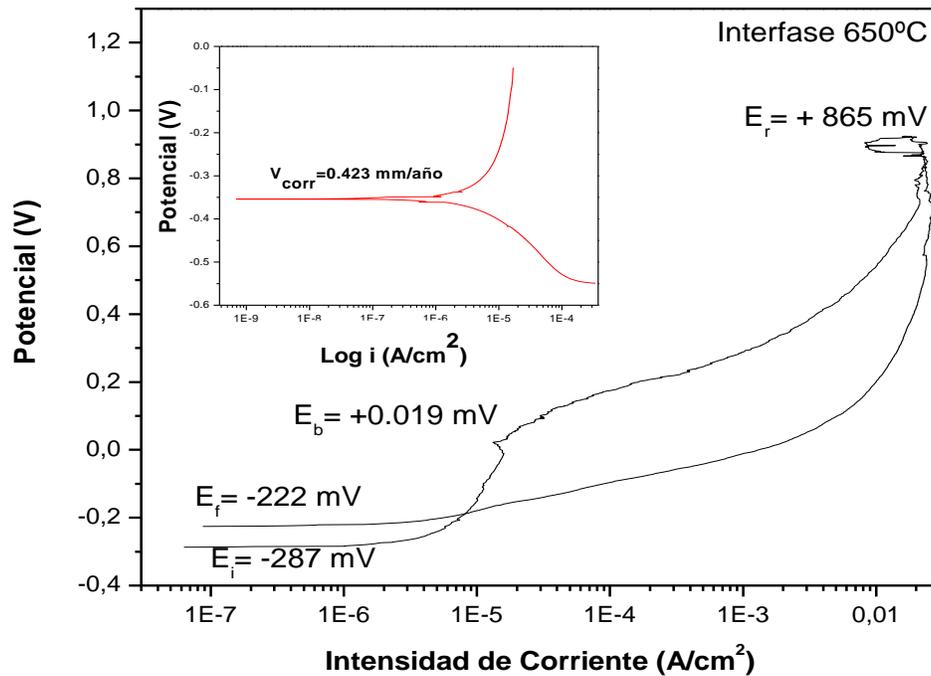


Figura 4.60.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, en condiciones fisiológicas.

En la imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado a 650°C durante 5 minutos (figura

4.61), se observa en perfectas condiciones sin picaduras tal y como se determinó en la prueba de polarización cíclica.

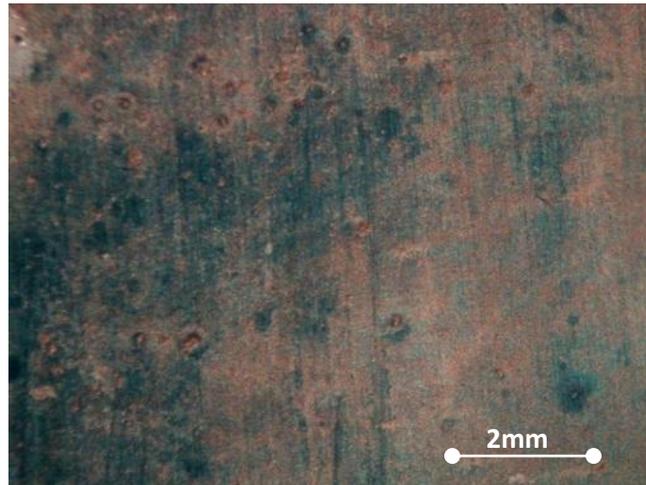


Figura 4.61.- Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 650°C durante 5 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

Cabe señalar que, de acuerdo con la norma F2129\_06, el comportamiento de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650° C durante 5 minutos, se puede recomendar para uso en biomateriales [49].

En la figura 4.62, se muestra la gráfica de polarización cíclica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado a 700°C durante 2 minutos. Se observa que el potencial de inicio se localiza en -494mV, el

potencial de rompimiento de pasivación se detecta en 300mV. Posteriormente, se presenta la curva característica del desprendimiento de hidrógeno, el *loop* o bucle es a la derecha, que indica nucleación y propagación de picaduras (719mV). El ciclo termina con un potencial de repasivación de -425 mV. La velocidad de corrosión de esta interfase es 0.649 mm/año, por lo que ésta interfase no es apta para su uso como biomaterial.

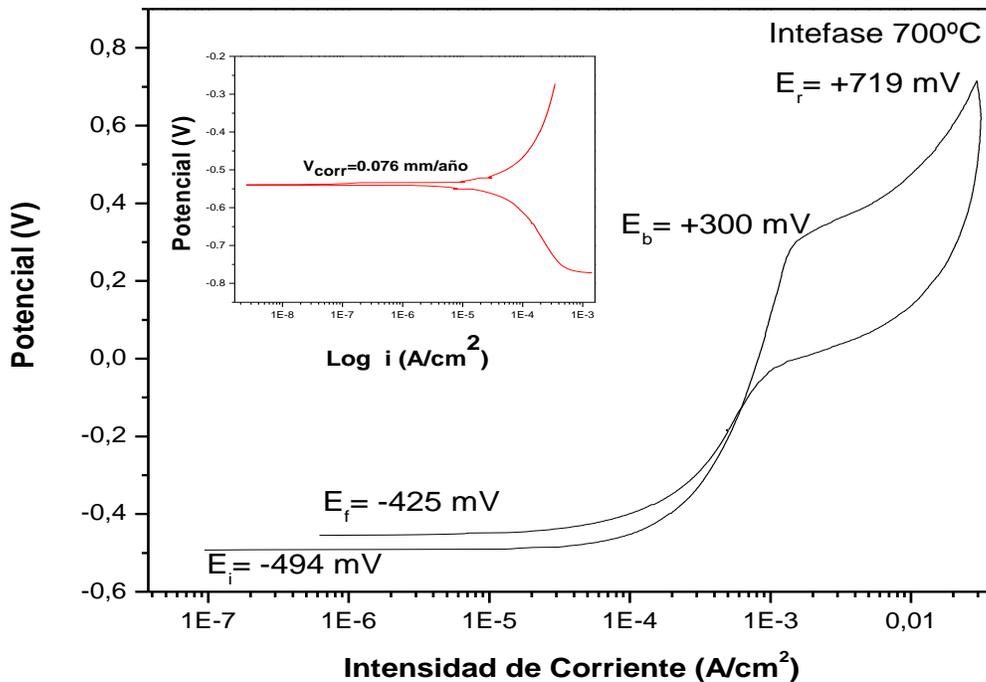


Figura 4.62.- Gráfica de polarización cíclica y extrapolación Tafel de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, en condiciones fisiológicas.

En la figura 4.63, se muestra la imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, obtenida del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado

térmicamente a 700°C durante 2 minutos. Se observan las picaduras y la disolución de la interfase, esto se debe a que el tiempo de tratamiento térmico es muy corto y no alcanza a cristalizar ni estabilizarse.

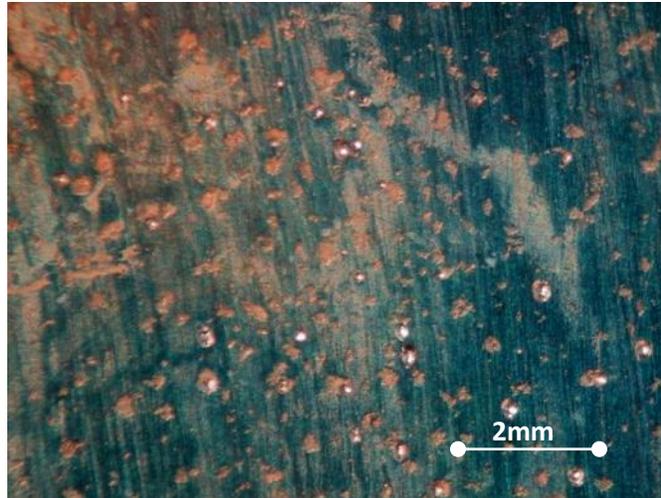


Figura 4.63. Imagen de microscopía estereográfica de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> tratada térmicamente a 700°C durante 2 minutos, después de la prueba de polarización cíclica en condiciones fisiológicas.

La comparación gráfica de los diferentes comportamientos de polarización cíclica de las interfases de los sistemas tratados térmicamente a 600°, 650° y 700°C tratadas durante 5,5 y 2 minutos, con respecto al acero (figura 4.64). Las curvas de las interfases Ha/ZrO<sub>2</sub> de los sistemas tratados a 600 y 700°C se disuelven, nuclean y propagan picaduras. En cambio la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema tratado a 650°C mejora el comportamiento del acero, al proteger el sustrato de picaduras.

Por otra parte, las curvas de extrapolación Tafel, corroboran el comportamiento de las curvas de polarización cíclica (figura 4.65). Las interfases de 600° y 700°C no mejoran la velocidad de corrosión del acero. En cambio la interfase de 650°C lo mejora en una década en cuanto a densidad de corriente y también exhibe un mejor potencial de corrosión que el acero.

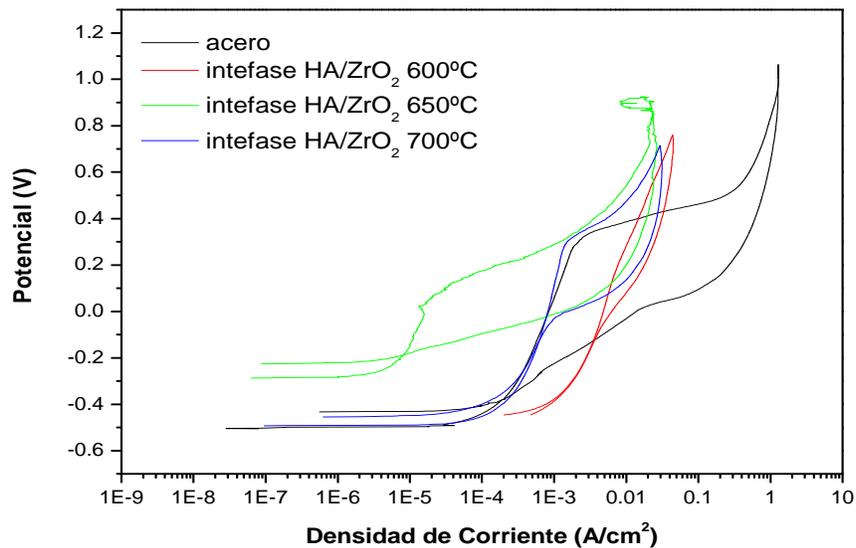


Figura 4.64.- Comparación de las curvas de polarización cíclica del acero inoxidable 316L y de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600 y 700°C.

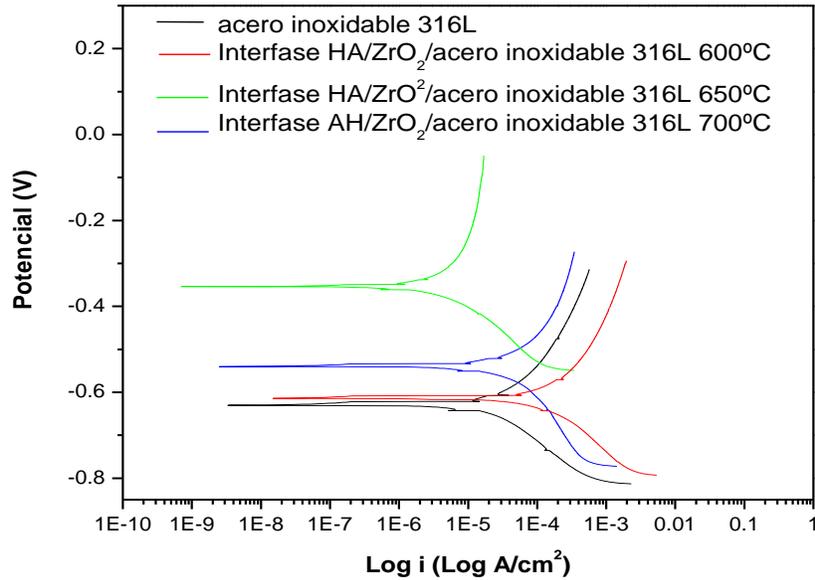


Figura 4.65.- Comparación de las curvas de extrapolación Tafel del acero inoxidable 316L y de las interfases de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600, 650 y 700°C.

De acuerdo con los resultados anteriores, la degradación de las cerámicas en el cuerpo humano puede variar considerablemente de los metales, esto es que pueden ser altamente resistentes a la corrosión como el sistema ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, o altamente solubles como la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

Para corroborar los resultados anteriores, se realizó una prueba de inmersión o cero corriente, bajo condiciones fisiológicas. Cabe señalar que esta prueba está también está catalogada como prueba de biocompatibilidad [6].

A continuación, se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido, del acero inoxidable 316L, las cuales corresponden al control (figura 4.66a), a la probeta de acero ensayada por 4 semanas (figura 4.66b), a la probeta de acero ensayada durante 8 semanas (figura 4.66c) y a la probeta de acero ensayada por 12 semanas (figura 4.66d) en solución Ringer.

En la imagen correspondiente al control de acero inoxidable 316L (4.66a), se observan algunas inclusiones y la rugosidad que se dejó para anclar los recubrimientos de  $ZrO_2$  e hidroxiapatita. En la imagen del acero que permaneció inmerso durante 4 semanas (4.66b) se observa la formación de una picadura, a las 8 semanas (4.66c), se observa la presencia de picaduras más grandes y en la micrografía del acero sumergido durante 12 semanas (4.66d) se observa un gran número de pequeñas picaduras en la superficie. Esto es ocasionado por la susceptibilidad del acero inoxidable hacia los cloruros y a pH por arriba de 7.0, ya que en el caso de la solución Ringer tiene un pH =7.4, provocando un importante grado de corrosión por picadura [99]. Esto implica que existe la posibilidad de la degradación de acero y por lo tanto la salida de los elementos aleantes, siendo los

mas dañinos el níquel y el cromo. Estos elementos en el torrente sanguíneo provocan, mutaciones, alergias y cáncer [118].

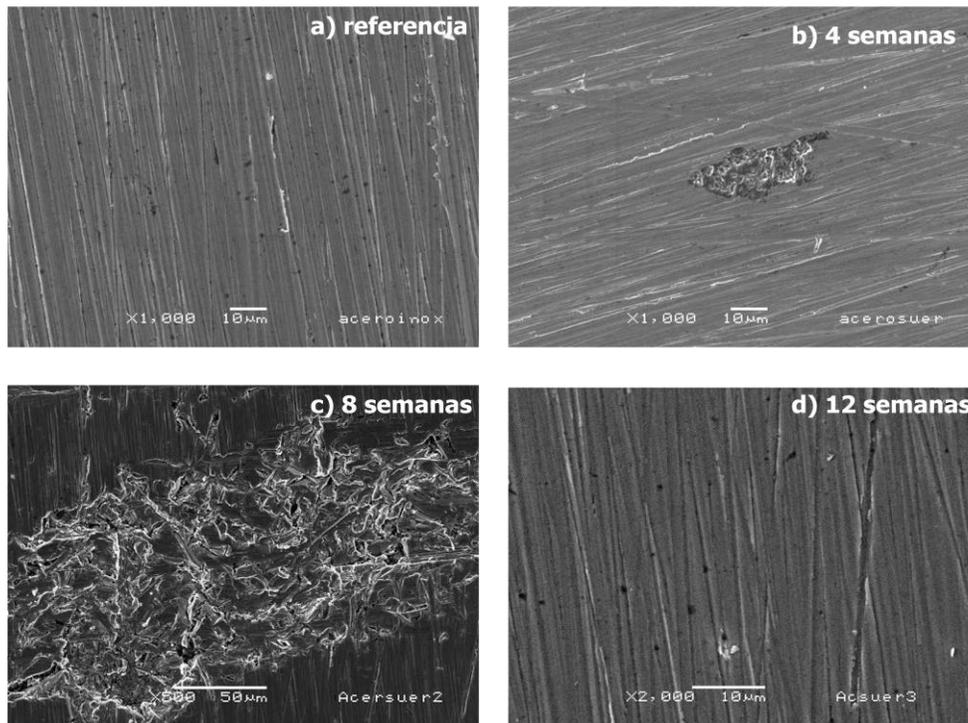


Figura 4.66.- Imágenes de SEM del acero a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

En estudios de biocompatibilidad y de corrosión *in vivo* se ha observado que estos elementos no solo causan las enfermedades antes mencionadas, sino que también causan alteraciones histológicas que generan consecuencias inmunotoxicológicas [119]. Por estas razones el acero inoxidable 316L debe de tener recubrimientos o tratamientos superficiales como la cementación, para evitar

el contacto directo con el tejido vivo del cuerpo y no provocar enfermedades que pongan en riesgo la vida del paciente.

La segunda parte de la prueba de corrosión por inmersión fue la del recubrimiento de zirconia sin sinterizar. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la figura 4.67 muestran los cambios que sufrieron los recubrimientos durante la inmersión.

En la imagen del recubrimiento control (figura 4.67a) se observa homogéneo formado por islas, en cambio en la imagen del recubrimiento que fue ensayado durante 4 semanas (figura 4.67b) se observa comienzan a desprenderse las islas. Por su parte en el de 8 semanas (figura 4.67c) se observa que entre las islas hay acumulación de sales de la solución Ringer y en el recubrimiento ensayado durante 12 semanas (figura 4.67d) no se detecta el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_{2(am)}$ /acero inoxidable 316L, sin embargo el acero se ve en perfectas condiciones al no detectarse picaduras o puntos de corrosión. Estos cambios se deben a que el recubrimiento no está sinterizado y en un medio de cloruros la zirconia amorfa y el hidróxido de zirconia son susceptibles al ataque químico de los componentes de la solución Ringer, formando cloruro de zirconio, agua y sales que provienen del suero. Sin embargo, la zirconia cristalina en ambientes de cloruros en atmósferas inertes, puede cambiar de fase cristalina ya que el cloro actúa como catalizador en reacciones de sólido-gas que involucren a la

cristalización de la zirconia [120,121]. Para este recubrimiento es necesario realizar esta misma prueba pero ahora con el recubrimiento ya sinterizado, y hacer comparaciones de los comportamientos entre el recubrimiento no sinterizado y recubrimientos sinterizados.

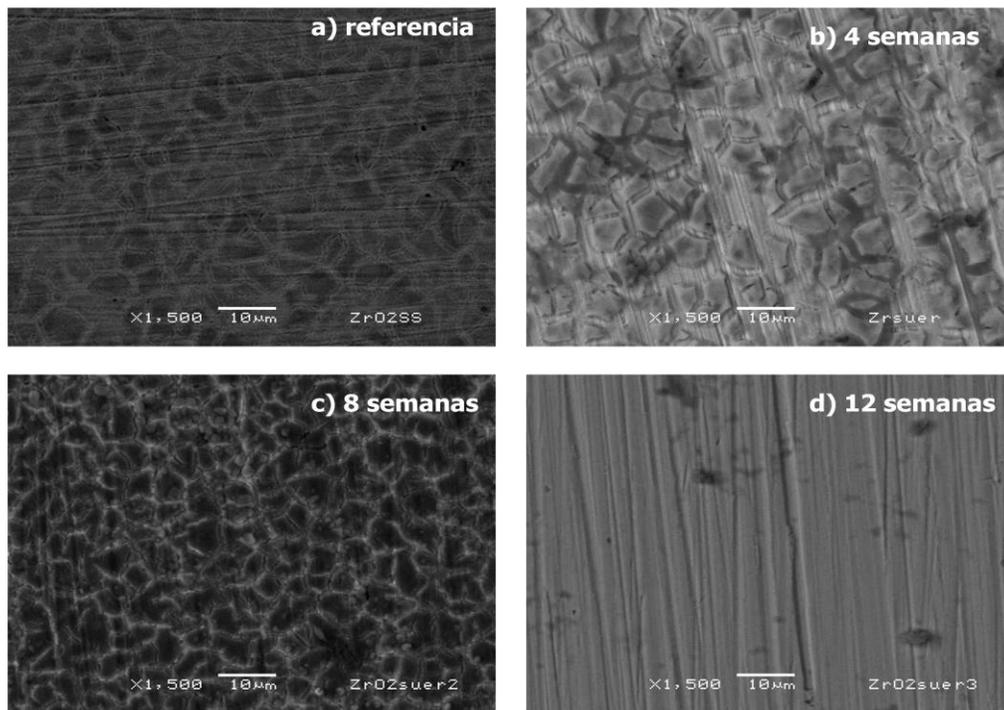


Figura 4.67.- Imágenes de SEM del sistema  $Zr(OH)_4 + ZrO_2$ /acero a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

La tercera prueba de inmersión consistió en ensayar los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratados térmicamente a 600°, 650° y 700°C, durante 5, 5, 2 minutos, respectivamente. El ensayo se llevó a cabo en solución Ringer a 37 °C, durante 4, 8 y 12 semanas.

En la figura 4.68a, se observa el sistema tratado térmicamente a 600°C, y se observa un recubrimiento no uniforme, al transcurrir 4 semanas se observa que el recubrimiento de Zirconia se disuelve, aunque existen partes que están uniformes (figura 4.68b), en la imagen de recubrimiento de ensayado durante 8 semanas (figura 4.68c), se observa que una parte del recubrimiento se encuentra homogénea y se detectan cúmulos de sales en la superficie. En la figura 4.68d, se observa que el recubrimiento se está disolviendo. Esto significa que este recubrimiento no está totalmente estabilizado, y que existe la presencia de zirconia monoclinica que es susceptible al ataque de cloruros.

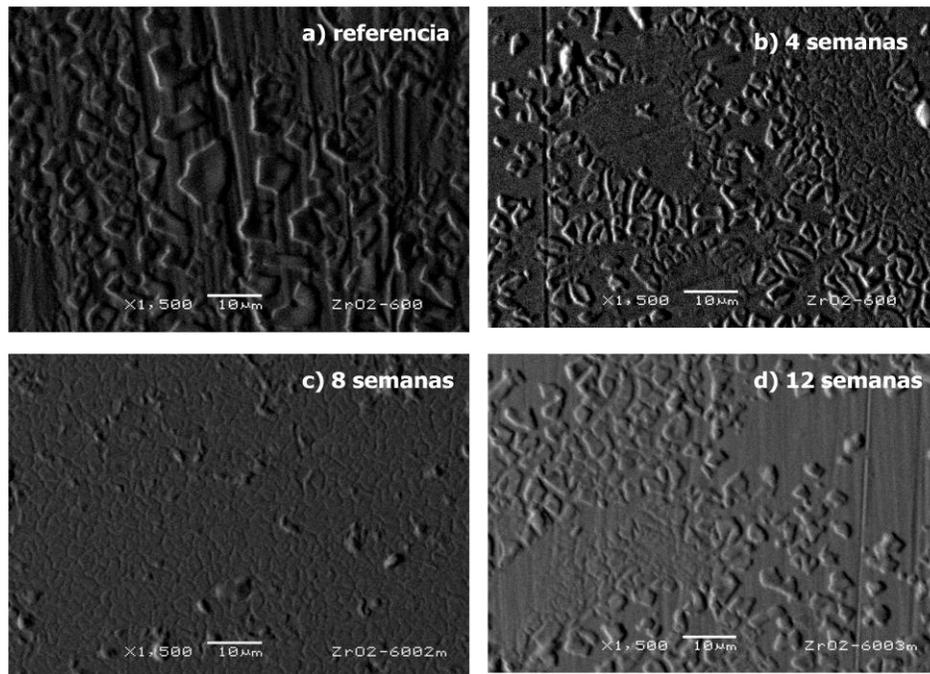


Figura 4.68.- Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a 600°C : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

En la figura 4.69, se muestran imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a  $650^\circ C$  durante 5 minutos (figura 4.69a, b, c y d). En las imágenes se observa que este recubrimiento no se disuelve y se mantiene uniforme y estable.

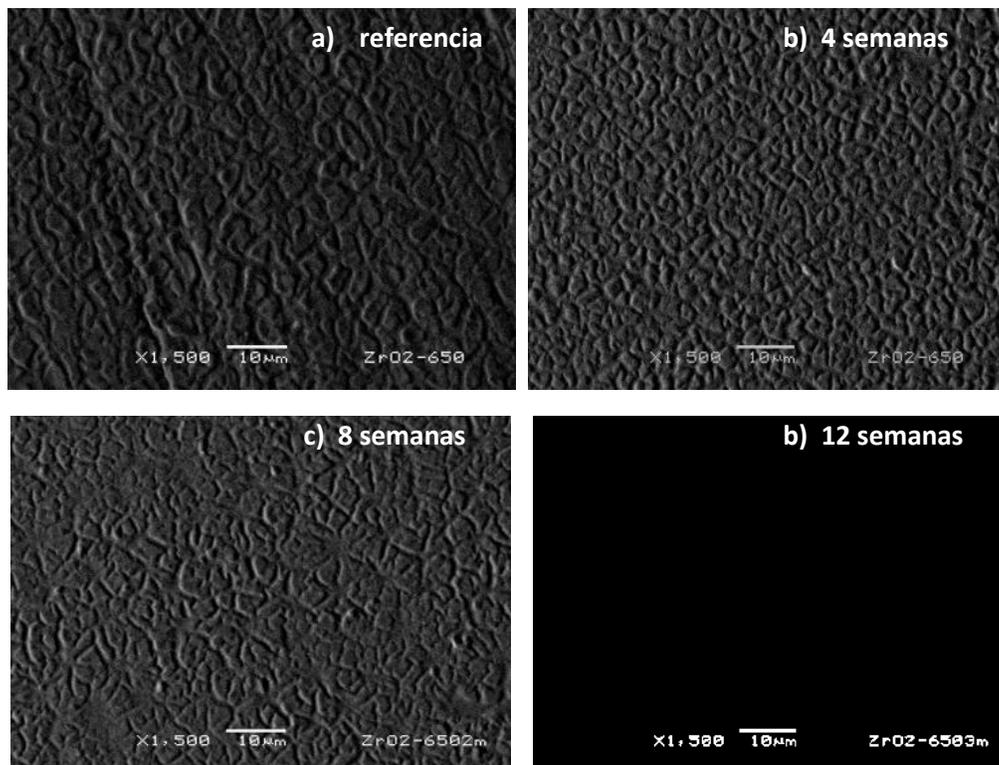


Figura 4.69.- Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $650^\circ C$  : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

Este comportamiento lo reporta Surviliene [122], quien realizó estudios de corrosión en recubrimiento de zirconia sobre sustratos de cromo, obtenidos mediante electroforesis. Determinó que los recubrimientos son muy resistentes al ataque de cloruros y a una mezcla de  $Na_2SO_4$  y  $H_2SO_4$  [120].

En la figura 4.70 imágenes de SEM, de la interfase del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L. En la imagen 4.70a, se muestra la referencia y se observa una superficie uniforme y regular. En la interfase ensayada durante 4 semanas no se detectan cambios en la morfología de la superficie (figura 4.70b). En cambio en la imagen de la figura 4.70c, se observa que el recubrimiento que se ensayó 8 semanas, se comienza a disolver. En la imagen de la interfase ensayada 12 semanas, se aprecia que el recubrimiento se disuelve con el tiempo (figura 4.70d).

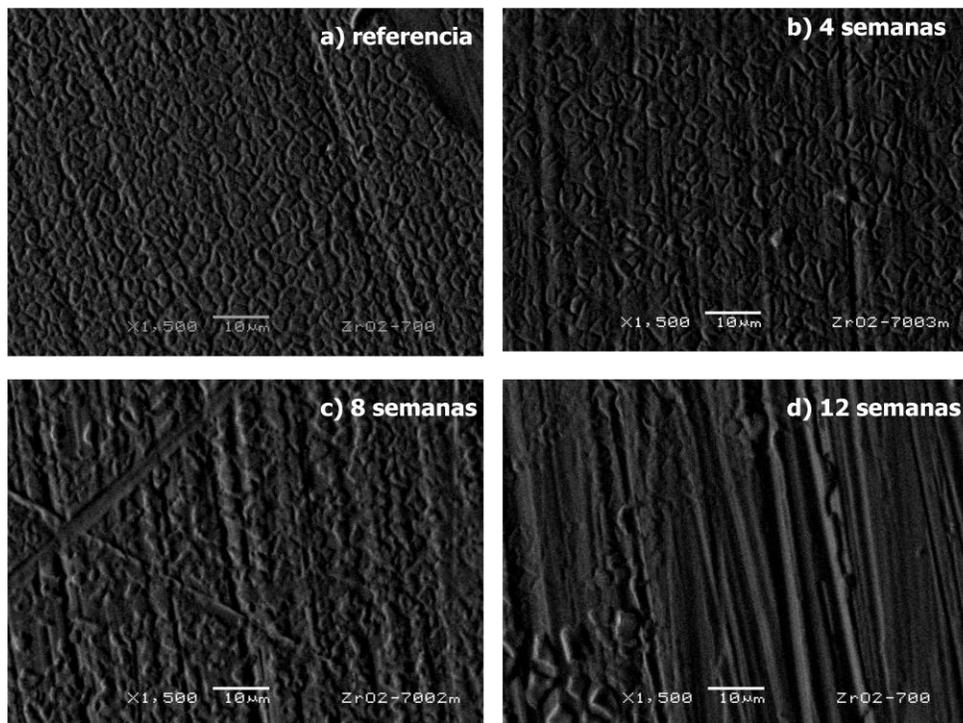


Figura 4.70.- Imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a  $700^{\circ}C$  : a) referencia, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas en solución Ringer.

La cuarta etapa de esta prueba de inmersión consistió en sumergir el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable en Solución Ringer. Por lo que esta prueba representa la evaluación global del comportamiento del sistema integrado bicapa en estudio.

En la figura 6.71, se muestran las imágenes obtenidas de sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 600°C. La figura 4.71a, corresponde a la muestra de referencia, en la figura 4.71b muestra la imagen de la muestra inmersa en solución Ringer durante 4 semanas. La figura 4.71c, corresponde a la imagen de la muestra ensayada durante 8 semanas y la figura 4.71d presenta la muestra ensayada durante 12 semanas.

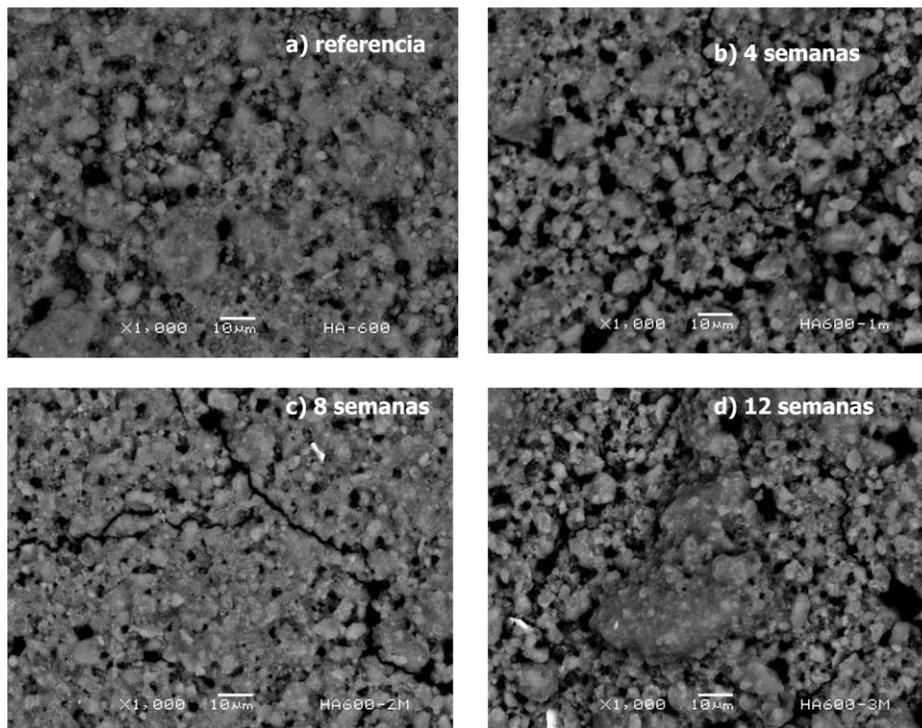


Figura 4.71.- Imágenes de SEM del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 600°C: a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

En la figura 4.72, se muestra la evolución de la superficie recubrimiento del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos: sin sumergir (figura 4.72a), sumergida en solución Ringer durante 4 semanas (figura 4.72b), 8 semanas (figura 4.72c) y 12 semanas (4.72d).

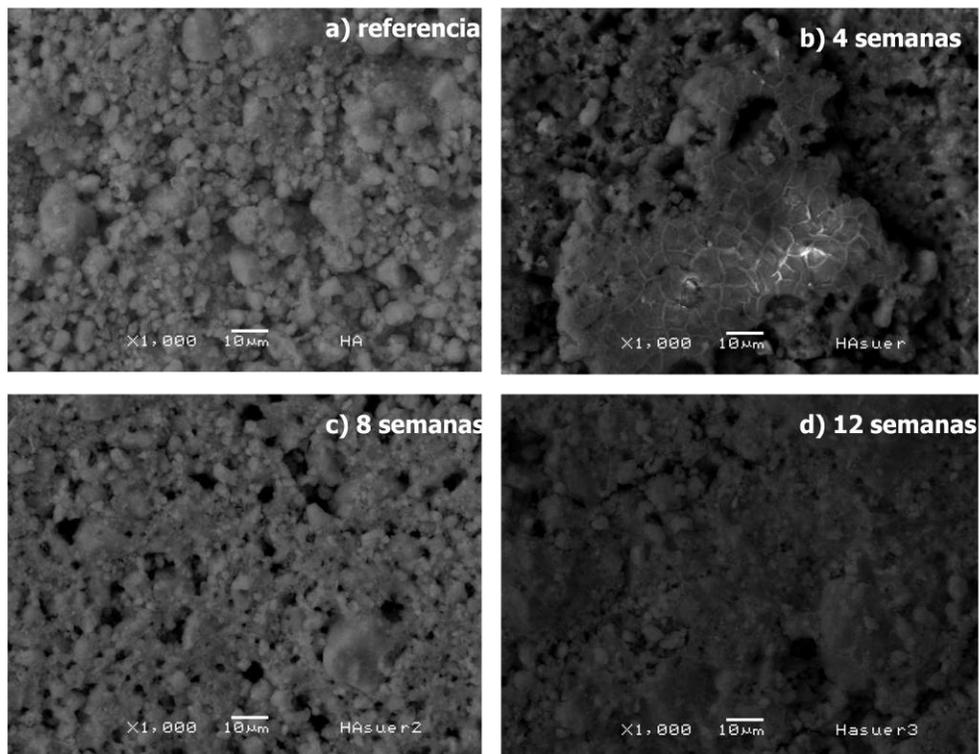


Figura 4.72.- Imágenes de SEM del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 650°C: a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

En la figura 4.73, se muestra la evolución de la superficie recubrimiento del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C durante 2 minutos. La figura 4.73a corresponde a la muestra de referencia, en la figura 4.73b

presenta la muestra sumergida en solución Ringer durante 4 semanas, 8 semanas (figura 4.73c) y 12 semanas (4.73d).

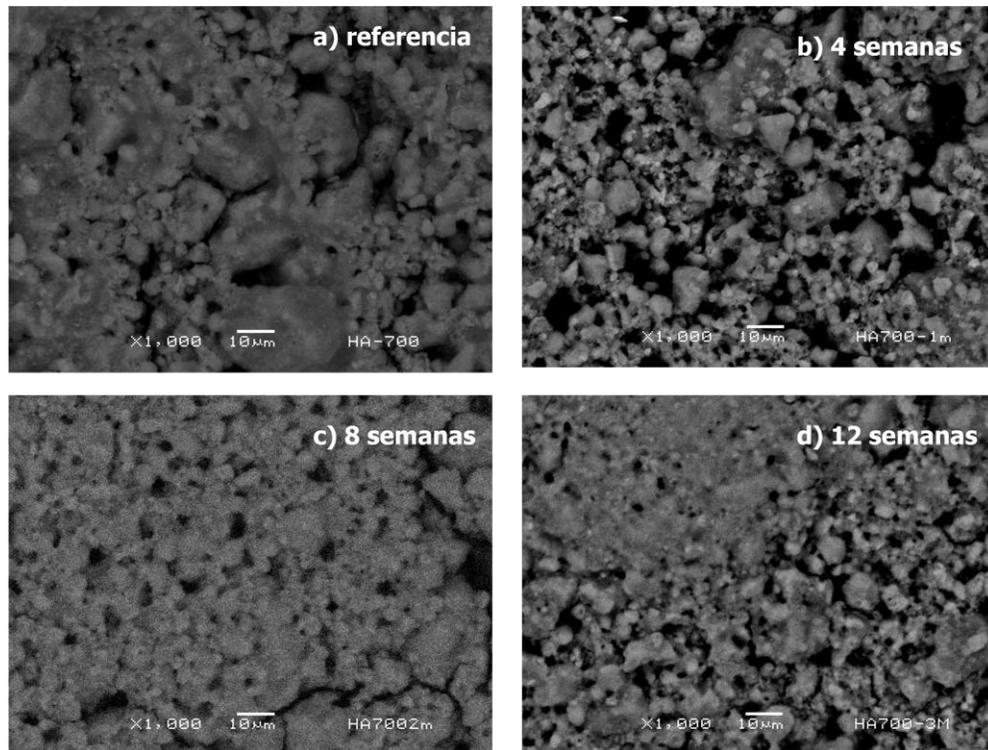


Figura 4.73.- Imágenes de SEM del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 700°C: a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

Como puede observarse en las imágenes, los recubrimientos sin sumergir en solución Ringer tienen una superficie rugosa, irregular y porosa, después de ensayar durante 4 semanas se observa que las superficies se vuelven porosas y tienen áreas de rugosidad uniforme. En los sistemas ensayados por 8 semanas se observa una porosidad más uniforme mientras que en los sistemas ensayados por 12 semanas la porosidad casi ha desaparecido. Esto es debido a que cualquier fosfato de calcio incluyendo a la hidroxiapatita en condiciones fisiológicas genera

hidroxiapatita, por los iones de Calcio, sodio, potasio, fósforo, hidrógeno y oxígeno de la solución Ringer que reaccionan con la superficie del recubrimiento generando e incrementando una resorción entre el tejido óseo y la pieza recubierta de hidroxiapatita o con algún fosfato de calcio compatible (octafosfato y difosfato de calcio) [123].

A pesar de que los cloruros atacaron fuertemente al acero inoxidable 316L, y al sistema  $Zr(OH)_4 + ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, en el caso de la hidroxiapatita y los fosfatos de calcio los iones de cloro estabilizan estos cerámicos provocando una precipitación homogénea y espontánea que da lugar a la formación de hidroxiapatita sobre la superficie del recubrimiento [124].

Cabe señalar que este proceso de formación de hidroxiapatita en la superficie se le conoce como método de depositación biomimético. Este método consiste en crecer hueso o hidroxiapatita en un sustrato, en condiciones fisiológicas a partir altas concentraciones de calcio en soluciones salinas [100].

En la figura 4.74, se observan imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 600°C. En la imagen de la figura 4.74a, se muestra la interfase antes de ser inmersa y se observa un recubrimiento de apariencia uniforme. A las 4 semanas de inmersión se observa

que sobre la superficie se localizan cúmulos de sales, que son residuos de la solución Ringer (figura 4.74b). En la figura 4.74c, se muestra la imagen de la interfase ensayada durante 8 semanas, en la que aun se distingue ligeramente el recubrimiento y algunos cúmulos de sales. A las 12 semanas (figura 4.74d) no se detecta el recubrimiento, y se observan sales en la superficie del sustrato.

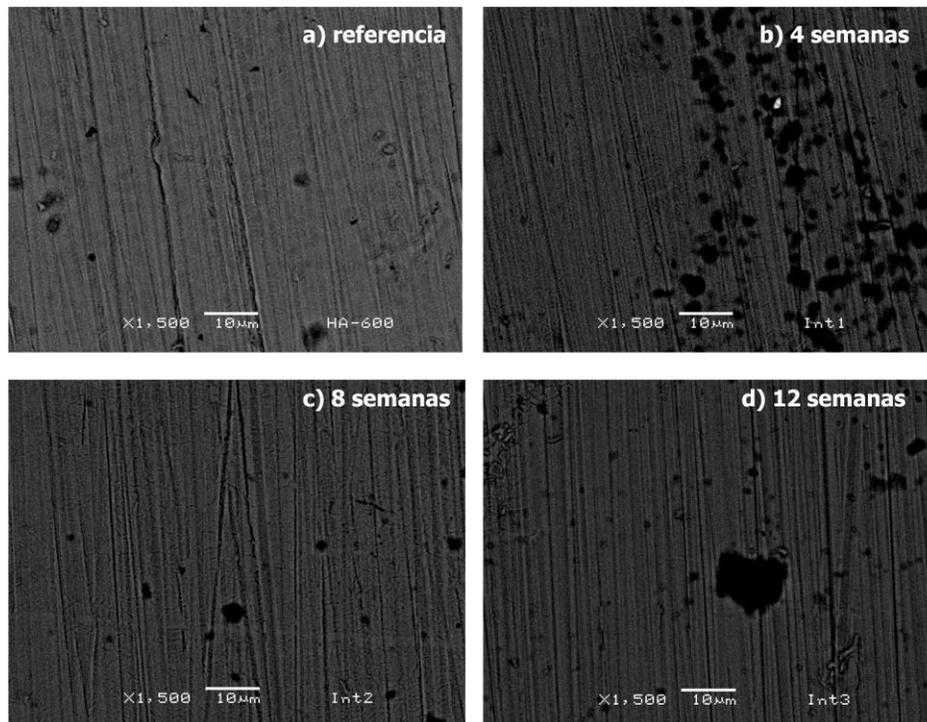


Figura 4.74.- Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero tratado térmicamente a 600°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

En la figura 4.75, se muestran imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 650°C. En la imagen de la interfase que sirvió como referencia (figura 4.75a) se observa una superficie muy lisa y uniforme. Hae Won-Kim y colaboradores [125], reportan una interfase muy

similar en su trabajo. Esta interfase la obtuvieron al depositar HA sobre sustratos de  $ZrO_2$ , al retirar el recubrimiento de HA, detectaron que la interfase era muy uniforme y lisa. La figura 4.75b, corresponde a la interfase inmersa 4 semanas y se observa una superficie lisa como si no existiera recubrimiento, además que no se ve deteriorada por el ataque de cloruros. En la imagen de la interfase inmersa 8 semanas (figura 4.75c), se observa la incipiente formación de cúmulos de sales, y no se detectan daños en la superficie. En la figura 4.75d, se muestra la imagen de la interfase inmersa 12 semanas, y se observan crecimientos de cúmulos de sales y sin daños en la superficie. En la misma referencia, Hae Won-Kim y colaboradores [125], realizaron pruebas de inmersión en sus sistemas e interfase y detectaron que el ataque de cloruros no afecta superficialmente a la interfase.

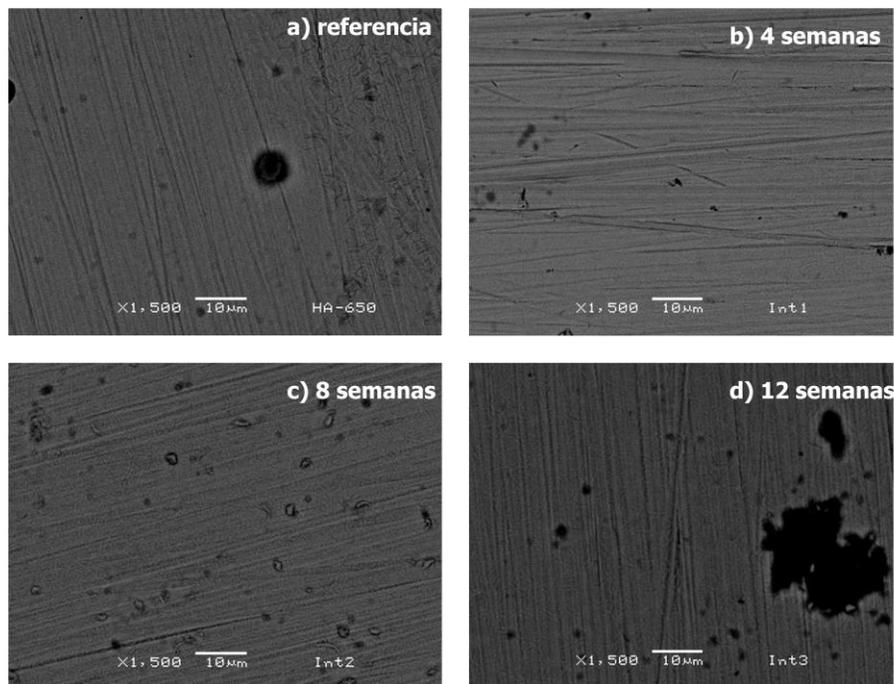


Figura 4.75.- Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero tratado térmicamente a 650°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

En las imágenes de SEM de la figura 4.76, se muestra el comportamiento de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratada térmicamente a 700°C. En la figura 4.76a, se observa una superficie irregular aun con restos de HA y en el fondo se aprecia parte del recubrimiento de ZrO<sub>2</sub>. En la imagen de la interfase (figura 4.76b), ensayada durante 4 semanas, se puede apreciar la formación de cúmulos de sales y no se detectan rastros del recubrimiento. En la figura 4.76c, se muestra la interfase ensayada durante 8 semanas y se detectan algunos puntos de picaduras y sales. En la interfase ensayada durante 12 semanas (figura 4.76d), se observan picaduras y cúmulos de sales mas grandes.

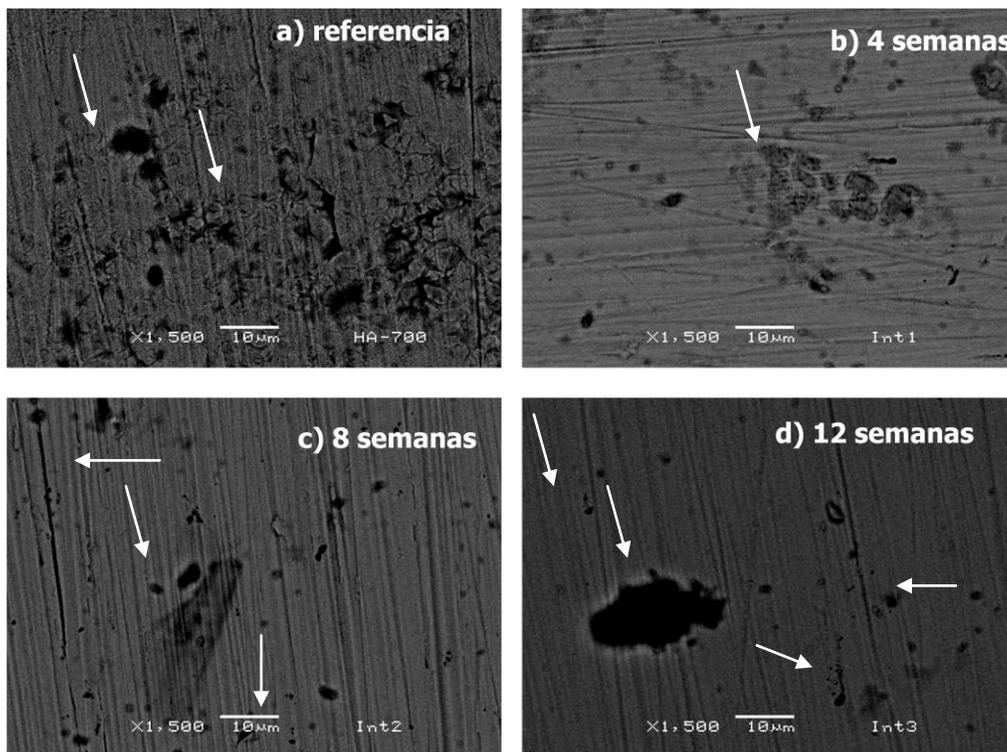


Figura 4.76.- Imágenes de SEM de la interfase del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 700°C. a) control, b) sumergida 4 semanas, c) sumergida 8 semanas y d) sumergida 12 semanas.

Con los resultados obtenidos en la prueba de inmersión se determina que los sistemas tratados térmicamente a 650°C durante 5 minutos, son resistentes al ataque de cloruros, esta prueba también corrobora los resultados anteriores de la pruebas aceleradas de corrosión (polarización cíclica y extrapolación Tafel), en las que también los sistemas tratados térmicamente a 650°C, son altamente resistentes a la corrosión fisiológica.

Por los resultados anteriormente descritos de caracterización estructural y corrosión fisiológica del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos, tiene mejores propiedades anticorrosivas que los otros sistemas, por lo cual se eligió para determinar su resistencia al desgaste.

#### 4.3. *Biomecánica.*

La vida útil de las prótesis oscila entre doce y quince años, pero dichas expectativas puede verse disminuida con la presencia de factores como el ataque fisiológico y el desgaste de las prótesis [126].

En este trabajo se ensayaron cabezales de cadera del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L y la interfase HA/ZrO<sub>2</sub>, tratados térmicamente a 650°C durante 5 minutos.

En la figura 4.77, se muestra la movilidad y carga aplicada de las articulaciones, durante los ensayos de biotribología según la norma ISO 14242 [62].

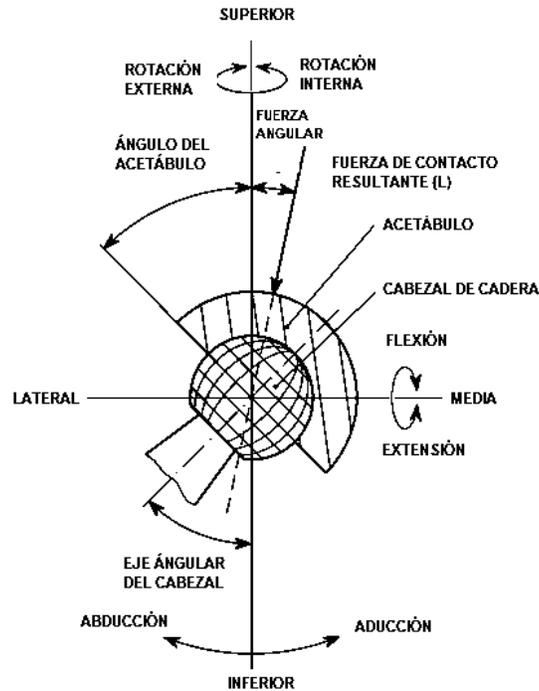


Figura 4.77.- Movilidad y carga en la articulación de cadera [62].

En la figura 4.78, se muestran las imágenes de SEM de las piezas ensayadas de acero inoxidable 316L. En la figura 4.78a, se observa que la superficie del acero antes de ensayo presenta porosidades. En la figura 4.78b, la imagen de la superficie del acero a 100X, después de la prueba biotribológica después de 20000 ciclos, la superficie presenta surcos en diferentes direcciones y hoyos en diferentes zonas. A mayores ampliificaciones 250X y 2000X (figuras 4.78c y d) se observa el daño provocado por fricción y fatiga. También en la imagen de SEM de la figura 4.78b, son observadas zonas de color gris oscuro que indican la

presencia de cúmulos de proteínas, esto es reportado por Chevalier [132] y Caton [133]. Un resultado similar lo reporta Nakajima y colaboradores [127], al ensayar acero inoxidable 304 en condiciones fisiológicas, al término de la prueba detectaron pérdida del material y la aparición de hoyos y marcas producidas por fatiga y fricción.

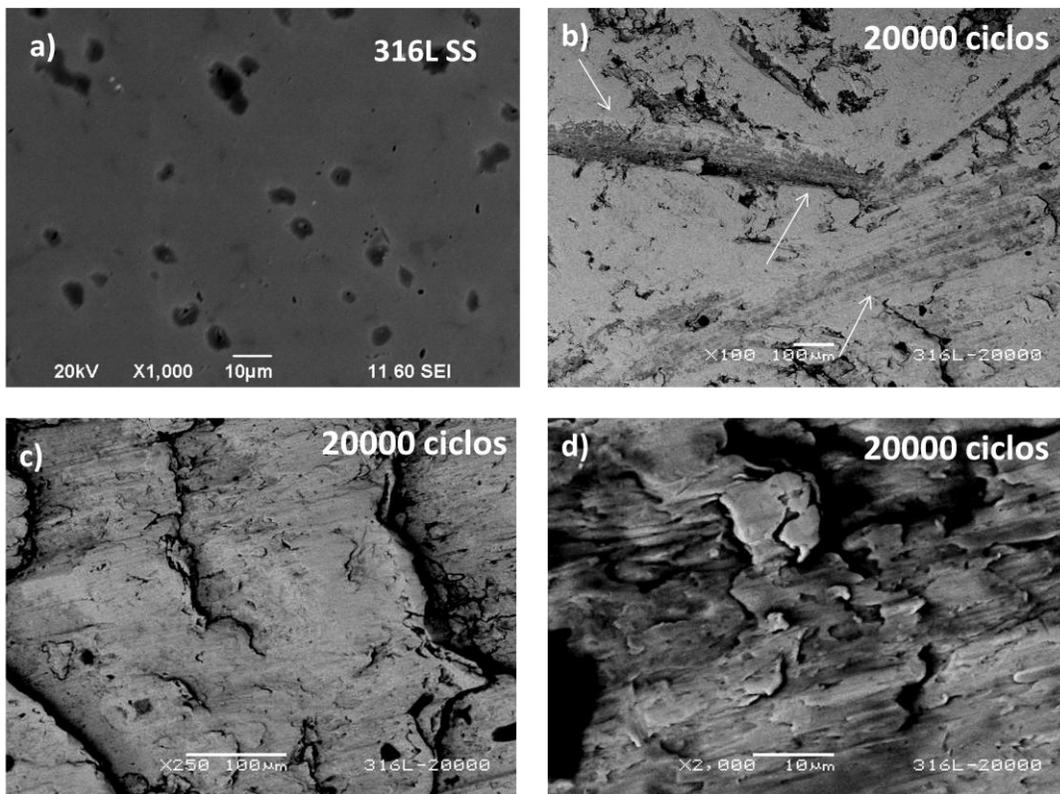


Figura 4.78.- Imágenes de SEM del acero inoxidable 316L, a) antes del ensayo biotribológico (1000X), después de 20000 ciclos a: b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

En la figura 4.79, se muestran las imágenes de SEM del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos. En la figura

4.79a, muestra la imagen de la superficie a 1000X y se observa lisa y uniforme. La imagen de SEM obtenida a 100X (figura 4.79b) muestra la superficie después de 20000 ciclos, y se observan surcos profundos provocados por fricción. En la figura 4.79c se presenta la imagen de la superficie a 250X en un hoyo y no se detectan la presencia de cúmulos de proteínas. A 2000X solo se detectan surcos y daños provocados por fricción (figura 4.79d). Aparentemente no hay evidencia de rastros del recubrimiento de  $ZrO_2$  en la superficie.

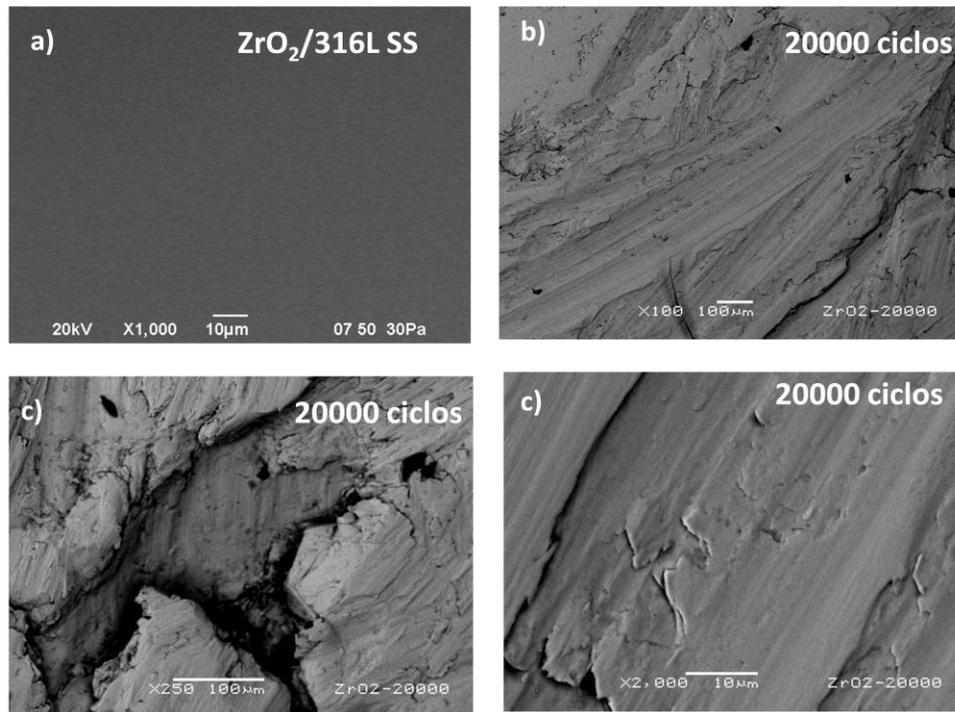


Figura 4.79.- Imágenes de SEM de sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a  $650^{\circ}C$ , a) antes del ensayo biotribológico (1000X), después de 20000 ciclos a b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

De Aza y et al [128], detectaron que la zirconia tetragonal tiene la propiedad de no dejar adherir proteínas a su superficie, este comportamiento se debe a que cuando las proteínas se adhieren producen puntos de corrosión localizada. La zirconia tetragonal por su alta resistencia a la corrosión, no permite la adherencia de proteínas, caso contrario la zirconia monoclinica que es susceptible a la corrosión. Algo muy similar detectó Patel y Spector [129], al analizar pares de fricción  $ZrO_2$ /UHMWP, y encontraron proteínas adheridas al UHMWP, caso contrario en la zirconia.

En la figura 4.80 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido en bajo vacío, en el modo de electrones retrodispersados o modo de composición del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L. En la figura 4.80a se observa que la superficie es porosa y rugosa antes del ensayo biotribológico. En la figura 4.80b, se aprecia que la superficie de este sistema después de 20000 ciclos, ya no existe la superficie rugosa y se detectan surcos de geometría circular, cada uno de los surcos contiene materiales de distinta composición, por lo que al obtener imágenes a mayores ampliaciones se observa que son depósitos de proteínas (figuras 4.80c y d). Estas proteínas son restos de suero fetal bovino que se utilizó como lubricante.

Para determinar que los residuos en los surcos son proteínas se realizó un microanálisis mediante espectroscopía de energía dispersa, el cual corrobora que

el residuo contiene fósforo en su mayor parte corresponde a las proteínas base fósforo del suero fetal bovino. También se detecta Ca y O, posiblemente son restos del recubrimiento de HA y se detectan los elementos que conforman al acero inoxidable 316L (figura 4.81a). También se obtuvo otro microanálisis de EDS de la parte externa del surco y se verifica que no son los elementos de los recubrimientos de Zirconia y HA, solo se detectan los elementos que conforman el acero (figura 4.81b).

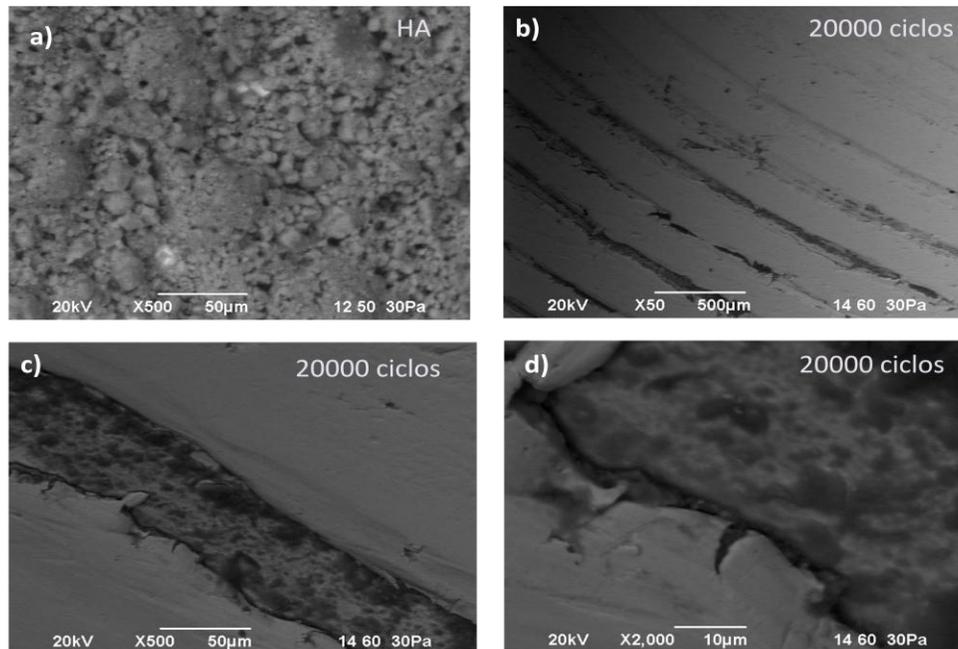


Figura 4.80.- Imágenes de SEM de sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C, a) antes del ensayo biotribológico, después de 20000 ciclos a b) 50X, c) 500X y d) 2000X.

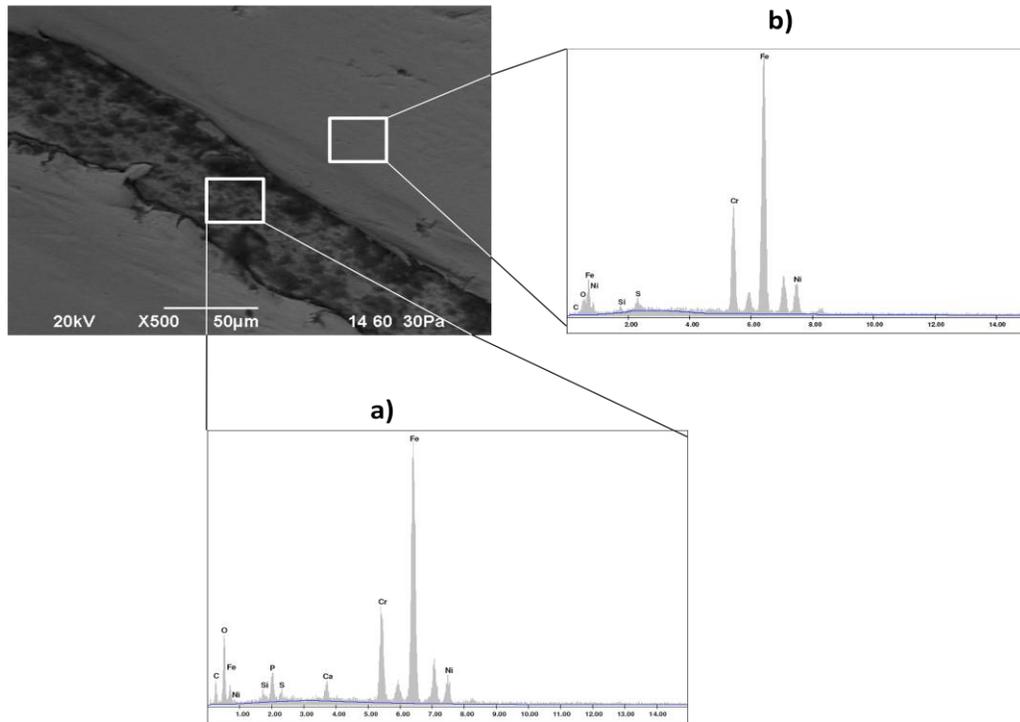


Figura 4.81.- Microanálisis de EDS del residuo de los surcos fuera de los surcos.

Hermanson y Söremark [130], detectaron que en compósitos biofuncionales de HA-ZrO<sub>2</sub>, las propiedades mecánicas resultaron buenas, al evaluar las propiedades mecánicas del compósito a 37°C y como lubricante solución de NaCl; observaron que también hubo un desprendimiento importante de HA del compósito. Sin embargo, estos residuos no son tóxicos, debido a que la HA juega un papel importante durante el desgaste natural de los huesos, facilitando la estabilidad mineral general del organismo.

Por otra parte Wang et al [131], determinaron que el sistema HA/ZrO<sub>2</sub> parcialmente estabilizado, tiene la propiedad de atraer y fijar proteínas, con lo que se consigue una lubricación marginal eficiente y esto es notorio durante la prueba de desgaste.

Cabe señalar que el tipo de lubricación en este trabajo de tesis doctoral es marginal, lo que significa que las articulaciones ensayadas cuentan con el mínimo necesario de lubricante entre el cabezal de cadera y el acetábulo.

En la figura 4.82, se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido en modo de bajo vacío y con electrones retrodispersados o modo de composición de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L. En la figura 4.82a, se observa que la interfase es lisa y uniforme antes del ensayo biotribológico. En la figura 4.82b, muestra el mismo sistema pero después de 20000 ciclos, y se observa que existe una capa de proteínas adherida a la superficie, en otra zona se observan surcos y sus alrededores muy dañados, con algunos depósitos de proteínas, lo que significa que la muestra se dañó por fricción severa (figura 4.82c). En la imagen 4.82d, se observa el interior de un surco y se detectan residuos de proteínas.

Lo anterior lo confirman los microanálisis de EDS, de los alrededores de la superficie al detectarse fósforo, calcio y los componentes del acero (figura 4.83).

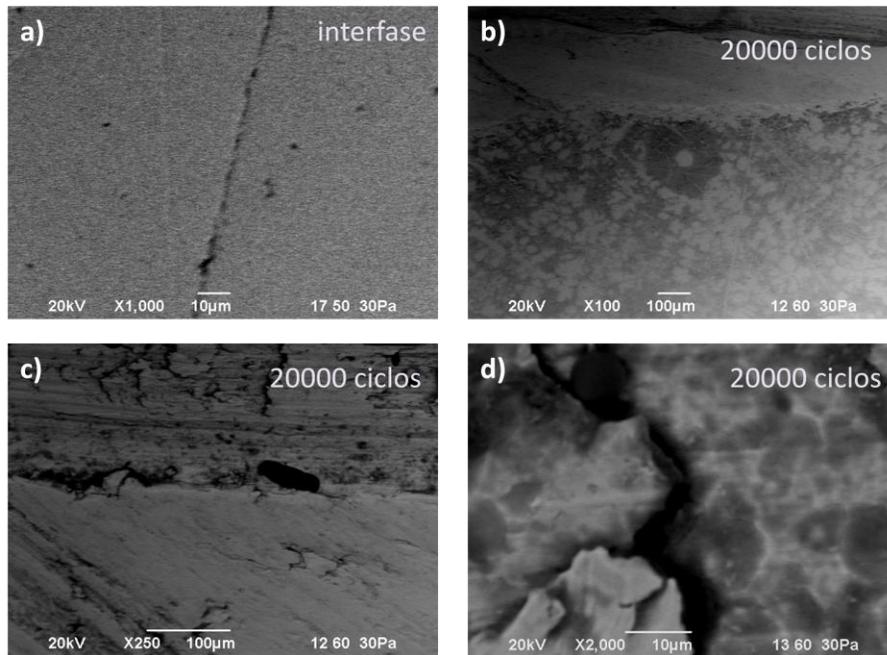


Figura 4.82.- Imágenes de SEM de la interfase HA/ZrO<sub>2</sub> del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C, a) antes del ensayo biotribológico, después de 20000 ciclos a b) 100X, c) 250X y d) 2000X.

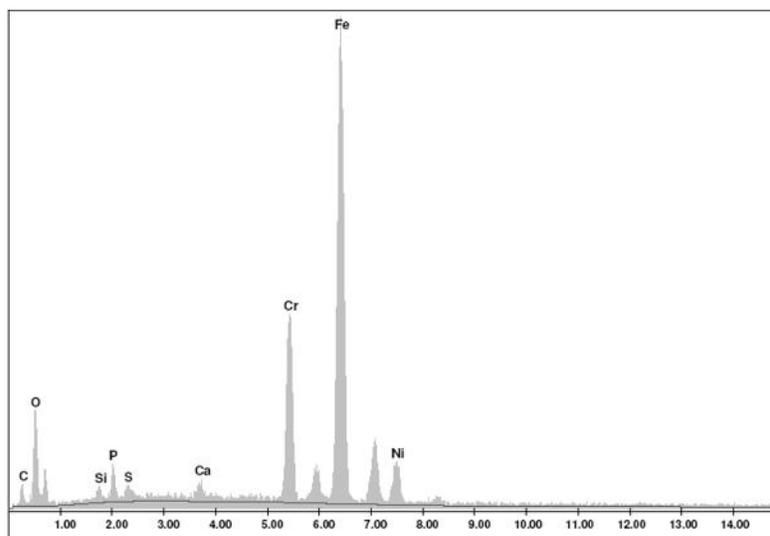


Figura 4.83.- Microanálisis de EDS de la superficie de la interfase.

La adherencia de proteínas, según Chevalier y sus colaboradores [132], es debida a que la zirconia tetragonal se transforma a la fase monoclinica por fricción. Además esta transformación también la detectan al tener agua o suero fetal bovino como lubricante.

Caton [133], también detecta la transformación  $t \rightarrow m$  y la adherencia de proteínas sobre la zirconia, y determina que la adherencia de proteínas sobre la superficie son puntos incipientes de corrosión

Por otra parte Pfaff y Willmann [134], determinaron que la descomposición hidrotérmica de la zirconia in Vivo tarda aproximadamente 10 años, sin embargo, cuando se tiene la fase monoclinica distribuida heterogéneamente, se generan puntos de tensión, por lo que decrecen la propiedades mecánicas y las articulaciones fallan inminentemente in Vivo. Además Piconni et al [135], detectaron fracturas en cabezales de cadera originadas por la transformación hidrotérmica de la zirconia. También observaron cúmulos de proteínas cercanos a las fracturas, así como corrosión por picaduras en la zirconia.

En la prueba biotribológica no solo es indispensable analizar la superficie sino también la pérdida de peso, que proporciona mayor información acerca del material desprendido, que podría salir al torrente sanguíneo.

En la tabla 2 se muestra el peso de las articulaciones (cabezales de cadera y acetábulos) antes de comienzo de la prueba y en la tabla 3 se muestra la pérdida de peso total de las articulaciones (cabezales de cadera y acetábulos) después de 20000 ciclos de ensayo. Este comportamiento se esquematiza en la figura 4.84, que es la gráfica del % de pérdida de peso Vs. el número de ciclos de cabezales de cadera y acetábulos del acero inoxidable 316L, y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L y de la interfase HA/ $ZrO_2$  del mismo sistema. En la gráfica del sistema completo pierde más peso que la interfase, pero la interfase presenta más daño que el sistema completo. Esto es debido a que el recubrimiento de HA, aparentemente tiene baja resistencia al desgaste comparado con la interfase HA/ $ZrO_2$ , sin embargo, el recubrimiento al desprenderse sirve como lubricante sólido. El sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, presenta un comportamiento similar al del sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L hasta 12000 ciclos en los acetábulos, para después perder peso abruptamente después de 12000 ciclos. En los cabezales de cadera del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L se presenta una pérdida inicial menor que el acero inoxidable 316L, lo que indica que el recubrimiento de  $ZrO_2$  protege al acero, posteriormente después de 12000 ciclos pierde muy rápidamente peso. La diferencia de comportamiento entre cabezales de cadera y acetábulos es debido a que el acetábulo está fijo en el portamuestras del biotribómetro y el cabezal de cadera está en constante movimiento durante la prueba (similar a la articulación de cadera en el cuerpo humano). En cuanto a la pérdida de peso que se registra en el acero, es debida a la carga aplicada y al tipo de movimientos que se desarrollan durante la prueba, perdiendo peso significativamente desde el inicio.

**Tabla 2. Peso inicial de la articulaciones de acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L y la interfase  $HAZrO_2$ .**

<b>Material</b>	<b>Cabezales de cadera</b>	<b>Acetábulos</b>
316L SS	128.960 g	161.385 g
$ZrO_2$ /316L SS	129.433 g	161.617 g
HA/ $ZrO_2$	129.208 g	161.657 g
HA/ $ZrO_2$ Interface	128.200 g	161.656 g

**Tabla 3. Pérdida total de peso en articulaciones de acero inoxidable 316L y de los sistemas  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L y la interfase  $HAZrO_2$ .**

<b>Material</b>	<b>Cabezales de cadera</b>	<b>Acetábulos</b>
316L SS	2.201 g	1.014 g
$ZrO_2$ /316L SS	2.697 g	1.163 g
HA/ $ZrO_2$	0.074 g	0.046 g
HA/ $ZrO_2$ Interface	0.021 g	0.013 g

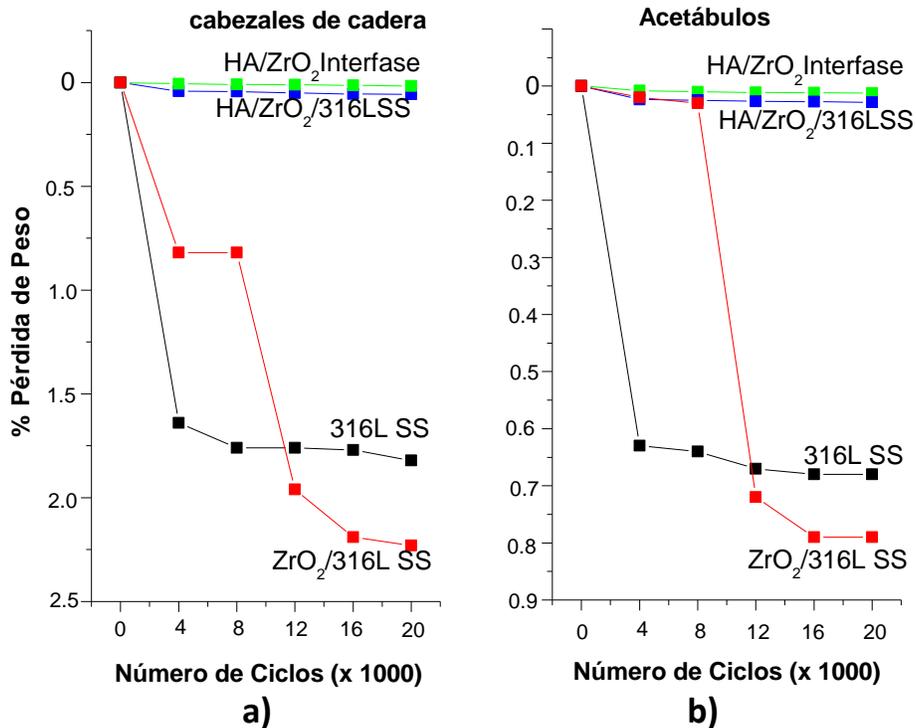


Figura 4.84.- Gráficas de Pérdida de peso Vs. Número de Ciclos de a) cabezas y b) acetábulos.

Este comportamiento lo reporta Affatato [136], al analizar articulaciones de cadera ZrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y HA/ZrO<sub>2</sub>-HA/ZrO<sub>2</sub>, en condiciones fisiológicas con suero fetal bovino como lubricante. En su trabajo determinó que los pares ZrO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> tienen muy buena resistencia al desgaste, pero detectó la transformación hidrotérmica de la zirconia. En cambio el par ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, detectó que se reduce la incidencia de fracturas y con los pares HA/ZrO<sub>2</sub>-HA/ZrO<sub>2</sub>, aparte de mejorar significativamente la resistencia al desgaste, el material no pierde su carácter de bicompatibilidad. También Baroud y Willmann [137], determinaron que los recubrimientos de HA, tiende a desprenderse, pero las partículas desprendidas

por desgaste no son tóxicas, por lo que no pierden la propiedad de biocompatibilidad.

Además Brian R. Lawn [138], ha determinado que las estructuras de tricapa (cerámico/cerámico/sustrato), han tenido muy buena aceptación en el área de biomecánica, especialmente en piezas dentales y prótesis ortopédicas. Debido a que estos sistemas o estructuras de tricapa actúan como sistemas de núcleo-coraza. En la parte cerámico/cerámico, actúa como coraza y es la parte funcional del sistema. La parte cerámico/sustrato actúa como núcleo, protegiendo al sustrato del ataque fisiológico, por lo que el diseño de estos materiales debe ser muy meticuloso.

Cabe señalar que los patrones de las marcas detectadas en las superficies de los acetábulos y cabezales de cadera, ocasionadas por el ciclo de marcha y de ciclo de Paul. Estas marcas coinciden con las marcas descritas por Calonius y Saikko en 2002 [139, 140]. En la figura 4.82, se observa que el biotribómetro FIME II, simula a la perfección los movimientos de FE, AA y IER.

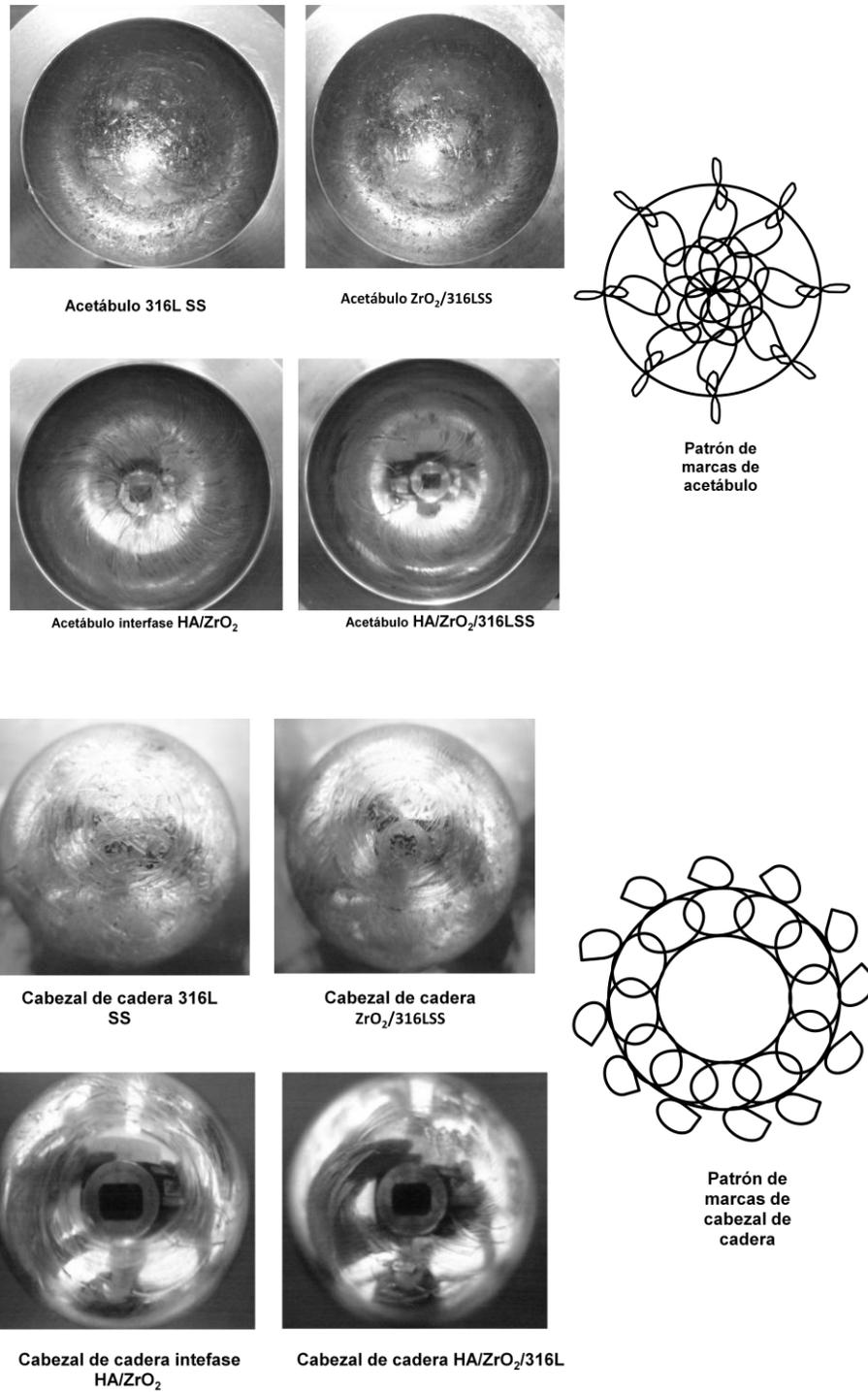


Figura 4.82.- Marcas producidas durante la prueba de desgaste de acetábulos y cabezales de cadera de acero inoxidable 316L, del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, la Interfase y el sistema  $HA/ZrO_2$  acero inoxidable 316L, comparados con los patrones de marcas de acetábulo y cabezal de cadera.

Por otra parte Reinisch, Judmann y Pausschitz [141], basándose en la norma ISO 14242. Determinaron que 5,000,000 ciclos equivalen a 5 años de servicio de la articulación in Vivo. Con este dato se determinó que 20000 ciclos que duró la prueba biotribológica equivalen a 7.3 días de servicio en los sistemas ensayados. Además Bergman [142], determinó que una persona camina 6 Km/hr en promedio. Por lo que se puede determinar que en 7.3 días una persona con prótesis de articulación de cadera camina 1051.2 Km.

Con respecto a la pérdida total de peso en los dos sistemas ensayados, se perdieron en su gran mayoría el recubrimiento de HA y ZrO<sub>2</sub> en el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L.

Estos resultados obtenidos según la norma ISO 14242, no podrían ser válidos por el bajo número de ciclos, ya que para ser válidas tendrían que ensayarse durante 5,000,000 ó 3,000,000 ciclos. Por los resultados de biotribología, el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L puede servir como material andamio óseo o como material de reemplazo dental.

## V. Conclusiones.

Los tratamientos térmicos realizados a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente, evitaron que el acero inoxidable 316L se degradara térmicamente. También se determinó que el recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  tratado térmicamente a 600°, 650° y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos respectivamente, cristalizara en zirconia tetragonal y monoclinica. Además de anclarse químicamente con la cromita de la superficie del acero inoxidable 316L, lo que permite que el recubrimiento de zirconia se establezca parcialmente en la fase tetragonal.

El recubrimiento de  $Zr(OH)_4+ZrO_2$  también cristaliza cuando se deposita el recubrimiento de hidroxiapatita. Al tratarse térmicamente a 600, 650 y 700°C durante 5, 5 y 2 minutos, respectivamente, los dos recubrimientos en forma simultánea, se cristalizó la zirconia en fase tetragonal y monoclinica y hubo formación de fosfatos de calcio, que son productos de la descomposición térmica de la Hidroxiapatita. Estos fosfatos también son biocompatibles y la descomposición solo se da en la interfase HA/ $ZrO_2$ , como lo demuestran los difractogramas de rayos X, espectros de infrarrojo en modo de reflectancia especular y los análisis térmicos.

Por lo tanto, los sistemas HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L tratados térmicamente a 600°, 650° y 700°C, durante 5,5 y 2 minutos respectivamente, en cuanto a la

caracterización estructural, podrían considerarse como biomaterial de replazos articulares.

En cuanto a los resultados de corrosión fisiológica, los sistemas ensayados se comportaron de diferente manera, la única constante en todos los sistemas es que son susceptibles a nuclear y propagar picaduras. En las pruebas de polarización cíclica y extrapolación Tafel, las muestras tratadas térmicamente a 650° durante 5 minutos, mejoraron el comportamiento y velocidad de corrosión del acero inoxidable 316L. Tal es el caso del sistema  $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L que mejora en velocidad de corrosión al acero en 0.061 mm/año, la interfase HA/ $ZrO_2$ , mejora en velocidad de corrosión al cero en 0.026 mm/año, en cambio el sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, lo mejora en cuanto a comportamiento, debido a que el resultado de disolución es parte del proceso de remineralización ósea. Estos resultados también se corroboran la prueba de inmersión, en la que en las superficies de las muestras, después de 12 semanas en inmersión en solución Ringer se encuentran en óptimo estado.

Por lo anterior el sistema HA/ $ZrO_2$ /acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos, en combinación con las propiedades anticorrosivas de cada uno de los materiales que lo componen, es candidato a utilizarse como biomaterial por su buena resistencia a la corrosión fisiológica.

Por los resultados obtenidos en las pruebas de caracterización estructural y corrosión fisiológica el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos se eligió para ser ensayado en un biotribómetro de articulación de cadera durante 20,000 ciclos y con suero fetal bovino diluido en agua como lubricante, determinándose que es necesario mejorar sus propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste.

En conclusión el sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, tratado térmicamente a 650°C durante 5 minutos es buen candidato para utilizarse como biomaterial para andamio óseos y material de reemplazo dental.

Por lo tanto, este sistema podría mostrar un alto porcentaje de biocompatibilidad reduciéndose así el riesgo de rechazo in vivo.

## **VI. Recomendaciones para trabajos futuros.**

Es recomendable caracterizar el compuesto HA-ZrO<sub>2</sub>, para utilización en rellenos, recubrimientos híbridos y cementos óseos.

Realizar el análisis cinético, del sistema HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable mediante análisis térmicos a velocidad de calentamiento de 10<sup>o</sup>/min, además de sustituir el acero por cromita en polvo, para no tener variaciones o curvas erráticas.

Determinar el diagrama de equilibrio del sistema HA-ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para tener una idea de que compuestos y fases exactas que se forman en cada temperatura.

Realizar análisis de impedancia electroquímica de los sistemas HA/ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, en condiciones fisiológicas durante 3 meses para determinar la duración precisa de los recubrimientos en el ambiente fisiológico.

En cuanto a la parte biomecánica, determinar la dureza del sistema ZrO<sub>2</sub>/acero inoxidable 316L, así como de la interfase mediante un nanodurómetro, aparte de determinar la flexión, tensión y compresión.

Mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos, para utilizarse en reemplazos articulares.

Analizar y caracterizar las partículas de desgaste generadas durante la prueba biotribológica vía microscopía electrónica de transmisión, lavadas y sin lavar para determinar el efecto de las proteínas sobre la partículas de desgaste y si llegan a formar un material de núcleo-coraza.

Probar el material con células en condiciones fisiológicas in vitro y de acuerdo a los resultados que se obtengan ensayar el material in vivo.

## VII. Referencias

1. Documento. La década de los huesos, revista Muy Interesante. Agosto de 2003, p 5-18
2. Dr. Rafael Rodríguez Cabrera. Autocuidado de la salud en Ortopedia, A tu salud, Revista de medicina preventiva. IMSS, No. 4, junio de 200, p 34-39.
3. Dr. Juan Carlos de la Fuente y Dr. Gilberto Meza Reyes, Prótesis Maravillosas; A tu salud, revista de medicina preventiva. IMSS, No. 4, junio 2004, p 72-75
4. P. M. Brooks Musculoskeletal medicine: the Challenge of the bone joint decade. APLAR. Journal of Rheumatology, 2004, 7.272-277.
5. SCHMIDT, Raines. Werlestoffverhalten in biologischen systemen. Ed. Springer, Berlin 1994.
6. Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schben, E. Jack Lemons. Biomaterials Science, Second Edition. Elsevier Academic Press. U.S. A (2004).
7. Christopher Yip. Biomaterials in Reparative Medicine, Biorelevant structure-property Analysis. Ann. N. Y. Acad. Sci. 961:109-111 (2002).
8. Jesús Manuel Dorador González. Robótica y Prótesis Inteligentes, Ciencia y Desarrollo, CONACYT, Julio 2005, p 40-45
9. Joon B. Park and Joseph D. Bronzino. Biomaterials Principles and Applications, CRC Press (2003).
10. Manuel Delgado Rosas y Jaime Enriquez Espino. Distribución de esfuerzos en una prótesis parcial de cadera cementada. Ingeniería Mecánica, Tecnología y desarrollo. Vol. 2. No. 1, septiembre 2005, p 1-5.
11. Centro Nacional de Rehabilitación. Estadísticas de Intervenciones Quirúrgicas de alta Complejidad del Instituto de Ortopedia. 2001 – 2005.
12. Alfaro Hernández Salvador. Estructura y morfología de las cerámicas de calcio. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias. Especialidad en Materiales. Instituto Politécnico Nacional. México, D. F. Diciembre de 1997, p 3-10.
13. Fathi, M. H. et al. In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implant. Dental Materials. Vol. 19 (2003) 188-198.
14. <http://www.outokumpu.cssdom.com>
15. J. Helsen Jürgen and Breme H. Metals as Biomaterials. Ed. Wiley. U. K. 1998.
16. J. Walczak, F. Shahgaldi, F. Heatley. In vivo Corrosion of stainless-steel hip implants: morphology and elemental compositions of corrosion products. Biomaterials. Vol. 19 (1998) 229-237.
17. S. Morais, J. P. Sousa, M. H. Fernandes, G. S. Carvalho, J. D. de Bruijn, C. A. van der Blitterswijk. Effects of AISI 316L corrosion product in vitro bone formation. Biomaterials. Vol. 19 (1998) 13-21.
18. L. L. Hench. Bioceramics. Journal of the American Ceramic Society 81[7] 1705-28 (1998).

19. Picconi, C. and Maccauro G. Zirconia as a biomaterial. *Biomaterials* 20 (1999) 1-25.
20. PowderCell. Programmed by Werner Kraus & Gert Nolze (BAM Berlin)© subgroups derived by Ulrich Müller (Gh Kassel) W. Kraus, G. Nolze
21. <http://www.azom.com/details.asp?articleID=107>
22. O. van der Biest, S. put, G. Anné, J. Vleugels. Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects. *Electrophoretic deposition: fundamentals and applications. Journal of Materials Science.* 39(2004) 779-785
23. B. Bermúdez-Reyes, F. J. Espinoza-Beltrán, I. Espitia-Cabrera and M .E. Contreras-García. Charaterization of HA/ZrO<sub>2</sub> – Base Bilayer on 316L Stainless Steel Substrates for Orthopedic Prosthesis applications. *Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc.* Vol. 9[2] 141-148 (2007).
24. <http://www.ci.noda.sut.ac.jp:1803/eng/studies/epd.html>
25. Mario Flores Acosta. Manual de elaboración de películas delgadas mediante la técnica de serigrafía. Centro de Investigación y Estudios Avanzados del I. P. N.- Unidad Querétaro. Agosto de 2003, p 1-13.
26. Dietrich E. Reimer. Analytical engineering model of screen printing process: part I. *Solid State Technology.* August 1988. 107-11
27. Dietrich E. Reimer. Analytical engineering model of screen printing process: part II. *Solid State Technology.* September 1988. 85-90
28. Skely, Julian. Fenómenos de Flujo en Procesamiento de Metales. Ed. Limusa, 1998.
29. Armando Acuña Ortega. Manual de serigrafía artística y comercial. Chile, 2004.
30. W. T. Godbey and A. atala. In Vitro sytems for Tissue Engieneering. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 961:10-26 (2002).
31. J. M. Albella, et al. Introducción a la Ciencia de Materiales. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Universidad de Madrid, España (1998).
32. Marcelo Alonso y Edward Finn. Física. Volumen III. Fundamentos Cuánticos y Estadísticos. Edición Revisada y Aumentada. Addison-Wesley Longman. México 1986.
33. Ron Jenkins and Robert L. Snider. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. A Wiley-Interscience Publications, Jonh Wiley & Sons, Inc. USA 1996.
34. Joseph I. Goldstein and et al. Scanning Electron microscopy and X- Ray Microanalysis, a Text for biologists, Materials Scientist and Geologist. Plenum Press. U. S. A. (1992).
35. Michael W. Davison and Mortimer Abramowitz. Óptical Microscopy. The Florida State University and Olympus America Inc. U. S. A. (2002). 1- 45.
36. Christopher Richard Bruñidle, Curso corto: Materials Characterization, Sociedad Mexicana de Ciencias de Superficies y Vacío A. C. XXI Congreso Nacional, México 2001.
37. Douglas A. Skoog, James J. Leary. Analisis Instrumental, Mc Graw Hill, Cuarta edición, México 1994.

38. PIKE Technologies. Specular Reflectance – Theory and Applications. Application Note. 2005, pp 1-9.
39. NRL Code 6177. Atomic Force Microscopy Measuring Intramolecular Interaction Forces (2004).
40. SPM, Techniques, Veeco Micra Ingeniería, Agosto de 2005.
41. Nathan S. Claxton, Thomas J. Fellers and Michael W. Davison. Laser Scanning Confocal Microscopy. OLYMPUS 2005, p 1-37.
42. OLYMPUS. Confocal Laser Scanning microscopy. LEXT 3D. 2008, p 1-8
43. Arthur W. Adamson and P. Alice Gast. Physical Chemistry of Surfaces. Sixth Edition, Wiley-Interscience Publications. U. S. A. (1997).
44. Milton Ohring. The Materials Science of Thin Films Technology. Academic Press. U. S. A. (2001).
45. Jeroen van den Berg. Thermal Analysis (TA). Technical Note 18. Phillips Research Materials Analysis. December 2005, p 1-4.
46. Diccionario de Química. Larousse Editorial. 2006
47. A. Ravaglioli and A. Krajewski. Bioceramis. Chapman and Hall. 1992.
48. Soluciones Isotónicas. Secretaría de Salud. 2005, 1-27
49. F2129-06 ASTM International, p 1-8.
50. John M. West. Corrosión y Oxidación. Editorial Limusa, México, 1986.
51. J. Genescá. Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de Corrosión. UNAM. 2000, p 1-20.
52. Carlos Arganis. Corrosión por picaduras y por hendiduras. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Mexico. 2007, 1-5.
53. ASTM G31: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM Internacional [www.astm.org](http://www.astm.org)
54. Bunsen Wong , Lloyd Brown and Gottfried Besenbruch. Effect of Long Term Immersion and Material Processing on the Corrosion Performance of Heat Exchanger Construction Materials for Hydrogen Iodide Decomposition. General Atomics (2005), pp 32-38.
55. Thomas P. Schmalzreid and John J. Callaghan. Wear in total Hip and Knee Replacements. The Journal of Bone and Joint Surgery. Vol. 81-A, No. 1, January 1999, pp 115-136.

56. Nils A. Steika Jr. A Comparison of the Wear Resistance of Normal, Degenerate, and Repaired Human Articular Cartilage. Thesis submitted to the faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University. October 29, 2004, pp 25-30.
57. Atlas Ilustrado de Anatomía. Susaeta Ediciones. Madrid España (2002).
58. Tiina Ahlroos. Effect of lubricant on the wear of prosthetic joint material. Acta Polytechnica Scandinavica (2001), pp 7-9.
59. Javier Alonso Ortega Saenz. Desarrollo de un simulador de cadera incluyendo microseparación de prótesis totales de cadera. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales. UANL, Junio de 2007, p 10-19.
60. S. Affatato, W. Leardini, and M. Zavalloni. Hip Joint Simulators: State of the Art. 10<sup>th</sup> Ceramtec International Congress. 6<sup>th</sup> Symposia: Tribology (2006), pp 171-180.
61. Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez. Influencia microestructural y dimensional en el desgaste de prototipos de prótesis de cadera metal-metal fabricadas en Co-Cr-Mo-C. Tesis para la obtención de grado de Doctor en Ingeniería en Materiales. UANL 2004, p 6-17.
62. J. M. Rodríguez Lelis, A. Abúndez P., Claudia Abúndez P., S. Chinchilla G. Evaluación del desgaste de las prótesis cerámicas de cadera recubiertas con DLC por triboadhesión. Parte I- Diseño de la máquina de deposición y desgaste. Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica. Vol XXVII. Num. 1, Junio 2006, pp 23-30.
63. Someswar Datta. Application of design of experiment on electrophoretic deposition of glass-ceramic coating materials from aqueous bath. Bull. Mater. Vol. 23, No. 2. April 2000, pp 125-129 Indian Academic of Sciences.
64. A. Mlishev, C. Nikolaiev, Y. Shuvalov. Tecnología de los Metales. Editorial Mir. URSS 1979. p. 65-70.
65. F. P. Venable and L. V. Giles. Zirconil Basic Chromate. 1918. NIST Property, pp 1653-1656.

66. Peter D. Southton, J. R. Bartlett, James L. Woolfrey and Besim Ben-Nissan. Formation and Characterization of an Aqueous Zirconium Hydroxide Colloid. *Chem. Mater.* 2002, 14, 4313-4319.
67. M. E. Manríquez, T. Lopez, R. Gómez J. Navarrete. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides with controlled acid-basic properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 220 (2004) 229-237.
68. C. Morterra, G. Meligrana, G. Cerrato, V. Solinas, E. Rombi and M. F. Sini. 2,6-Dimethylpyridine Adsorption on Zirconia and Sulfated Zirconia systems. An FTIR and Microcalorimetric study. *Langmuir* 2003, 19, 5344-5356.
69. I. Zhitomirsky. Ceramic Films Using Cathodic Electrodeposition. *JOM-e*, 52(1)2000.
70. Meijun Li, Zhaochi Feng, Guang Xiong, Pinliang Ying, Qin Xin and Can Li. Phase Transformation in Surface Region of Zirconia Detected by UV Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 8107-8111.
71. Ram Srinivasan, Camdem R. Hubbard, O. Cavin and Burtron, H. Davis. Factors Determining the Crystal Phases of Zirconia Powders: A New Outlook. *Chem. Mater.* 1993, 5, 27-31.
72. Koji Matsui and Michiharu Ohgai. Formation Mechanisms of Hydrous-Zirconia Particles Produced by hydrolysis of ZrOCl<sub>2</sub> Solutions. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 [8] 1949-56 (1997).
73. I. Espitia-Cabrera, H. Orozco-Hernández, R. Torres-Sanchez, M. E. Contreras-García, P. Bartolo-Pérez, L. Martínez. Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behaviour in corrosion resistance assessment. *Mat. Lett.* 58 (2003) 191-195.
74. H. Tsubakino, M. Hamamoto, R. Nozato. Tetragonal-to-monoclinic phase transformation during thermal cycling and isothermal ageing in yttria-partially stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 5521-5526.
75. José Luis Gómez Lara. La Ortopedia Prehispánica. A tu Salud. *Revista de Medicina Preventiva. Instituto Mexicano de Seguro Social*, p 10, Octubre 2008.

76. S. Koutsopoulos. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite crystals: a Review Study on the Analytical Methods. Wiley Periodicals, Inc. (2002), pp 600-612.
77. C. C. Silva, H. H.B. Rocha, F. N. A. Freire, M. R. P. Santos, K. D. A. Saboia, J. C. Góes, A. S. B. Sombra. Hydroxyapatite screen-printed thick films: optical and electrical properties. *Materials Chemistry and Physics* 92(2005) 260-268.
78. P. K. Pattnayak and K. M. Parida. Studies on  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ . II. Effect of Phosphate Concentration and Activation Temperature on the Catalytic Properties of Zirconia. *Journal of Colloid and Interface Science* 226, 340-345 (2000).
79. G. Štefanić, s. Popović, S. Music. Influence of the Stability of Low temperature t- $\text{ZrO}_2$ . *Materials Letters* 36(1998)240-244.
80. D. Speilbauer, G. A. H. Mekheimer, T. Reimer, M. I. Zaki and H. Knözinger. Structure and acidic of phosphate-modified zirconia. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 4681-4688.
81. Mathai Mathew and Shozo Takagi. Structures of Biological Minerals in Dental Research. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **106**, 1035-1044 (2001).
82. Mats S. A. Johnsson and George H. Nancollas. The Role of Brushite and Octacalcium Phosphate in Apatite Formation. *Critical Reviews in Oral Biology and Medicine.* 3(½):61-82 (1992).
83. L. Donzel and R. Schaller. High Temperature Mechanical Spectroscopy of  $\text{CaO-ZrO}_2$  Cubic Single Crystal. *Acta Mater.* Vol 46, No. 14, pp 5187-593, 1998.
84. A Quinto- Hernández, Ma. C. Piña-Barba. Caracterización Física y Química de Pastas de Cementos óseos con  $\text{ZrO}_2$ . *Revista Mexicana de Física.* **49**(2) 123-131. Abril 2003.
85. W. E. Brown, N. Eidelman and B. Tomazic. Octacalcium Phosphate as a Precursor in Biomineral Formation. *Adv. Dent. Res.* 1(2):306-313, Decembre 1987.
86. Eileen M. Burke, George H. Nancollas. Relation of Lattice ion Solutions Composition to Octacalcium Phosphate dissolution Kinetics. *Colloids and Surface A:* 150(1999) 151-160.
87. Rolland Boistelle and Isabel Lopez-Valero. Growth Units and Nucleation: The Case of Calcium Phosphates. *Journal of Crystal Growth.* 102 (1990) 609-617.

88. H. Hohl, P. G. Koutsopoulos and G. H. Nancollas. The Crystallization of Hydroxyapatite and Dicalcium phosphate Dihydrated; Representation of Growth Curves. *Journal of Crystal Growth*. 57(1982)325-335.
89. A. Balamurugan, G. Balossier, S. Kannan, J. Michel, J. Faure, S. Rajeswari. Electrochemical and Structural Characterization of Zirconia Reinforced Hydroxyapatite Bioceramic sol-gel Coatings on Surgical Grade 316L SS for Biomedical Applications. *Ceramic International* 33(2007)605-614.
90. G. Štefanić, S. Popović, S. Music. The effect of mechanical treatment of zirconium (IV) hydroxide on its thermal behaviour. *Thermodynamica Acta*, 259(1995) 225-234.
91. Gong-yi Guo, Yu-Li Chen, Wei-Jiang Ying. Thermal, spectroscopy and X diffraction analysis of zirconium hydroxides precipitated at low values. *Materials Chemistry and Physics*. 84(2004)308-314.
92. Milenko Markovic, Bruce O. Fowler and Ming S. Tung. Precipitation and Comprehensive Characterization of Calcium Hydroxyapatite Reference Materials. *J Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **109**, 553-568 (2004).
93. Vimal S. Joshi, Mihir J. Joshi. FTIR spectroscopy, thermal and growth morphological studies of calcium hydrogen phosphate dehydrated crystals. *Crys. Res. Technol.* **38**, No. 9, 817-821 (2003).
94. Prashat N. Kunta, Charles Sfier, Dong-Hyn Lee, Dana Olton, Daiwon Choi. Nanostructured calcium Phosphates for biomedical applications: novel synthesis and characterization. *Acta Biomaterialia*. 1(2005) 65-83.
95. Koji Matsui and Michiharu Ohgi. Formation mechanism of hydrous zirconia, particles produced by the hydrolysis of  $ZrOCl_2$  solutions III: Kinetics study for the nucleation and crystal growth processes of primary particles. *J. Am. Ceram. Soc.* 84[10]2303-12 (2001).
96. Z. Evis, C. Ergun, R. H. Doremus. Hydroxyapatite-Zirconia composites: thermal stability of phases and stability as related to the  $CaO-ZrO_2$  phase diagram. *Journal of Materials Science* 40(2005)1127-1134.

97. G. Muralithran, S. Ramesh. The effect of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. *Ceramics International* 26(2000)221-239.
98. L. A. Cyster, D. M. Grant, S. M. Howdle, F. R. A. J. Rose, D. j. Irving, D. Freeman, C. A. Scotchford and K. M. Shakesseff. The influence of dispersant concentration on the pore morphology of hydroxyapatiteceramics for bone tissue engineering. *Biomaterials* 26(2005) 697-702.
99. W. Bonfield, M, Wang and K. E. Tanner. Interfaces in analogue Biomaterials. *Acta Mater.* Vol. 46, No. 7 pp 2509-2518 1998.
100. Larry L. Hench. Bioceramics: From Concept to Clinic. *J. Am. Ceram. Soc.* 74 [7] 1487-510 (1991).
101. Sonn-Ho Kwon, Youn-Ki Jun, Seong-Hyeon Hong, In-Seop Lee and Hyoun-Ee Kim. Calcium Phosphates Bioceramics with Various Porosities and Dissolution Rates. *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [12] 3129-31 (2002).
102. B. Annaz, K. A. Hing, M. Kayser, T. Buckland. Porosity in hydroxyapatite and osteblast morphology: a scanning electron microscopy study. *Journal of Macroscopy.* Vol 215 Pt 1 july 2004, pp. 100-110.
103. Mathai Mathew and Shozo Takagi. Structures of Biological Minerals in Dental Research. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 106, 1035-1044 (2001).
104. Marcel Pourbaix. Electrochemical Corrosion of Metallic Biomaterials. *Biomaterials*, 1984, Vol. 5, May. 122-134.
105. Chun-Che Shih, Chun-Ming Shih, Yea-Yang Su, Lin hui Julce Su, Mau- Song Chang, Shing-Jong Lin. Effect of surface oxide properties on corrosion resistance of stainless steel for biomedical applications. *Corrosion science* 46(2004) 427-441.
106. F. S. Shuieu, M. J. Deng and S. H. Lin. Microstructure and corrosion resistance of a type 316L stainless steel. *Corrosion Science*, vol. 40, No. 8, pp 1257-1267, 1998.
107. Resistencia a la Corrosión de los Aceros inoxidable. <http://www.emagister.com>

108. A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci. Corrosion resistance, properties of glow-discharge nitride AISI 316L austenitic stainless steel in NaCl solutions. *Corrosion Science* 48(2006)1513-1527.
109. M. K. Lei, X. M. Zhu. In vitro Corrosion Resistance of plasma Source ion nitride austenitic stainless steel. *Biomaterials* 22(200)641-647.
110. F. C. Giacomelli, C. Gioacomelli, A. G. DE Oliveira, A. Spinelli. Effect of electrolytic ZrO<sub>2</sub> coatings on breakdown potential of Niti wires used as endovascular implants. *Materials Letters* 59(2005)754-758.
111. M. H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Martezavi, S. B. Moosavi. In vitro corrosion of bioceramic, metallic and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants. *Dental Materials* 19(2003)188-198.
112. A. Balamurugan, S. Kannan, S. Rajeswari. Structural and electrochemical behavior of sol-gel zirconia films on 316L stainless steel in simulated body fluid. *Materials Letters* 57(2003)4202-4205.
113. W. F. Gaertner, E. E. Hoppe, M. A. Omari, R. S. Sorbello and C. R. Aita. Zirconia-alumina nanolaminate for perforated pitting corrosion protection of stainless steel *J. Vac. Sci. Technol. A* 22.2., Mar/Apr 2004.
114. S. K. Yen, M. J. guo, H. Z. Zan. Characterization of Electrolytic ZrO<sub>2</sub> Coating on Co-Cr-Mo implants alloys of hip prosthesis. *Biomaterials* 22(2001)125-133.
115. H. C. Hsu, s. K. Yen. Evaluation of Metal ion release and corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub> thin coating on Dental Co-Cr alloys. *Dent Mater* 14:339-346, 1998.
116. S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari. Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO<sub>3</sub> passivated 316L SS for implant applications. *Electrochimica Acta* 50(2005)2065-2072.
117. Qiyi Zhang, Jiyong Chen, Jiaming Feng, Yang Cao, Chunlung Deng, Xing Zhang. Dissolution and Mineralization behaviors of HA coatings. *Biomaterials* 24(2003)4241-4748.
118. S. Morais, J. P. Sousa, m. H. Fernandes, G. S. Carvalho, J. D. Bruijn, C. A van Blitterswijk. Effects of AISI 316L corrosion Products in vitro bone formation. *Biomaterials* 19 (1998) 999-1007.

119. R. B. Tracana, M. I. Pereira, A. M. Abreu, J. P. Sousa, G. S. Carvalho. Stainless steel corrosion Products cause alterations on Mouse soleen cellular propulation. *Journal of Material Science: Materials in Medicine*. 6(1995) 56-61.
120. Ana E. Bohe y Daniel M. Pasquevich. Síntesis de zirconia a través de una reacción sólido-gas (2000). 1-20.
121. Daniel M. Pasquevich, Francisco Lovey and Alberto Caneiro. Structural and microstructural changes in zirconia in dilute chlorine atmosphere. *J. Am. Ceram.Soc.* 72 (9) 1664-67 (1989).
122. S. Surviliene, A. Lisowska-Oleksiak, A. Cesuniene. Effect of ZrO<sub>2</sub> on corrosión behavior of chromium coatings. *Corrosion Science*. Doi 10.1016/j.corrosi\_2007.2007.08.008
123. Ales Helebrant, Lenka Jonasova, Ludvik Sanda. The Influence of simulated body fluid composition on carbonated hydroxiapatite formation. *Ceramics-Silikáty* 46(1) 9-14 (2002).
124. Pamela HABIBOVIC and et al. Biobimetic Hydroxyapatite Coating on Metal Implants. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 85, n. 3, October 26, 2001.
125. Hae-Won Kim, George Georgiu, Jonathan C. Knowles, Young-Hag Koh, Hyoun-Ee Kim. Calcium Phosphates and Glas Composite on Zirconia for enhanced biocompatibility. *Biomaterials* 25(2004) 4203-4213.
126. Tertius Opperman. Tribological evaluation of joint fluid and development of a synthetic lubricant for use in hip simulators. Submitted in fulfillment of part of the requirements for of the Master's in Engineering, Building Environment and Information Technology. University of Pretoria. Pretoria. 09 November 2004.
127. Masaki Nakajima, Toshihiro Shimizu, Toshitaka Kanamori and Keiro Tokaji. Fatigue Crack Growth Behaviour of Metallic Biomaterials in a Physiologic Enviroment. *Fatigue and Fracture of engineering Materials and Structures*. 1998; 21: 35-45.
128. A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prosthesis. *Biomaterials* 23(2002) 937-945.
129. A. M. Patel y M. Spector. Tribological evaluation of oxidized zirconium using an articular cartilage counterface: a novel material for potential use in hemiarthroplasty. *Biomaterials* 18 (1997) 441-447.

130. J. Li, L. Hermansson, R. Söremark. High-strength biofunctional zirconia: mechanical properties and static fatigue behavior of zirconia-apatite composites. *Journal of Material Science: Materials in Medicine* 4(1993) 50-54.
131. Qinglian Wang, Shirong Ge, Dekun Zhang. Nano-mechanical properties and biotribological behaviors of nanosized HA/partially-stabilized zirconia composites. *Wear* 259 (2005) 952-957.
132. J. Chevalier, B. Calès, J. M. Droulin, Y. Stefani. Ceramic-Ceramic bearing systems compared on different testing configuration. *Bioceramics Vol 10. Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Symposium on Ceramics in Medicine. Paris, France, October 1997.*
133. J. Caton, J. P. Bouraly, P. Reynaud and Z. Merabet. Phase transformation in zirconia heads after THA myth or reality?. 6<sup>th</sup> Ceramtec International Congress. 2002.
134. H. G. Pfaff G. Willmann. Stability of Y-TZP zirconia. 2<sup>nd</sup> Ceramtec International Congress. 1997.
135. C. Poconni, G. Maccauro, L. Pilloni, W. Buerger, F. Muratori, H. G. Richter. On the fracture of a zirconia ball head. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 17(2006) 289-300.
136. S. Affatato, M. Goldoni, M. testoni, A. Toni. Mixed oxides prosthetic ceramic ball head. Part 3: effect of the ZrO<sub>2</sub> fraction on wear on the ceramic on ceramic hip joint prostheses. A long-term in vitro wear study. *Biomaterial* 22 (2001) 717-723.
137. G. Baroud and Willmann. Hydroxyapatite coating supports proximal load transfer a hip joint replacement. 3<sup>rd</sup> Ceramtec International Congress. 1998.
138. Brian R. Lawn. Ceramic-based layer structures for biomechanical applications. *Current Opinion in solid State and Materials Science* 6 (2002) 229-235.
139. Vesa Saikko, Olof Calonius. Slide track analysis of the relativemotion between femoral head and acetabular cup in walking and in hip simulator. *Journal of Biomechanics* 35 (2002) 455-464.

140. Olof Calonius. Tribology of Prosthetic Joints-Validation of Wear Simulator Methods. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology. 4<sup>th</sup> of October, 2002.
141. G. Reinisch, K. P. Judmann and P. Pauschitz. Hip Simulator testing. 7<sup>th</sup> Ceramtec International Congress. 2002.
142. G. Bergmann, F. Graichen and A. Rohlmann. Hip joint loadings during walking and running. Measured in two patients. Journal of Biomechanics, Vol. 26, No. 3. 969-990 (1993).

*Texto consultado para la interpretación de resultados de polarización cíclica.*

W. Stephen Tait, PhD. An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientist. Pairs O'Docs Publications. 1976, United States of America.