



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN METALURGIA Y MATERIALES

Departamento de cerámicos

**“BIORECUBRIMIENTOS CERAMICOS DE
BIOVIDRIO/ZIRCONIA SOBRE LA ALEACION Ti6Al4V PARA
APLICACIONES DENTALES”**

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.

Presenta:

M. C. Mario Misael Machado López

Asesor:

Dra. María Eugenia de Salud Contreras García

Co-Asesor:

Dra. María Ilya Espitia Cabrera

Morelia, Michoacán, Febrero del 2016.

RESUMEN

La odontología restauradora ha avanzado mucho en los últimos 20 años con la aparición de implantes dentales y soportes para injertos óseos, fabricados de la aleación Ti6Al4V lo que han permitido revolucionar el campo de la restauración dental. Sin embargo, la aleación de titanio Ti6Al4V, es susceptible al desprendimiento de iones de aluminio y vanadio a corto o largo plazo en medios fisiológicos que poseen un pH agresivo para los metales y en consecuencia entran al torrente sanguíneo generando infecciones dentro del tejido óseo. La osteointegración del metal con el tejido óseo no es preferencial debido a que presenta baja bioactividad. Por ello en la actualidad existen materiales que actúan como recubrimientos como la zirconia que es un material cerámico bioinerte y actúa como interface entre el implante y el tejido vivo, además proporciona buenas propiedades mecánicas; el vidrio bioactivo, específicamente el biovidrio 45S5 que genera gran interés por su buena bioactividad y biocompatibilidad, ayudando a la colonización y proliferación de células induciendo una mayor osteointegración entre el implante y el tejido vivo. Por lo tanto, el presente trabajo tiene como objetivo fabricar un material cerámico que sea biocompatible con el medio fisiológico dentro del cuerpo humano. Se propone un recubrimiento de sistema bicapa biovidrio 45S5/ZrO₂ sobre la aleación Ti6Al4V, que ayude como barrera física al ataque electroquímico del medio fisiológico y además incremente la bioactividad. Este sistema bicapa se obtuvo mediante el proceso de depositación electroforética, por ser una técnica de fácil aplicación, bajos costos y cortos tiempos de fabricación. Para llevar a cabo el diseño de los recubrimientos del sistema bicapa se obtuvieron los siguientes sistemas: aleación de titanio Ti6Al4V (sin tratar), ZrO₂/Ti6Al4V, 45S5/Ti6Al4V y 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V. Las temperaturas utilizadas en los tratamientos térmicos fueron de 450, 500, 600, 650, 700 y 800°C con un tiempo de permanencia de 2 horas. Cada sistema fue caracterizado mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica transmisión. Con los resultados obtenidos de la caracterización estructural se obtuvo el rango de temperaturas a las cuales se lograba la consolidación de los recubrimientos. Por otra parte se realizaron ensayos de corrosión a los sistemas en solución Hank's y saliva artificial a 37°C, mediante las técnicas electroquímicas de, extrapolación Tafel, resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica y en base a los resultados obtenidos se determinó la resistencia a la polarización, velocidad de corrosión, pérdida de masa y la tasa de liberación de iones determinando que el sistema bicapa tratado térmicamente a 700°C mejora la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V en los medios fisiológicos utilizados. Finalmente para la caracterización de las propiedades mecánicas se emplearon las técnicas de nanodureza y nanorayado estableciendo que los recubrimientos resultaron ser menos duros que el sustrato lo que significa una disminución de los coeficientes de fricción facilitando el deslizamiento con otra superficie actuando en cierta forma como superficie lubricante, disminuyendo los esfuerzos por fricción. Por lo tanto, los sistemas propuestos en este trabajo pueden ser candidatos para la aplicación en mallas como soportes en regeneración ósea del hueso maxilar e implantes dentales.

Palabras clave: Ti6Al4V, zirconia, biovidrio 45S5, bioactividad, depositación.

ABSTRACT

Restorative dentistry has come a long way in the last 20 years with the advent of dental implants and bone grafts holders, manufactured from Ti6Al4V aelación extent permitted revolutionize the field of dental restoration. However, the titanium alloy Ti6Al4V, is susceptible to detachment of aluminum and vanadium ions in the short or long term physiological media having a pH aggressive to metals and thus enter the bloodstream infections generating within the bone tissue. Metal osseointegration with bone tissue is not preferred because it has lower bioactivity. Therefore at present there are materials that act as coatings such as zirconia which is a bioinert ceramic material and acts as an interface between the implant and the living tissue also provides good mechanical properties; bioactive glass, 45S5 bioglass specifically generated great interest for its good bioactivity and biocompatibility, helping colonization and proliferation of cells by inducing a greater osseointegration between the implant and the living tissue. Therefore, this paper aims to produce a ceramic material that is biocompatible with the physiological environment within the human body. A coating of bilayer system 45S5 bioglass / ZrO₂ on Ti6Al4V alloy as a physical barrier that helps to electrochemical attack physiological medium and also increase bioactivity is proposed. This layer system was obtained by the electrophoretic deposition process, as a technique of easy application, low costs and short manufacturing times. To carry out the design of the coatings of the layer system were obtained the following systems: titanium alloy Ti6Al4V (untreated) ZrO₂/Ti6Al4V, 45S5/Ti6Al4V y 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V. The temperatures used in thermal treatments were 450, 500, 600, 650, 700 and 800°C with a residence time of 2 hours. Each system was characterized by XRD, SEM field emission, atomic force microscopy and transmission electron microscopy rays. With the results of the structural characterization the range of temperatures at which consolidation of the coatings could be obtained. In addition to corrosion tests were performed on systems Hank's Artificial Saliva solution at 37°C, by electrochemical techniques Tafel extrapolation, polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy and based on the results determined resistance polarization, corrosion rate, and the mass loss rate of release of ions determining the bilayer system heat treated at 700°C improves the corrosion resistance of the alloy Ti6Al4V in physiological media used. Finally for characterization of mechanical properties techniques nanohardness were used and nanorayado establishing the coatings were found to be less hard than the substrate which means decreased friction coefficients facilitating the sliding another surface acting somewhat as a lubricant surface decreasing friction efforts. Therefore, the system proposed in this paper may be candidates for application as supports meshes bone regeneration in the jaw bone and dental implants.

DEDICATORIA

Este Trabajo lo dedico a mi familia: A mi Esposa María de los Ángeles Samaniego Valerio y a mis hijos Ángel Misael Machado Samaniego y Juan Pablo Machado Samaniego que forman parte de mi vida y que siempre estuvieron a mi lado brindándome todo su apoyo, motivación, cariño y amor para llegar hasta donde estoy ahora.

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecerles a Dios y a la Virgen, por haberme guiado por el buen camino y ayudado a realizarme profesionalmente.

A mis padres por la confianza y fe que depositaron en mi para llegar a cumplir una meta más, y que nunca terminare de agradecerles todo lo que han hecho por mí, gracias por su cariño y amor incondicional.

A mis hermanas: Adriana, Teresa y Anabel, por estar junto a mi compartiendo mis triunfos y derrotas y que me dieron fuerzas para seguir adelante en mis logros.

A mis maestras Dra. María Eugenia Contreras García, y Dra. María Ilya Espitia Cabrera que nunca dudaron en brindarme su ayuda profesional en todos los obstáculos que se presentaron durante mi formación académica.

A ustedes Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Ariosto Medina Flores, Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas y Dr. Juan Zarate Medina por su asesoría, comentarios y aportaciones que han sido de gran valor para la realización de este trabajo, gracias por su gran apoyo.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Instituto de Investigación en Metalúrgica y Materiales por permitirme realizar mis estudios de Doctorado.

OBJETIVO

Obtener un recubrimiento de sistema bicapa de biovidrio 45S5/zirconia sobre la aleación Ti6Al4V, así como realizar pruebas integrales de caracterización estructural, resistencia a la corrosión y adherencia.

Objetivos específicos

- Preparación del sustrato y encontrar las condiciones para la obtención de los sistemas $ZrO_2/Ti6Al4V$, biovidrio 45S5 / $Ti6Al4V$ y del sistema bicapa biovidrio 45S5/ $ZrO_2/Ti6Al4V$.
- Caracterización estructural de los sistemas $ZrO_2/Ti6Al4V$, biovidrio 45S5 / $Ti6Al4V$ y el sistema de bicapa biovidrio 45S5/ $ZrO_2/Ti6Al4V$
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los sistemas en condiciones fisiológicas.
- Determinar el comportamiento mecánico de los sistemas mediante la técnica de nanodureza.
- Determinar el comportamiento de la adherencia a los sistemas obtenidos mediante la técnica de nanorayado.

INDICE

1. Introducción	1
1.1. Justificación	4
1.2. Hipótesis	5
2. Fundamentos Teóricos	7
2.1. Biomateriales	8
2.1.1. Características	8
2.1.2. Biocompatibilidad	8
2.1.3. Propiedades físicas	9
2.1.4. Biomateriales metálicos	9
2.1.5. Acero inoxidable	10
2.1.6. Aleación de Cromo-Cobalto	11
2.1.7. Titanio sin alear (ASTMF-67) y aleación de Titanio (ASTM F-136)	11
2.1.8. Biomateriales cerámicos	12
2.1.9. Biomateriales poliméricos	12
2.2. Clasificación según la reacción material – tejido orgánico	15
2.2.1. Biotóxicos	15
2.2.2. Bioactivos	15
2.2.3. Biodegradables	15
2.2.4. Bioinertes	15
2.3. Titanio	16
2.3.1. Estructura cristalina del Ti cp	16
2.3.2. Ti6Al4V	19
2.3.3. Propiedades mecánicas de Ti6Al4V	21
2.3.4. Implante dental	22
2.3.5. Mallas de titanio	23
2.4. Histología del hueso	23
2.4.1. Propiedades mecánicas del hueso	24
2.4.2. Interacción del implante dental sobre el hueso	25
2.5. Rugosidad	25

2.5.1. La rugosidad en los implantes dentales	25
2.6. Osteointegración y biología ósea en implantología oral	28
2.6.1. Cicatrización y tipo de anclaje de los implantes dentales	29
2.7. Bioceramicos	34
2.7.1. Zirconia	35
2.7.2. Mecanismos de unión al tejido	38
2.7.3. Vitro – cerámicos bioactivos	42
2.7.4. Bioglass® 45S5	45
2.8. Método sol-gel	49
2.8.1. Síntesis a partir de alcóxidos	49
2.9. Proceso electroforético	49
2.10. Instrumentación	50
2.10.1. Caracterización estructural	50
2.10.1.1. Difracción de rayos X	50
2.10.1.2. Microscopia electrónica de barrido	51
2.10.1.3. Microscopia electrónica de transmisión	51
2.10.1.4. Microscopia de fuerza atómica	52
2.10.2. Pruebas de corrosión	52
2.10.2.1. Extrapolación Tafel	52
2.10.2.2. Resistencia a la polarización	53
2.10.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	54
2.10.3. Pruebas mecánicas	60
2.10.3.1. Prueba de nanodureza	60
2.10.3.1.1. Nanoindentación	61
2.10.3.2. Nanorayado	62
2.10.3.2.1. Fricción	63
2.10.3.2.2. Coeficiente de fricción	64
2.10.3.3. Módulo de Young	64
3. Desarrollo experimental	68
3.1. Primera etapa: Preparación del sustrato	69

3.2. Segunda etapa: Preparación y aplicación de los recubrimientos	69
3.2.1. Preparación de los recubrimientos de ZrO ₂	69
3.2.2. Preparación de los recubrimientos de biovidrio 45S5	71
3.2.3. Preparación de los recubrimientos de ZrO ₂	72
3.3. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos	73
3.4. Cuarta etapa: Pruebas Electroquímicas	74
3.5. Quinta etapa: Pruebas de nanodureza y nanorayado	76
4. Análisis y discusión de resultados	78
4.1. XRD de los xerogeles de ZrO ₂	78
4.2. XRD de los xerogeles del biovidrio 45S5	79
4.3. HRTEM de los xerogeles de ZrO ₂ y biovidrio 45S5	84
4.4. XRD de los recubrimientos de ZrO ₂	86
4.5. Caracterización estructural de la aleación Ti6Al4V	88
4.6. Caracterización estructural de los recubrimientos de ZrO ₂	89
4.7. Caracterización estructural del recubrimiento de biovidrio 45S5	94
4.8. Caracterización estructural del sistema bicapa	100
4.9. Modelo de anclaje químico	106
4.10. Pruebas potenciodinámicas	111
4.10.1. Extrapolación Tafel del recubrimiento de ZrO ₂	111
4.10.2. Extrapolación Tafel del biovidrio	113
4.10.3. Extrapolación Tafel del sistema bicapa	117
4.10.4. Resistencia a la polarización lineal (LPR)	119
4.10.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	123
4.11. Nanodureza del recubrimiento de ZrO ₂	131
4.12. Nanorayado del recubrimiento de ZrO ₂	138
4.13. Morfología superficial del recubrimiento de biovidrio 45S5	140
4.13.1. Morfología superficial del sistema bicapa	141
Conclusiones	145
Referencias	146

Lista de Figuras

Figura 1. Etapas de reconstrucción ósea para la colocación de implantes dentales sobre el reborde maxilofacial.

Figura 2. Malla de titanio utilizada como soporte para la regeneración ósea.

Figura 3. Propiedades mecánicas de algunos biomateriales metálicos.

Figura 4. Estructuras cristalinas presentes en el Ti: (a) fase α de baja temperatura y (b) fase β de alta temperatura indicando los valores de los parámetros de red y los índices de Miller de los planos de mayor densidad para cada estructura.

Figura 5. Efecto de elementos α estabilizantes en el titanio.

Figura 6. Influencia del contenido de elementos intersticiales en el titanio: (a) resistencia a la tracción y (b) ductilidad.

Figura 7. Microestructura a) Recocido, b) Dúplex, c) Martensítica, d) Widmanstätten de la aleación Ti6Al4V.

Figura 8. Diagrama de Fase Ternario de la aleación Ti-Al-V.

Figura 9. Esquema de implantología: a) Componentes principales en la restauración oral mediante un implante dental, b) Sistema de colocación del implante sobre el hueso maxilar.

Figura 10. Regeneración ósea de la zona exerto alveolar utilizando malla de titanio como medio implanto soporte del cemento sintético óseo aplicado: a) Zona atrofiada, b) malla de titanio, c) aplicación del cemento óseo, d) cemento cubierto con el implanto soporte de titanio mediante tornillos, e) utilización de membrana de ácido poliglicólico y ácido poliláctico sobre malla de titanio, f) sutura de la encía.

Figura 11. Esquema morfológico del tejido óseo: 1) El hueso cortical, 2) Hueso trabecular, 3) Sistema de havers, 4) Vaso sanguíneo, 5) Canal de Havers, 6) Canal de Volkmann, 7) Periostio, 8) Revestimiento óseo, 9) Vasos del periostio, 10) Osteoclastos, 11) Osteoblasto, 12) Osteocitos.

Figura 12. Formas de fijación de un diente natural y mediante un implante dental desde la encía hasta el interior del hueso maxilar.

Figura 13. Crecimiento óseo sobre el implante durante el proceso de osteointegración.

Figura 14. Esquema de los tres polimorfismos de la zircona: a) Monoclínico, b) tetragonal, c) Cúbico.

Figura 15. Espectro de bioactividad de varios implantes biocerámicos: a) relación relativa de bioactividad, b) dependencia del tiempo de formación de unión ósea en la interface del implante.

Figura 16. Regiones bioactivas en el sistema CaO-SiO₂-Na₂O. Todos los vidrios tienen un contenido del 6% en peso de P₂O₅, (l_b = índice de bioactividad)

Figura 17. Transformaciones estructurales del biovidrio 45S5 como resultado del efecto de la temperatura

Figura 18. Curvas características del método de extrapolación Tafel.

Figura 19. Circuito eléctrico equivalente sencillo.

Figura 20. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.

Figura 21. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple.

Figura 22. Curva $P-h$ típica de un ensayo de nanoindentación.

Figura 23. Esquema de una prueba de Nano-rayado.

Figura 24. Sistemas planteados en el presente trabajo de investigación.

Figura 25. Diagrama de flujo del desarrollo experimental de obtención y caracterización de los recubrimientos cerámicos.

Figura 26. Configuración del tratamiento térmico para los recubrimientos de ZrO₂.

Figura 27. Diseño del tratamiento térmico para los recubrimientos de biovidrio 45S5.

Figura 28. Diseño del tratamiento térmico para los recubrimientos bicapa ZrO₂/45S5/Ti6Al4V

Figura 29. Configuración de la celda electroquímica.

Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los xerogeles de ZrO₂ tratados térmicamente a 500, 600 y 700°C.

Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los xerogeles de biovidrio 45S5. a) XG500, b) XG700, c) XG800 y d) XG1000.

Figura 32. Microanálisis General de los xerogeles de biovidrio 45S5. a) BG700, b) BG800, y c) BG1000.

Figura 33. Micrografía MET de los xerogeles de ZrO₂ con tratamiento térmico a 500°C correspondiente a la fase tetragonal.

Figura 34. Micrografía MET de los xerogeles de biovidrio 45S5 con tratamiento térmico a 800°C correspondiente a la fase. a) HRTEM y b) microanálisis EDS.

Figura 35. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti6Al4V y recubrimientos ZR1, ZR2, ZR3 y ZR4.

Figura 36. Micrografía FESEM de la aleación Ti6Al4V con la preparación metalográfica a un acabado de espejo.

Figura 37. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR1, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 450°C.

Figura 38. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR2, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 500°C.

Figura 39. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR3, recubrimiento de ZrO₂ tratados a 600°C.

Figura 40. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR4, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 650°C

Figura 41. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR5, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 700°C.

Figura 42. Microanálisis EDS correspondiente a: a) capa superior y b) capa inferior del recubrimiento de ZrO₂ tratada a 700°C.

Figura 43. Micrografías FESEM de los recubrimientos de biovidrio 45S5 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. a) 500°C (BG1), b) 600°C (BG2), c) 700°C (BG3), d) 800°C (BG4), e) espesor del recubrimiento BG3 y f) microanálisis general EDS del recubrimiento BG3.

Figura 44. Micrografías de MEB del recubrimiento de zirconia. a) Recubrimiento amorfo de zirconia a 100°C y b) Microanálisis general EDS.

Figura 45. Micrografías de MEB del recubrimiento de zirconia y sistemas bicapa Ti6Al4V/ZrO₂/45S5. a) Recubrimiento amorfo de zirconia a 100°C. Recubrimientos bicapa tratados a temperaturas de: a) 500°C b) Microanálisis EDS muestra BGZR1, c) 600°C y d) Microanálisis EDS muestra BGZR2, e) 700°C y f) Microanálisis EDS muestra BGZR3.

Figura 46. Modelo de anclaje químico. a) Recubrimiento ZrO₂, b) Recubrimiento de biovidrio 45S5 y c) Sistema bicapa.

Figura 47. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de ZrO₂ en la solución de saliva artificial a 37°C.

Figura 48. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de biovidrio 45S5 en solución Hank's a 37°C.

Figura 49. Comparación de las curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de ZrO_2 , biovidrio 45S5 y sistema bicapa tratado a $700^\circ C$ en solución de saliva artificial a $37^\circ C$.

Figura 50. Mediciones de LPR de las muestras del recubrimiento de ZrO_2 en una solución de saliva artificial a $37^\circ C$ durante 24 horas de inmersión. a) Datos cinéticos R_p y datos ajustados del gráfico, b) cinética de i_{corr} .

Figura 51. Resultados de la EIS de los recubrimientos de ZrO_2 en 0.5 horas de inmersión en una solución de saliva artificial a $37^\circ C$. Las líneas punteadas discontinuas son datos y valores de ajuste de: a) Diagrama de Nyquist, b) El módulo de impedancia y c) Angulo de fase, respectivamente.

Figura 52. Resultados de la EIS de los recubrimientos de ZrO_2 en 24 horas de inmersión en una solución de saliva artificial a $37^\circ C$. Las líneas punteadas discontinuas son datos y valores de ajuste de: a) Diagrama de Nyquist, b) El módulo de impedancia y c) Angulo de fase, respectivamente.

Figura 53. Circuito eléctrico equivalente de la impedancia para un electrodo recubierto por dos capas porosas súper impuestas: a) sin el elemento de difusión (recubrimientos ZR1-ZR4), b) con impedancia de difusión en la interface sustrato/recubrimiento (recubrimiento ZR5) y c) ECM para el sustrato Ti6Al4V sin recubrir.

Figura 54. Dureza del sustrato Ti6Al4V. a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.

Figura 55. Dureza del recubrimiento de ZrO_2 a $450^\circ C$. a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.

Figura 56. Dureza del recubrimiento de ZrO_2 a $500^\circ C$. a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.

Figura 57. Ajuste de curvas mediante el modelo de Korsunsky aplicado a las indentaciones del recubrimiento de ZrO_2 a $450^\circ C$. a) Indentación 1, b) Indentación 2, c) Indentación 3, d) Indentación 4, e) Indentación 5 y f) Indentación 6.

Figura 58. Ajuste de curvas mediante el modelo de Korsunsky aplicado a las indentaciones del recubrimiento de ZrO_2 a $500^\circ C$. a) Indentación 1, b) Indentación 2, c) Indentación 3, d) Indentación 4, e) Indentación 5 y f) Indentación 6.

Figura 59. Recubrimiento de ZrO_2 a $450^\circ C$. a) Nanorayado con una carga de 10mN. b) Comportamiento del coeficiente de fricción.

Figura 60. Recubrimiento de ZrO_2 a $500^\circ C$. a) Nanorayado con una carga de 10mN.
b) Comportamiento del coeficiente de fricción.

Figura 61. Topografía obtenida mediante MFA. a) Recubrimiento BG2 y b) Recubrimiento BG3.

Figura 62. Topografía obtenida mediante MFA. a) Sustrato, b) Recubrimiento BGZR1, c) Recubrimiento BGZR2 y d) Recubrimiento BGZR3.

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los biomateriales, propiedades y sus aplicaciones.

Tabla 2. Porcentaje en peso y efectos de algunos elementos usados en titanio.

Tabla 3. Límites máximos de impureza (peso %) y propiedades mecánicas mínimas de los grupos de titanio puro más utilizados en prótesis (Datos basados en clasificación de la ASTM).

Tabla 4. Composición química del Ti6Al4V de acuerdo al fabricante.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V.

Tabla 6. Porcentaje en peso de algunos elementos contenido en la fase mineral del tejido óseo.

Tabla 7. Propiedades mecánicas del hueso.

Tabla 8. Fases de la cicatrización ósea.

Tabla 9. Tipos de corrosión en materiales convencionales usados para implantes de biomateriales.

Tabla 10. Biocerámicas según su actividad química.

Tabla 11. Propiedades físicas y mecánicas de la cerámica Y-TZP 3% molar.

Tabla 12. Tipos de respuesta implante – tejido.

Tabla 13. Tipos de unión biocerámico – tejido y su clasificación.

Tabla 14. Composiciones de vidrios bioactivos y vitro – cerámicos (porcentaje en peso).

Tabla 15. Propiedades mecánicas del bioglass® 45S5 en volumen.

Tabla 16. Aplicaciones ortopédicas de la ingeniería de tejidos.

Tabla 17. Tratamiento térmico y tiempo de inmersión para los recubrimientos de ZrO₂, biovidrio 45S5 y el sistema bicapa 45S5/ZrO₂ sobre la aleación Ti6Al4V en la caracterización y ensayos electroquímicos.

Tabla 18. Composición química de la solución de saliva artificial (ficha técnica VIARDEN^{RM}).

Tabla 19. Composición química de la solución de Hank's.

Tabla 20. Tamaño de cristalita de los xerogeles y recubrimientos de ZrO₂.

Tabla 21. Cuantificación EDS de los elementos químicos (Energía K α) del sustrato, xerogel de ZrO₂, xerogel 45S5, recubrimiento de ZrO₂ y recubrimiento de 45S5/ZrO₂.

Tabla 22. Parámetros potenciodinámicos en 0.5 horas de inmersión en saliva artificial a 37°C medidos por el método de intercepción de la Figura 47.

Tabla 23. Valores obtenidos a través del método de extrapolación Tafel.

Tabla 24. Valores obtenidos de la velocidad de corrosión, de la pérdida de masa, y la liberación de iones de los recubrimientos en solución Hank's a 37°C.

Tabla 25. Valores comparativos obtenidos a través del método de extrapolación Tafel.

Tabla 26. Valores obtenidos de la velocidad de corrosión, de la pérdida de masa, y la liberación de iones de los recubrimientos en saliva artificial a 37°C.

Tabla 27. Valores de las constantes obtenidas por el ajuste de los datos cinéticos de R_p usando el modelo parabólico (ecuación 11).

Tabla 28. Velocidad de corrosión y tasa de liberación de iones de los valores de R_p a las 24 horas de inmersión.

Tabla 29. Ajuste de los parámetros EIS obtenidos de los datos medidos en 0.5 horas de inmersión por ECM que se muestran en Figure 53. ^a ECM en la Figura 53a, ^b ECM en la Figura 53b, y ^c ECM en la Figura 53c.

Tabla 30. Ajuste de los parámetros EIS obtenidos de los datos medidos en 24 horas de inmersión por ECM que se muestran en Figura 53. ^a ECM en la Figura 53a, ^b ECM en la Figura 53b, y ^c ECM en la Figura 53c.

Tabla 31. Valores obtenidos del ajuste de curvas de las nanoindentaciones en el recubrimiento tratado a 450°C.

Tabla 32. Valores obtenidos del ajuste de curvas de las nanoindentaciones en el recubrimiento tratado a 500°C.

CAPITULO I

Presentación

1. INTRODUCCIÓN

La reposición de las ausencias dentarias vivió una revolución hace ya muchos años con la aparición de los implantes dentales, la posibilidad de reponer dientes ausentes en boca sin necesidad de limar los dientes remanentes o el tratamiento de extremos libres con prótesis fija, supusieron un avance significativo en la calidad del tratamiento que se ofrece a los pacientes. Con los años la técnica implanto-protésica se ha ido haciendo más común en el tratamiento de la pérdida de dientes parcial o total que además de la estética puede acarrear enfermedades por la deficiencia de nutrientes, hasta el punto que empieza a considerarse el tratamiento de elección a proponer al paciente, teniendo en cuenta por ejemplo el tratamiento de la ausencia unitaria de un diente, que interviene el coste de un implante y su funda y que es muy próximo al coste de un puente de tres piezas. El aumento de tratamientos implanto soportados, hace que la operación de colocación de implantes se vaya convirtiendo en una actividad habitual en las clínicas odontológicas, esto obliga a que la técnica de colocación de estos implantes tenga que ser cada vez más previsible teniendo en cuenta los requisitos indispensables de una operación de colocación de implantes [1].

En la actualidad la implantología dental es una disciplina aceptada y practicada por odontólogos de todo el mundo. Las personas que han perdido uno o varios dientes así como pérdida ósea del reborde maxilar, solo tenían como alternativas el tratamiento de puentes fijos, puentes removibles o dentaduras totales, pero estos tipos de tratamientos no cumplían bien sus funciones en la mayoría de los casos; ya que inmediatamente después de la pérdida de los dientes (raíces) el hueso maxilar comenzara a reabsorberse o a encogerse y con el paso del tiempo haciéndose más delgado limitando opciones y posibilidades de reemplazar los dientes perdidos, como se puede observar en la Figura 1a y Figura 1b. Para reconstruir el hueso se debe acceder al área que está debajo de las encías y una cantidad de hueso sustituto es moldeada para restaurar el reborde maxilar a su forma original debido a la pérdida ósea, el bloque es fijado mediante tornillos de titanio, en su lugar y el área circundante es cubierta por producto de hueso adicional, para ayudar a crear una forma más natural y se utiliza una membrana para mejorar la recuperación; cuando el hueso ha madurado correctamente los tornillos de titanio son removidos restaurando la pérdida ósea, tal como se observa en la Figura 1c, y una vez terminada la regeneración ósea es posible la colocación de los implantes dentales, como se observar la Figura 1d [2].

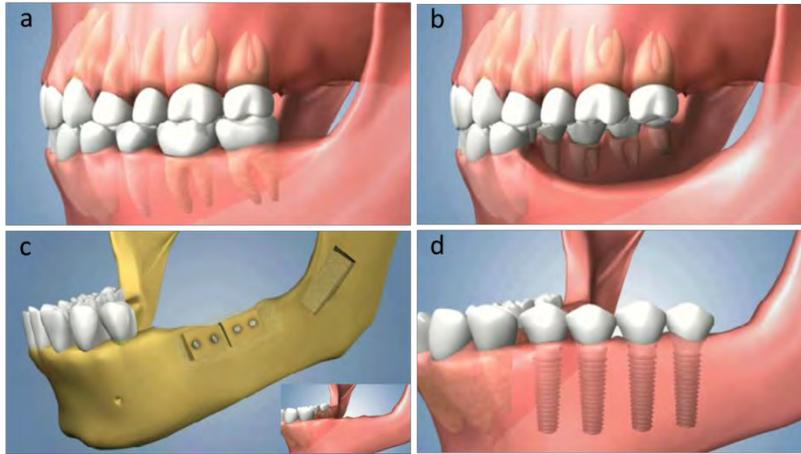


Figura 1. Etapas de reconstrucción ósea para la colocación de implantes dentales sobre el reborde maxilofacial^[2].

Los procedimientos de implantes dentales son ampliamente aceptados y realizados por dentistas en todo el mundo. El continuo crecimiento del mercado mundial de implantes dentales es impulsado por la demanda global de la mejora en la estética oral, que ha llevado a un aumento del número de cirujanos dentales para realizar cirugías de implantes [1].

Otra de las alternativas para la rehabilitación dental del reborde maxilar es el uso de mallas de titanio como implanto soporte para cementos óseos en casos de atrofia severas, como se observa en la Figura 2 [3].



Figura 2. Malla de titanio utilizada como soporte para la regeneración ósea^[3, 4].

La demanda elevada de sustitutos óseos se satisface parcialmente, mediante el uso de injertos óseos, siendo esta estrategia poco efectiva debido a problemas colaterales como morbilidad del sitio donante, infección, inflamación y transmisión de enfermedades, entre otros. La otra alternativa es el uso de materiales artificiales, esta estrategia ya se está implementando pero requiere de mejoras y de mayor acceso, ya que los pocos productos disponibles, frecuentemente, deben ser importados [5].

En base a lo anterior los materiales empleados en la restauración dental entran dentro del campo de los biomateriales; que se pueden utilizar en diferentes diseños y sustituyen parcial o totalmente las funciones de un órgano o tejido. Estos pueden ser metálicos, poliméricos, cerámicos o compuestos. Se usan ampliamente en tareas como la cirugía maxilofacial como se comentó, la ortopedia, la cirugía cardiovascular o neurovascular.

En rehabilitación odontológica es común el uso de biomateriales metálicos como el titanio ya sea comercialmente puro [6, 7] o la aleación más empleada en implantes dentales que es la Ti6Al4V ya que ha sido ampliamente estudiada [8-11]. En todos los casos los biomateriales metálicos están en contacto con fluidos fisiológicos como la sangre y la saliva. Cuando hay contacto entre el metal y estos fluidos se crea una celda de concentración anodo-catodo con diferencias de potencial cercanas a los 300 mV, que podrían ocasionar el deterioro de algunos metales de uso odontológico[8]. La protección superficial mediante recubrimientos con materiales bioinertes como la zirconia puede ser la solución especialmente cuando están en contacto en ambientes químicamente agresivos [12]. Aunque el titanio y sus aleaciones presentan cierto grado de osteointegración, esta no la suficiente para promover una unión rápida y efectiva, entre el metal y el tejido óseo receptor. Para mejorar esta característica se puede aumentar la bioactividad de la superficie del metal a través de un recubrimiento de cerámica bioactiva [13]. Ya que la reconstrucción ósea de maxilares con el uso de biomateriales se ha transformado hoy en una alternativa terapéutica viable y predecible para determinado tipo de defectos óseos [14]. Los vidrios bioactivos específicamente la formulación cerámica Bioglass 45S5 (45% SiO₂, 24,5% Na₂O 24,5% CaO y 6% P₂O₅ en peso), ha llamado la atención como biomaterial funcional debido a su capacidad de integración ósea[15, 16].

1.1. JUSTIFICACIÓN

La demanda de biomateriales dentales es el resultado de cambios de estilo de vida con expectativas de mayor calidad de la misma, de avances en las técnicas quirúrgicas y tecnológicas, esto en la innovación en los biomateriales que generan nuevas aplicaciones. Dentro de los avances tecnológicos se encuentran los implantes dentales que ha venido revolucionando la rehabilitación dental, ya que la pérdida de los dientes implica cambios psicológicos, estéticos y funcionales para quien la padece. El éxito del implante dental está relacionado con la calidad y cantidad de hueso maxilar, el diseño del implante, la textura, la superficie del implante, interacción metal-hueso, procedimientos quirúrgicos, etc. Uno de los aspectos más importantes es la zona de implantación y los fenómenos relacionados con la interacción entre el metal y el tejido vivo, como lo es el ataque electroquímico al estar en un medio corrosivo. Debido a la alta densidad de la película de zirconia depositada por el proceso de electroforesis coloidal y a la ausencia de defectos en la misma, no presenta reactividad en ambientes fisiológicos comportándose como un material bioinerte, inhibiendo la degradación del implante al estar en contacto con fluidos tales como la saliva y la sangre ya que tienen un pH agresivo para los metales. En la medicina actual el sustituto para el hueso maxilar es el cemento o injerto óseo, sin embargo, presenta algunos problemas como la manipulación, la insuficiente cantidad, mayor tiempo quirúrgico, pérdida sanguínea, un costo adicional, infección, dolor, hemorragia, debilidad muscular y lesión neurológica. Una alternativa es la utilización de la aleación Ti6Al4V para la fabricación de mallas empleadas como soportes para cementos óseos. Sin embargo, es necesario un recubrimiento bioinerte y otro bioactivo para favorecer la osteointegración del tejido óseo hacia la malla metálica, como de la malla hacia el tejido óseo. Debido a ello en el presente trabajo de investigación se estudiará la caracterización estructural, la resistencia a la corrosión en medios fisiológicos y la adherencia de los recubrimientos de zirconia, biovidrio 45S5 y el sistema bicapa depositados en la aleación Ti6Al4V, con esto se pretende que el sistema bicapa biovidrio 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V se utilice en implantes dentales reduciendo en gran medida el rechazo y en mallas metálicas utilizadas como soportes para cemento óseo en la regeneración ósea maxilar omitiendo el retiro y evitando lesiones posteriores, además cumplirían la función como refuerzo aportando mayor resistencia ya que estaría unida permanentemente a la masa ósea aplicada durante la evolución en la regeneración ósea y por lo tanto quedando dentro del reborde maxilar.

1.2. HIPÓTESIS

En base a los estudios previos de prótesis completa en rehabilitación dental los sistemas propuestos en este trabajo que consisten en el sistema $ZrO_2/Ti6Al4V$, $45S5/Ti6Al4V$ y el sistema bicapa bioglass $45S5/ZrO_2/Ti6Al4V$ permitirán obtener lo siguiente:

Es muy bien sabido que los implantes dentales de titanio son ampliamente utilizados debido a sus conocidas características de biocompatibilidad y adecuadas propiedades mecánicas. Sin embargo, el éxito clínico depende, entre otros factores, de la calidad de la superficie, del diseño del implante y principalmente del comportamiento frente a la corrosión en el medio fisiológico que contempla sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas y topográficas. Los recubrimientos de zirconia son excelentes candidatos para recubrimientos ya que poseen alta resistencia mecánica. De los sistemas propuestos se esperaría una mejora de la aleación en la resistencia a la corrosión y bioactividad, por ser un materiales cerámicos bioinertes y bioactivos y así evitar reacciones adversas para la salud a corto y largo plazo por el desprendimiento de iones de aluminio y vanadio que provocarían citotoxicidad y afecciones nerviosas para el cuerpo humano, por la interacción de elementos extraños en el tejido vivo y además proporcionando mayor osteointegración en aplicación de mallas e implantes dentales.

Por otra parte también es muy bien sabido que los cementos óseos son un método de recuperación del volumen óseo perdido en específico en la contracción del reborde maxilar por la pérdida de piezas dentales, caracterizándose por un constante crecimiento en torno a los biomateriales y a la forma y momento en que se deben emplear. No obstante, factores locales como la estructura anatómica del lecho receptor y las características vasculares, entre otras, son de mucha importancia al momento de evaluar la reparación ósea.

Con ello poder proponer el diseño de mallas metálicas fabricados con la geometría requerida, del sistema biovidrio $45S5/ZrO_2/Ti6Al4V$ utilizadas como implanto soportes para la regeneración del reborde maxilar, ya que la manipulación de los cementos óseos son muy complicados al momento del procedimiento quirúrgico en las atrofas severas del reborde maxilar. Esta malla debido que tiene un recubrimiento de vidrio bioactivo la osteointegración sería mayor ya que el crecimiento óseo sería a través de los orificios de la malla hacia el hueso proveniente del cemento

o injerto óseo, a parte del crecimiento del hueso hacia la malla o inclusive a través de los orificios, quedando embebida y proporcionando mayor resistencia actuando como refuerzo en la regeneración maxilar, además de que se eliminaría el procedimiento del retiro de la malla que podría generar lesiones en las encías o maxilar lo cual es negativo en el aspecto estético en la rehabilitación dental. Una vez terminada la regeneración que tiene una duración de 5 a 6 meses en atroñas severas y en la reconstrucción de 2 a 3 piezas, queda listo para realizar la cirugía de la colocación del implante dental. En base a lo anterior la hipótesis de este trabajo se formula de la siguiente manera:

“En el propuesto biovidrio 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V se espera que la zirconia no permitirá la interacción con la aleación de Ti6Al4V con el tejido óseo y se desempeñará como una intercapa previa al recubrimiento de biovidrio que mejore la unión entre ambos y del recubrimiento de vidrio bioactivo y biocompatible se esperaría que presente una integración con los tejidos óseos, facilitando la fijación ósea mediante la formación de la capa de apatita con el hueso maxilar.”

CAPITULO II

Fundamentos Teóricos

Para la recopilación de datos e información sobre el tema cuyo estudio ocupa el presente trabajo, se está realizando una revisión bibliográfica de libros de texto, revistas, ediciones electrónicas y seleccionando los artículos publicados en revistas indexadas al respecto, durante los últimos años pertenecientes a las áreas de biomateriales, implantología, materiales dentales, recubrimientos. La importancia de los biomateriales se refleja también en el número de publicaciones en este campo durante los últimos años. Desde finales de los años 80 el crecimiento ha sido exponencial, revelando el interés que despierta esta área de la ciencia de materiales [17].

2.1. Biomateriales

El término biomaterial designa a aquellos materiales, naturales (de origen animal o humano) o artificiales (hechos por el hombre), utilizados en la fabricación de dispositivos que interactúan con los sistemas biológicos y que se aplican en diversas especialidades de la medicina ya sea para aumentar o reemplazar un tejido, órgano o una función del organismo.

Avances biomédicos han llevado a la creación de prótesis, articulaciones, placas curativas y otro tipo de dispositivos que ayuden a las personas con diversas enfermedades y desventajas, lo que ha resultado en una alta demanda de biomateriales [18]. El reemplazo de dientes y huesos mediante implantes metálicos y placas es uno de los procedimientos quirúrgicos más exitosos que se ha utilizado. Aproximadamente, el porcentaje del rechazo ha sido del 5% en la mayoría de los casos, ocasionado por infección, pérdida de tejido óseo y la causa más frecuente del fracaso es la insuficiente formación de hueso alrededor del biomaterial inmediatamente después de la implantación propiciando el aflojamiento por una baja osteointegración [19].

2.1.1. Características

Las características más importantes que influyen en la decisión de escoger un biomaterial dado son biocompatibilidad, requisitos físicos y requisitos químicos.

2.1.2. Biocompatibilidad

La propiedad trascendental en la interacción biomaterial–cuerpo humano es la biocompatibilidad, o sea, la ausencia de una reacción fisicoquímica perniciosa del biomaterial implantado con los tejidos y los fluidos biológicos corporales, también llamados soluciones fisiológicas. Las

características de la superficie del implante: rugosidad, grado de pulido, porosidad, potencial eléctrico, humectación y comportamiento hidrofóbico o hidrófilo, son factores decisivos que afectan a su compatibilidad y determinarán la interacción del implante con las bacterias y su capacidad de colonizar su superficie, puesto que éste es el primer contacto con el cuerpo humano que va a determinar el proceso de asimilación o rechazo del implante, así como la velocidad del proceso curativo y, finalmente, el fallo o éxito de la implantación. La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico creando, en forma progresiva, irritación, inflamación o infección, a tal grado crítico que se debe remover el implante para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la función de los órganos cercanos con graves consecuencias en la salud del paciente.

2.1.3. Propiedades físicas

Los requisitos físicos deben ser los siguientes:

- Tener un diseño de ingeniería perfecto; es decir, el tamaño y la forma del implante deben ser Adecuados.
- Tener una resistencia mecánica adecuada.
- Tener un tiempo de fatiga adecuado.
- Tener densidad y peso adecuados.

Según su composición química, los biomateriales se clasifican en: metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos [20].

2.1.4. Biomateriales metálicos

Los metales son usados como biomateriales debido a su excelente conductividad eléctrica y térmica, y a sus propiedades mecánicas. Ya que algunos electrones son independientes en los metales, pueden transferir rápidamente carga eléctrica y energía termal. Los electrones libre actúan como la fuerza que mantiene juntos los iones metálicos. El lazo que mantiene a los metales es esencialmente no direccional, la posiciones de los iones de metal puede ser alterada sin destruir la estructura cristalina, lo que da como resultado un sólido deformable.

Algunos metales son usados como sustitutos pasivos para tejido duro como los reemplazos de cadera o de rodilla, para ayudas en la curación de fracturas como placas metálicas y tornillos, dispositivos de fijación espinal, e implantes dentales, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Algunas aleaciones metálicas son usadas para roles más activos en dispositivos como la prótesis vascular, cables guía de catéteres, arco de alambre ortodóncico, e implante cocleares. La primera aleación metálica desarrollada para el uso humano específicamente fue el acero vanadio, que fue usado para crear placas y tornillos para fracturas de hueso. La biocompatibilidad de los implantes metálicos es una preocupación considerable, debido a que estos pueden corroer en un ambiente en vivo. Las consecuencias de dicha corrosión son la desintegración del material del implante (lo que lo debilita) y el efecto nocivo de la corrosión sobre los órganos y tejidos cercanos, dando lugar a la liberación de citoquinas proinflamatorias, reacciones alérgicas, toxicidad [17, 21].

2.1.5. Acero inoxidable

El acero inoxidable, como todos los aceros, es una aleación basada en hierro. Una cantidad de Cromo es agregada para mejorar la resistencia a la corrosión hasta que se forme una capa en la superficie; al menos un 17% debe ser Cromo para que el término inoxidable pueda ser usado. El Carbono y el Níquel son empleados para aumentar la fuerza del acero. El acero inoxidable más común para el uso en implantes es el 316L (Designación de del instituto americano del Hierro y el acero; ASTM F-138), que contiene 17 a 19% de Cromo, 13-15.5% Níquel y menos de 0,03% de Carbono. A pesar de su alta resistencia a la corrosión, los aceros inoxidables están sujetos a diferentes tipos de procesos de corrosión como grietas, picaduras, y corrosión intergranular. Dichos procesos pueden degradar profundamente la fuerza mecánica de la aleación y pueden llevar a una elevación en la liberación de iones metálicos del tejido circundante con consecuencias biológicas indeseables. Una aleación con Cromo genera una película de óxido protectora, autoregenerable que es resistente a la perforación, y que además tiene un alto grado de resistividad eléctrica, y por lo tanto provee una mayor protección hacia la corrosión. El Níquel además de lograr también una mayor resistencia a la corrosión, permite que sea más fácil la fabricación del acero. La adición de Molibdeno en la fabricación provee una resistencia adicional a la corrosión por picaduras.

2.1.6. Aleación de Cromo-Cobalto

La aleación quirúrgica de Cromo-Cobalto es un sistema a base de Cobalto al que se le ha agregado Cromo para mejorar la resistencia a la corrosión. Su composición contiene 27-30% de Cromo y 5-7% de Molibdeno. Además es agregado Tungsteno para mejorar la ductilidad. Al igual que con los aceros inoxidable, el contenido de Cromo de esta aleación genera una película pasiva altamente resistiva que contribuye ampliamente a la resistencia a la corrosión. Esta aleación tiene una mejor resistencia a la corrosión que el acero inoxidable, especialmente con aquella relacionada a grietas, y tiene una muy buena historia de biocompatibilidad en el uso de implante humanos, uno de los dispositivos más usados que usa esta aleación son los tornillos para tratamiento de fracturas.

2.1.7. Titanio sin alear (ASTMF-67) y aleación de Titanio (ASTM F-136)

El Titanio y su aleación con un 6% de Aluminio y 4% Vanadio, Ti-6Al-4V, son usados por su excelente resistencia a la corrosión y su módulo de elasticidad que es generalmente la mitad del acero inoxidable y la aleación Cromo-Cobalto. Este menor módulo da como resultado dispositivos con menor rigidez, lo que puede ser una ventaja en ciertas aplicaciones como los implantes en los huesos ya que reduce el estrés de blindaje al hueso. La aleación de Titanio tiene mejores propiedades como material que el propio Titanio, y no presentan los problemas de este, como su resistencia al uso. El interés para aplicaciones biomédicas se debe a su biocompatibilidad tan destacada. En general la resistencia a la corrosión excede a la del acero inoxidable y la aleación Cromo-Cobalto. En soluciones salinas cerca al pH neutro, la razón de corrosión es extremadamente pequeña, y no hay evidencia de picaduras, grietas o corrosión intergranular. El Titanio sin alear es usado menos frecuentemente que su aleación, para la fabricación de implantes, sin embargo se puede encontrar disponible en diversas configuraciones como alambre liso usado con fines de manufacturación. Además es usado para producir recubiertas porosas en ciertos diseños de prótesis de reemplazo total de cadera. Una de las pocas debilidades del Titanio es su pobre resistencia al uso, al parecer dicho problema se debe a la estabilidad mecánica de la película pasiva que recubre la superficie de la aleación. En una superficie cuidadosamente pulida, la película es altamente pasiva pero débil mecánicamente. La pobre resistencia al uso además puede causar que se liberen ciertos fragmentos si el material no es empleado concienzudamente [22].

2.1.8. Biomateriales cerámicos

Los materiales cerámicos son definidos como el arte y la ciencia de convertir y usar artículos sólidos que tengan como su componente esencial, materiales inorgánicos no metálicos. Estos Materiales son refractarios, policristalinos, compuestos, usualmente inorgánicos, dentro de los cuales se incluyen silicatos, óxidos metálicos, carburos, y diversos hidruros refractarios, sulfuros, y selenios. La cerámica para el uso en repostería ha sido usada por cientos de años. Pero no es hasta recientemente que se han logrado avances en las técnicas de fabricación que han llevado a la cerámica a su uso de “alta tecnología”, para el uso en humanos, debido a que sus compuestos pueden ser usados para aumentar o reemplazar partes del cuerpo, en especial huesos. Entonces la cerámica usada para dicho propósitos es clasificada como bioceánica. Su relativa inercia a los fluidos del cuerpo, alta fuerza compresiva, y estética ha llevado al uso de la cerámica en odontología. Se ha descubierto que algunos carbonos pueden ser usados en implantes que sean una interfaz con la sangre, como lo son las válvulas cardiacas. Debido a la alta fuerza de sus fibras y su biocompatibilidad, la cerámica también viene siendo usada como componentes de refuerzo de implantes de materiales compuestos y para aplicaciones de carga extensible, como tendones y ligamentos artificiales. A diferencia de los metales y los polímeros la cerámica es difícil de esquivar plásticamente debido a su naturaleza iónica de los vínculos. Esta característica convierte a la cerámica en no dúctil y es responsable de la temperatura casi cero que registran normalmente. Esto hace también que la cerámica sea muy susceptible a las grietas o microfisuras, porque en vez de una deformación plástica, se fracturaran elásticamente con el inicio de alguna grieta. Una grieta puede llevar al debilitamiento del material completo debido a un efecto llamado concentración de stress. Este efecto hace muy difícil predecir la fuerza tensora del material, que es muy baja en comparación con la fuerza compresora del mismo. Si una cerámica es impecable, sus fibras de vidrio tienen el doble de fuerza tensora que el de cualquier acero de alta fuerza. Por último todos los materiales cerámicos son duros, de hecho la dureza es calibrada en contra de materiales cerámicos, siendo el diamante el material más duro que existe [23].

2.1.9. Biomateriales poliméricos

Los materiales sintéticos poliméricos han sido ampliamente usado en elementos médicos desechables, materiales prostéticos, dentales, en implantes, vestido, dispositivos extracorporales, encapsulantes, sistemas de entrega de drogas, productos de tejido, y como sustitutos del metal y

la cerámica en la construcción de otros dispositivos médicos. La principal ventaja de los materiales poliméricos comparada con el metal y la cerámica es que son fáciles de manufacturar para producir variadas formas (látex, películas, fibra, etc.), facilidad de procesamiento secundario, costo razonable y disponibilidad con las propiedades mecánicas y físicas deseadas. Las propiedades requeridas por lo biomateriales poliméricos son similares a la de los otros materiales, es decir, biocompatibilidad, esterizabilidad, propiedades mecánicas y físicas adecuadas, y manufacturabilidad [24]. La Tabla 1 muestra las propiedades de estos biomateriales y alguna de sus aplicaciones y en la Figura 3 las propiedades mecánicas de algunos biomateriales metálicos.

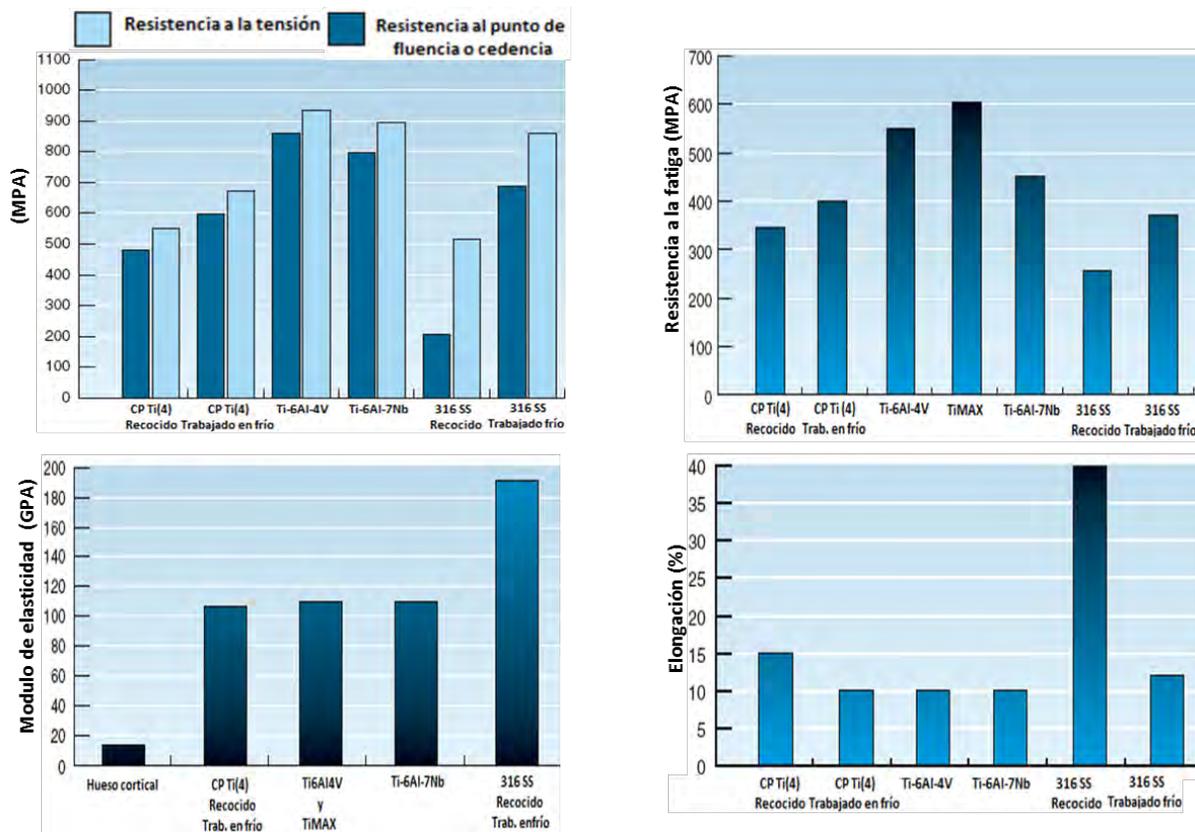


Figura 3. Propiedades mecánicas de algunos biomateriales metálicos [25].

Tabla 1. Clasificación de los biomateriales, propiedades y sus aplicaciones^[24].

Biomaterial	Propiedades	Aplicaciones		
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión.	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales.	
	Aleaciones de titanio			
	Aleaciones de cobalto			
	Cobre	Se corroe en el útero.		Dispositivos anticonceptivos.
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatible con saliva.		Implantes dentales y reparaciones.
Plásticos (Polímeros)	Goma sintética, polietileno, polipropileno, acrílicos, teflón	Baja densidad, resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas.	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial, nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial, cirugía plástica estética.	
	Dacron, nylon (poliéster)		Hilos de suturas.	
Cerámicos	Óxidos metálicos, alúmina (Al_2O_3), zirconia (ZrO_2), titania (TiO_2), fibra de carbono, apatita artificial. Recubrimientos	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de mecanizado y fabricación.	Prótesis de caderas, dientes cerámicos, cementos.	
Compuestos	Metal cubierto con cerámica: Ti con hidroxiapatita porosa. Material cubierto con carbono	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material.	Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono, válvula artificial cardiaca, restauración de articulaciones.	

2.2. Clasificación según la reacción material – tejido orgánico

Los biomateriales pueden ser clasificados según la posible reacción entre el material y el tejido orgánico vivo con el que se encuentra en contacto. De esta manera, pueden ser:

2.2.1. Biotóxicos: aquellos materiales que producen atrofas, cambios patológicos, o rechazo por parte del tejido en las proximidades del material como resultado de algún proceso químico. Por ejemplo aleaciones que contengan cadmio, vanadio y otros elementos tóxicos como carburos, metilmetacrilato o algunos aceros.

2.2.2. Bioactivos: Estos materiales se caracterizan por la formación de enlaces directos de carácter bioquímico entre el tejido y el material, permitiendo el crecimiento del primero sobre la superficie del último. Dentro de este apartado destacan la hidroxiapatita de alta densidad, los fosfatos de calcio y algunos vidrios.

2.2.3. Biodegradables: Este es el caso de los materiales en los cuales el organismo produce la disolución del mismo sin ningún tipo de toxicidad ni rechazo. Entre estos materiales destacan la hidroxiapatita porosa, las sales de fosfato cálcico, algunos vidrios y el poliuretano.

2.2.4. Bioinertes: son los materiales que no producen cambios significativos en las proximidades del tejido con el que se encuentran en contacto. La respuesta que ejerce el tejido sobre este tipo de materiales es, normalmente, la formación de una capa de recubrimiento de tejido fibroso con diferentes espesores, según el material. En este apartado se encuentran metales como el tántalo, el niobio, el titanio y los óxidos de aluminio (Al_2O_3) y circonio (ZrO_2) [17].

En la actualidad, la necesidad de producir materiales más confiables para su uso como biomaterial, especialmente por sus propiedades mecánicas, ha llevado a la utilización de metales y aleaciones con una excelente biocompatibilidad, estabilidad química y propiedades adecuadas para un buen desempeño a largo plazo. Dentro de estos materiales los más utilizados son los aceros inoxidables, las aleaciones de cobalto-cromo y algunas aleaciones de Ti, dentro de las que se destaca el Ti6Al4V [10].

2.3. Titanio

Es un elemento químico de símbolo Ti y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plata. Comparado con el acero, metal con el que compite en aplicaciones técnicas, es mucho más ligero. Tiene alta resistencia a la corrosión y gran resistencia mecánica, pero es mucho más costoso, lo cual limita su uso industrial. Aunque el Ti presenta la mejor relación entre resistencia y densidad, es un material que se elige solo para ciertas aplicaciones debido a su alto costo el cual se debe principalmente a su alta reactividad con el oxígeno y otros elementos como el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono [10].

2.3.1. Estructura cristalina del Ti cp

El Ti puro presenta dimorfismo exhibiendo una transformación alotrópica alrededor de 882°C , cambiando de la fase α con estructura hexagonal compacta (HCP), la fase de baja temperatura, a la fase β con estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), la fase de alta temperatura, (esta fase es caracterizada como una fase de bajo módulo elástico[26], tal como se observa en la Figura 4.



Figura 4. Estructuras cristalinas presentes en el Ti: (a) fase α de baja temperatura y (b) fase β de alta temperatura indicando los valores de los parámetros de red y los índices de Miller de los planos de mayor densidad para cada estructura^[10, 27].

La temperatura de cambio de fase, es decir 882°C para titanio puro, se llama β -transus. El valor exacto de la temperatura de transformación se ve fuertemente influenciado por el contenido de elementos intersticiales y sustitucionales.

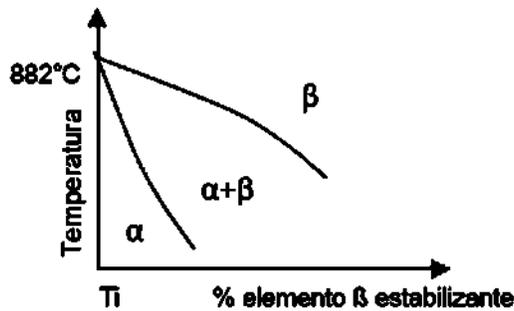


Figura 5. Efecto de elementos α estabilizantes en el titanio^[26].

Elementos aleantes influyen en la diagrama de equilibrio, de tal manera que estabilizan una fase u otra [26].

Tabla 2. Porcentaje en peso y efectos de algunos elementos usados en titanio [28].

Elemento aleante	Porcentaje en peso (%)	Efecto sobre la estructura
Aluminio	3-8	Estabilizador α
Estaño	2-4	Estabilizador α
Vanadio	2-15	Estabilizador β
Molibdeno	2-15	Estabilizador β
Cromo	2-12	Estabilizador β
Cobre	± 2	Estabilizador β
Zirconio	2-5	Estabilizador α y β
Silicio	9	Mejora la resistencia a la fluencia

La resistencia mecánica del titanio es relativamente baja, pero puede aumentarse, disminuyendo su plasticidad, por disolución de otros elementos en la red, ya que presenta una gran facilidad para la formación de soluciones sólidas, tanto intersticiales como sustitucionales. En la Figura 6, se pone de manifiesto la variación de las propiedades del titanio en función del contenido de elementos intersticiales.

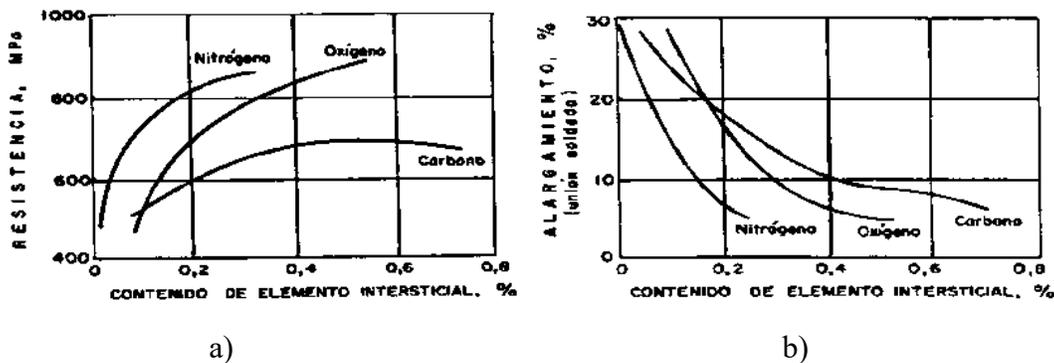


Figura 6. Influencia del contenido de elementos intersticiales en el titanio: (a) resistencia a la tracción y (b) ductilidad [29].

Estas pequeñas adiciones modifican las propiedades fisicoquímicas del titanio, lo que justifica la existencia de cuatro tipos o grados de este metal (según la clasificación propuesta por la A.S.T.M. o por sus siglas en inglés American Society of Testing and Materials [30]. En la Tabla 3 se definen los diversos grados del titanio comercialmente puro, en función del contenido de elementos intersticiales, los cuales influyen sobre la resistencia mecánica y la tenacidad del material. Cabe destacar que el aumento del contenido de hierro empeora la resistencia a la corrosión del material [29].

Tabla 3. Límites máximos de impureza (peso %) y propiedades mecánicas mínimas de los grupos de titanio puro más utilizados en prótesis (Datos basados en clasificación de la ASTM) [29, 30].

Tipo	N (Max.)	Fe (Max.)	O (Max.)	C (Max.)	H (Max.)
ASTM grado I	0.03	0.20	0.18	0.10	0.015
ASTM grado II	0.03	0.30	0.25	0.10	0.015
ASTM grado III	0.05	0.30	0.35	0.10	0.015
ASTM grado IV	0.05	0.50	0.40	0.10	0.015

Olate et al. [14] analizaron 5 implantes dentales de titanio comercialmente puro, donde estudiaron el tamaño de grano y la metalografía, encontrando en la superficie de los implantes la existencia de inclusiones metálicas o contaminantes estando en función de la manufactura, limpieza, tratamiento de superficie, embalaje y esterilización y que además no correspondían a titanio entre

estas se encontraron de Si, C, Fe, Mg, Ca afectando al mecanismo de osteointegración al convertirse en iones en la interface implante-hueso y tal liberación de iones podrían ocasionar reacciones toxicas [6].

El uso de aleaciones de titanio y de titanio para aplicaciones médicas y dentales se ha incrementado dramáticamente en los últimos años [31], especialmente la Ti6Al4V son los más comúnmente usados tanto en aplicaciones dentales como ortopédicas. Los bio-implantes absorben las proteínas de los alrededores de fluido biológico para crear una capa de proteína que apoyará el crecimiento celular. El titanio y Ti-6Al-4V comienzan a ser completamente neutrales también los hacen la elección ideal para los pacientes que pueden desarrollar reacciones tóxicas a otras aleaciones metálicas [11]. El titanio comercialmente puro ofrece mayor resistencia a la corrosión y mejor biocompatibilidad, sin embargo, presenta menor resistencia mecánica y al desgaste [26], Estévez et al. en su investigación establecieron que el titanio puro es frágil empleado como implante dental [32], debido a ello se utilizara la aleación Ti6Al4V por ser la más estudiada [8-11], además que las concentraciones de aluminio y vanadio mejoran las propiedades mecánicas de los implantes [33] y es apta para la aplicación en el área de rehabilitación dental específicamente en la fabricación de implantes dentales. La Tabla 2 muestra la influencia de los elementos aleantes en las aleaciones de titanio

2.3.2. Ti6Al4V

El Ti6Al4V es el material de mayor producción dentro de las aleaciones de Ti abarcando el 50% del mercado total del Ti. Su composición o formulación puede variar dependiendo del fabricante, tal y como se observa en la Tabla 4.

Tabla 4. Composición química del Ti6Al4V de acuerdo al fabricante^[10].

Norma	Composición (peso %)						
	Al	V	Fe	C	O	N	H
UNE-7301	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012
ISO 5832-3	5.5-6.75	3.5-4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.015
ASTM F136	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012

El Ti6Al4V como aleación $\alpha+\beta$ puede presentar diferentes composiciones de la fase α y la fase β dependiendo de la cantidad de elementos intersticiales que contenga y del tipo de tratamiento térmico al que haya sido sometido. Según lo anterior y al igual que el titanio cp, la aleación Ti6Al4V puede presentar diferentes tipos de microestructuras las cuales pueden ser clasificadas en diferentes categorías dependiendo de sus propiedades y morfología. Dentro de estas microestructuras se destacan la laminar, la equiaxial, y la martensítica. Después de trabajar el material mecánicamente en un intervalo de temperaturas correspondiente al campo $\alpha+\beta$, es posible obtener una microestructura equiaxial tras un tratamiento térmico de recocido posterior a la deformación. Si el recocido se realiza a una temperatura menor que la temperatura de inicio de la martensita, la microestructura final estará formada por granos equiaxiales de α y de β , como se muestra en la Figura 7a. Esta microestructura se denomina por sus siglas en inglés mill-annealed y tiene una gran dependencia con la cantidad de trabajo mecánico realizado inicialmente sobre el material. Esta microestructura presenta una buena combinación de tenacidad, ductilidad y resistencia a la fatiga, razón por la cual es la más frecuentemente usada en la aleación Ti6Al4V. Al enfriar el material desde la temperatura de recocido donde la microestructura consta de una combinación entre la fase α primaria y la fase β , se obtiene una estructura que será dependiente de la velocidad de enfriamiento desde dicha temperatura. Durante este enfriamiento la fase α primaria no transforma, manteniendo entonces su morfología, mientras que la fase β sí transforma. Si la temperatura de recocido es lo suficientemente alta, la fase β puede transformar a α secundaria con estructura laminar, obteniéndose finalmente una estructura formada por regiones con láminas muy finas acompañadas por granos de α . Estas regiones laminares de α secundaria son también denominadas β transformada, y se clasifica como la microestructura dúplex del Ti6Al4V (Figura 7b). La microestructura martensítica se produce por un temple o enfriamiento rápido desde temperaturas superiores a la β -transus, ocurriendo una transformación masiva o martensítica que genera la fase α' . Esta estructura tiene una morfología acicular como la que se muestra en la Figura 7c. Otra de las posibles microestructuras de la aleación Ti6Al4V es la estructura Widmanstätten. Esta se obtiene a partir de un enfriamiento lento desde temperaturas superiores a la temperatura β -transus y su morfología es como se observa en la Figura 7d. Su formación se debe a que durante el proceso de enfriamiento se genera una difusión controlada entre las fases α y β con la disminución de la temperatura a intervalos por debajo de la temperatura β -transus, de esta forma la fase α nuclea a los límites de grano de β y crece en forma

de láminas. Esta estructura es una combinación de placas gruesas de α y placas delgadas de β que se unen formando paquetes o colonias. Se caracteriza por tener una mayor tenacidad a la fractura y resistencia a corrosión inducida por tensión. En la Tabla 5 se muestran las propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V.

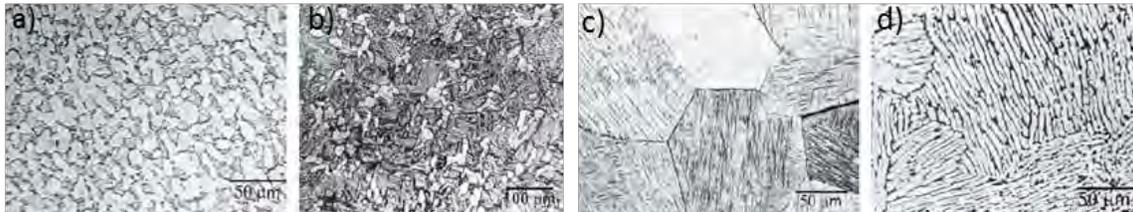


Figura 7. Microestructura a) Recocido, b) Dúplex, c) Martensítica, d) Widmanstätten de la aleación Ti6Al4V^[10].

2.3.3. Propiedades mecánicas de Ti6Al4V

Esta aleación posee una excelente resistencia a la fatiga con 707 ciclos presenta 107 MPa, un módulo de Young de 110 GPa, un límite de fluencia de 860 MPa y una resistencia a la tensión de 930 MPa [34-38]. Alagic et al. [39] llevo a cabo pruebas de desgaste en las aleaciones de titanio Ti13Nb13Zr y Ti6Al4V obteniendo valores de desgaste de 5,19 y 0,0751 mm³ y valores de dureza de 285 y 394 HV, respectivamente, lo que demostró que la Ti6Al4V tiene mejores propiedades que la aleación Ti13Nb13Zr.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V ^[40].

Propiedad	Resistencia a la tracción(MPA)	Elongación %	Módulo de Elasticidad (GPA)	Estricción %
Ti6Al4V	1034	11	110	25

La Figura 8 se ilustra el diagrama ternario para Ti6Al4V, donde el porcentaje del aluminio (6%) es un elemento estabilizador de la fase α , y el porcentaje del Vanadio (4%) es un elemento estabilizador de la fase β , indicando que la aleación se encuentra en el campo $\alpha+\beta$.

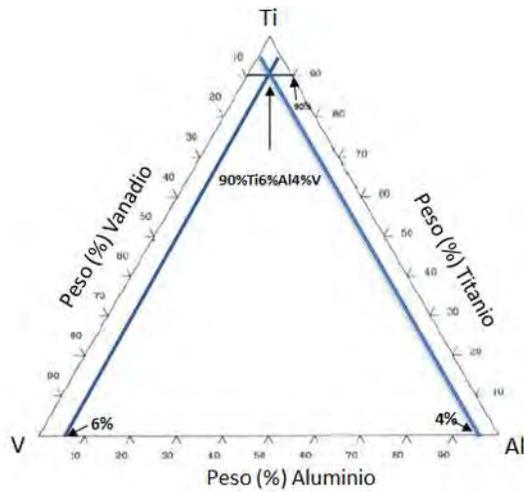


Figura 8. Diagrama de Fase Ternario de la aleación Ti-Al-V [41].

2.3.4. Implante dental

Un implante dental es un sistema mecánico que actúa como una raíz artificial que se coloca dentro del hueso maxilar para sustituir uno o varios dientes y con la misión de transmitir las fuerzas oclusales de las prótesis o coronas al hueso circundante, teniendo en cuenta el complejo pilar-tornillo de fijación-implante, como se observa en la Figura 9 [42].

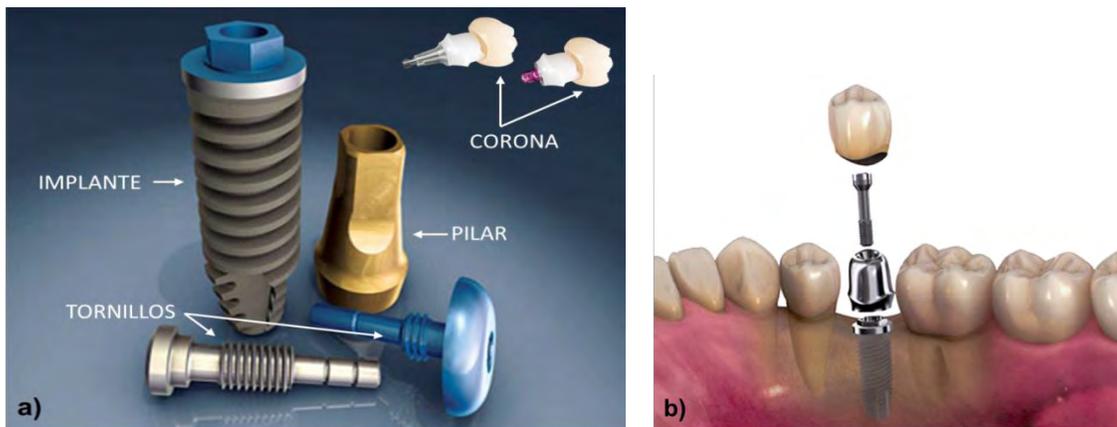


Figura 9. Esquema de implantología: a) Componentes principales en la restauración oral mediante un implante dental, b) Sistema de colocación del implante sobre el hueso maxilar[43].

Existen métodos para la fabricación de piezas dentales para su utilización en implantología, uno de los métodos más innovadores es el CAD-CAM que se encarga de la restauración en odontología desarrollada por Siemens, que permite el diseño y fabricación de prótesis cerámicas sin metal en una sesión ante la vista del paciente [44].

2.3.5. Mallas de titanio

En la Figura 10 se puede observar que esta malla de titanio implanto soportada puede adaptar a cualquier defecto de la morfología, sin perder demasiado tiempo y de una manera relativamente ordenada. Se utiliza también en el caso del total de atrofia, reduce sustancialmente el tiempo de cirugía [3].

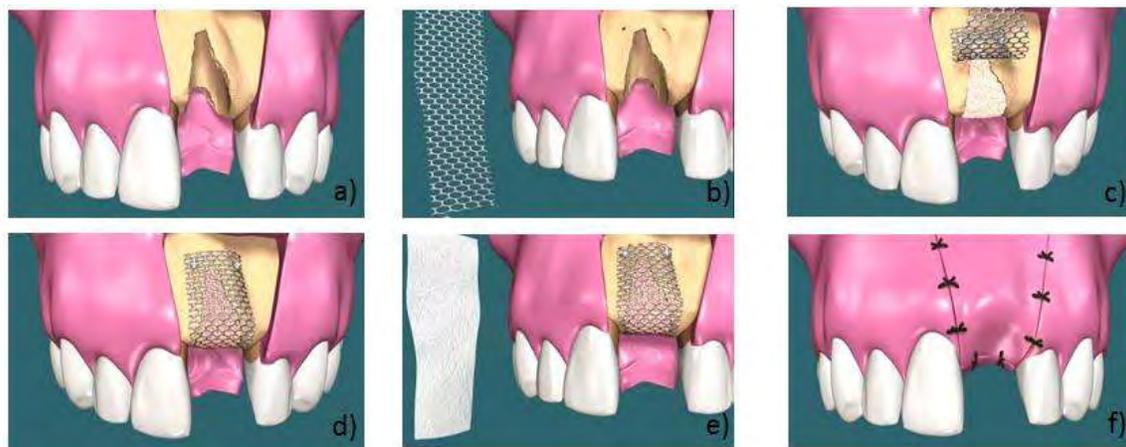


Figura 10. Regeneración ósea de la zona exerto alveolar utilizando malla de titanio como medio implanto soporte del cemento sintético óseo aplicado: a) Zona atrofiada, b) malla de titanio, c) aplicación del cemento óseo, d) cemento cubierto con el implanto soporte de titanio mediante tornillos, e) utilización de membrana de ácido poliglicólico y ácido poliláctico sobre malla de titanio, f) sutura de la encía.

2.4. Histología del hueso

De acuerdo al aspecto macroscópico que presentan se distinguen dos tipos de huesos: a) hueso cortical formado por tejido óseo compacto que es el principal responsable de la integridad mecánica (80% del volumen total del hueso) y b) hueso esponjoso en el cual el tejido óseo se dispone en trabéculas que delimitan cavidades, en las que se ubica normalmente la médula ósea (20% del volumen total del hueso), tal como se observa en la Figura 11. En la Tabla 6 se muestra la composición química del hueso.

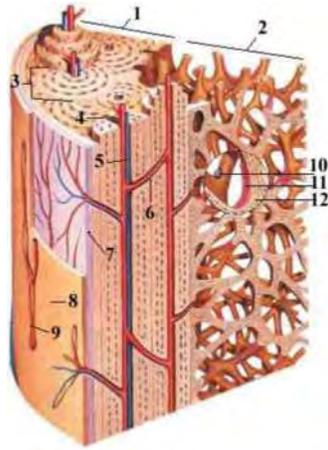


Figura 11. Esquema morfológico del tejido óseo: 1) El hueso cortical, 2) Hueso trabecular, 3) Sistema de Havers, 4) Vaso sanguíneo, 5) Canal de Havers, 6) Canal de Volkmann, 7) Periostio, 8) Revestimiento óseo, 9) Vasos del periostio, 10) Osteoclastos, 11) Osteoblasto, 12) Osteocitos ^[45].

Tabla 6. Porcentaje en peso de algunos elementos contenido en la fase mineral del tejido óseo^[46].

Componente	Contenido (% en peso)
Ca	32.6-39.5
P	13.1-18
CO ₃	3.2-13
Na	0.26-0.82
Mg	0.32-0.78
Citratos	0.04-2.67

2.4.1. Propiedades mecánicas del hueso

El tejido óseo es un material natural que, en su conjunto, mantiene una rigidez y resistencia elevadas con un peso mínimo. Se podría considerar que la fase mineral del hueso le confiere su resistencia a la compresión y cizalladura, mientras que el colágeno le proporciona su resistencia a la tracción, estas propiedades se muestran en la Tabla 7 [45].

Tabla 7. Propiedades mecánicas del hueso^[47].

Material	Resistencia a la compresión (Mpa)	Resistencia a la tracción (Mpa)	Modulo de elasticidad (Gpa)
Hueso Duro o Cortical	137.8	68.9	13.8
Trabecular o esponjoso	41.4	3.5	

2.4.2. Interacción del implante dental sobre el hueso

Los implantes dentales se han utilizado ampliamente en la rehabilitación oral para reemplazar la pérdida o daños parciales de dientes naturales. La causa principal de la pérdida de piezas dentales es la enfermedad periodontal que son infecciones causadas por microorganismos que colonizan la superficie del diente en el margen gingival o debajo de éste [48], además una de las principales causas de fracaso es que un implante artificial no puede funcionar como los tejidos vivos que sustituye. El biomaterial ideal para el uso en implantes dentales debe satisfacer al mismo tiempo muchos requisitos tales como la biocompatibilidad, resistencia por tensión máxima y por fatiga, no toxicidad, resistencia a la corrosión y la estética [49]. Los componentes principales de la rehabilitación mediante un implante dental interaccionando con el hueso maxilar se muestran en la Figura 12, en la elaboración de implantes dentales es de suma importancia debido a las diferentes respuestas celulares. Es sabido que las células encargadas de la integración del implante en el medio biológico (osteoblastos, fibroblastos, y queratinocitos) responden a las características de superficie como [50]:

- Rugosidad
- Mojabilidad
- Energía superficial

2.5. Rugosidad

Todas las superficies tienen irregularidades o asperezas de diferentes dimensiones (amplitud y longitud) que se superponen a la forma de la pieza, las cuales definen su topografía. La rugosidad (o irregularidades superficiales) es el resultado acumulativo de uno o varios (incluso todos) factores tales como: la estructura cristalina, el proceso de fabricación e ingeniería de superficies; la cual se puede describir y/o cuantificar por diversos métodos topográficos ya sea en 2D o 3D.

2.5.1. La rugosidad en los implantes dentales

La topografía de superficie, en especial la rugosidad, juegan un papel muy importante en el conocimiento acerca de la respuesta hueso-implante. Éste conocimiento está basado en el uso (con buenos resultados) de más de 20 años, de un gran número de sistemas de implantes dentales con diferentes topografías, en las cuales las superficies con una mayor área superficial, han

presentado un mayor éxito clínico. Un parámetro muy importante para evaluar clínicamente el resultado del tratamiento realizado con la colocación de un implante dental, es la formación de un contacto directo entre el implante y el hueso circundante, por lo que muchas estrategias empleadas en la actualidad se basan en el aumento del área de interdigitación o contacto entre el hueso y la superficie del implante (modificando la topografía) para proporcionarle una mayor estabilidad al implante dental. Los implantes dentales y los aditamentos transmucosos interactúan directamente con tres tejidos diferentes: hueso, tejido conectivo y epitelio. El control del valor de la rugosidad de las superficies de titanio en implantes dentales ha estado asociado al incremento del contacto hueso-implante donde el perfil microtopográfico de un implante dental está definido por la rugosidad superficial con un rango de 1-10 μm . Este rango de rugosidad maximiza la interrelación entre el hueso mineralizado y la superficie del implante. En estudios preliminares se ha observado que rugosidades obtenidas por diversas técnicas tanto de granallado como de grabado ácido han presentado una buena respuesta hueso implante y que un rango de rugosidad de entre 3 y 5 μm optimiza la respuesta tanto in vivo como in vitro. Por otro lado, se debe tener en cuenta que la boca presenta un microambiente muy especial y que las características de superficie de un implante dental pueden influenciar en la interacción y la cantidad de bacterias presentes. Una superficie rugosa puede potenciar la formación y maduración de una mejor matriz sobre la cual las bacterias pueden crecer y ser capaces de obtener más protección del efecto tampón de la saliva y de los movimientos musculares naturales de autolimpieza de los carrillos y lengua (autoclisis) [50].

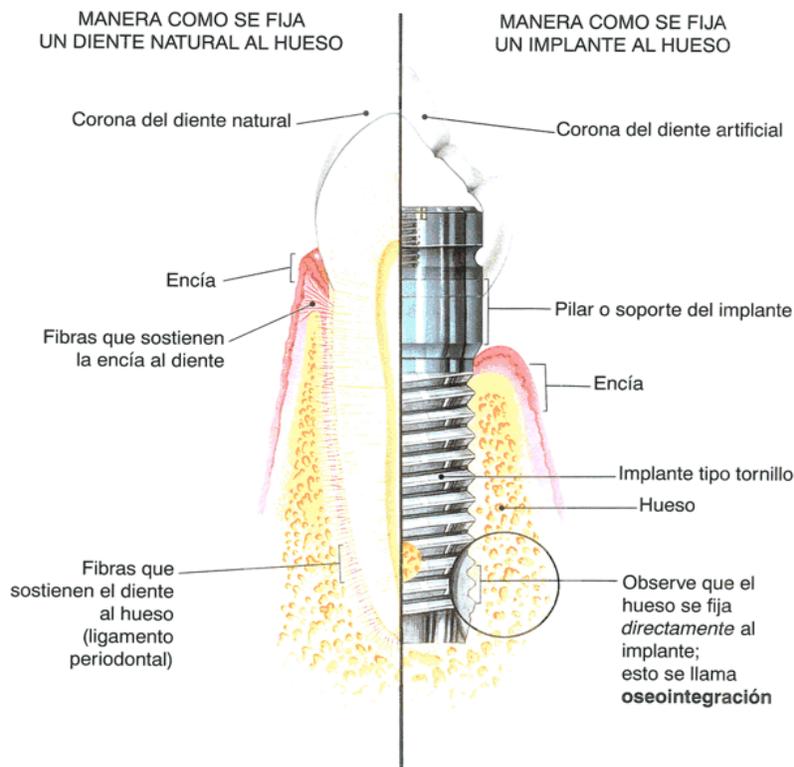


Figura 12. Formas de fijación de un diente natural y mediante un implante dental desde la encía hasta el interior del hueso maxilar [51].

El implante dental tiene dos componentes: uno de ellos endóseo que es el implante (tornillo) que reemplaza la raíz y otro transmucoso que corresponde a la corona del diente soportada por medio de un pilar (Figura 12).

El material de elección para la fabricación de los implantes orales convencionalmente es el titanio, en específico la aleación Ti6Al4V [8-11] y otros materiales como las cerámicas (ZrO_2) son utilizados actualmente por sus propiedades estéticas. Inicialmente los implantes orales eran maquinados (superficies lisas o poco rugosas), posteriormente se desarrollaron modificaciones de superficie con el propósito de mejorar los resultados clínicos, sin determinar aún cuál tratamiento de superficie demuestra resultados superiores a largo plazo. La tendencia actual en implantes dentales incluye topografía a nano-escala, obteniendo mayores beneficios en el proceso de osteointegración [52].

2.6. Osteointegración y biología ósea en implantología oral

Las enormes posibilidades terapéuticas que ofrece han hecho de la implantología oral la rama de la Odontología que más se ha desarrollado en los últimos 15 años. Un requisito imprescindible para el éxito del tratamiento implantológico es la unión firme, estable y duradera del implante bucal al sustrato óseo que lo engloba para luego poder construir sobre él una prótesis dental. En este sentido, Branemark en 1965 fue el primero en definir el concepto de osteointegración como “La conexión estructural y funcional directa entre el hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga funcional”. La osteointegración requiere la formación de hueso nuevo alrededor del implante, proceso resultante de la remodelación en el interior del tejido óseo.

El proceso lo inician los osteoclastos, que son las células responsables de reabsorber la zona necrótica originada por el fresado óseo durante la preparación del lecho receptor. Junto a ellos, la formación vascular aportará los elementos celulares, los osteoblastos, que crearán hueso nuevo capaz de interactuar con la capa de óxido de titanio del implante para integrar biológicamente al mismo. Los osteoblastos se diferenciarán posteriormente a osteocitos incluidos en la matriz ósea mineralizada. Si se considera ultra estructuralmente la interface hueso-implante debemos referirnos al concepto de biointegración, que es la unión bioquímica directa entre el hueso vivo y la superficie del implante, demostrable a través de microscopía electrónica, independientemente de cualquier mecanismo mecánico de interunión. Así, el espacio existente entre el tejido óseo mineralizado y la capa de plasma de titanio del implante no es mayor de 10 Å y aparece lleno de un material matriz, los proteoglicanos. Una red de colágeno rodea los osteocitos y se inserta en la capa de glucoproteínas, que se fusiona con la capa de óxido de titanio. Se cree que el óxido de titanio del implante induce la formación de glucosaminoglucanos sulfatados.

Las trabéculas óseas crecen acercándose al implante y contactando con la capa de plasma. Por ellas llegan los vasos que aportan nutrición, elementos celulares para la remodelación y rodean el implante; los fibroblastos y osteoblastos aumentan y al acercarse al implante se unen a la capa de óxido. Forman sustancia fundamental que llena los espacios trabeculares y se fusiona con la capa de óxido de titanio. Por tanto, y en contra de lo que se creía hasta hace unos años, la interface implante-tejidos orales es una zona dinámica sometida a una intensa actividad remodeladora por parte de las células óseas y la matriz extracelular. Aunque hoy en día los nuevos diseños y

tratamientos de superficie de los implantes están permitiendo en algunos casos reducir los tiempos de carga, se establece de forma general un periodo de osteointegración de 3 meses en mandíbula, y de 6 meses en el maxilar superior hasta que el hueso rodea al implante, como se observa en la Figura 13 [53].

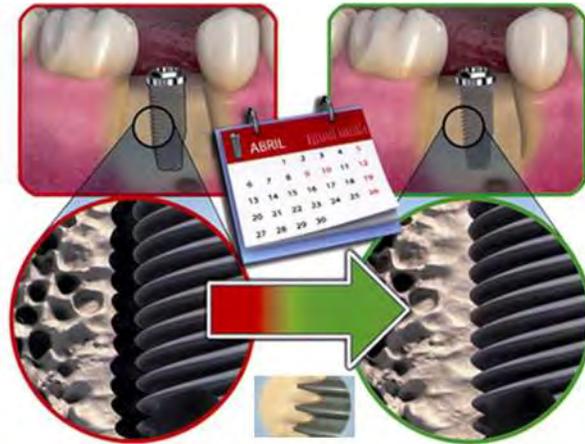


Figura 13. Crecimiento óseo sobre el implante durante el proceso de osteointegración^[43].

2.6.1. Cicatrización y tipo de anclaje de los implantes dentales

La cicatrización ósea en la interface hueso-implante se activa tras la lesión por la preparación quirúrgica del lecho. Posterior a la colocación del implante ocurre la adsorción proteica de componentes orgánicos e inorgánicos del plasma, formándose una capa de óxido de titanio. A continuación se incorporan diferentes iones plasmáticos y luego biomoléculas como fibronectina, vitronectina y albumina. Posterior a esto ocurre la adherencia celular por receptores de integrinas donde las primeras células en contacto son células sanguíneas (monocitos y neutrófilos), seguidas de células epiteliales, fibroblastos y células óseas.

La liberación y activación de citoquinas y factores de crecimiento activan a células mesenquimales para la proliferación y diferenciación celular en osteoblastos lo que conlleva a la producción y calcificación de una matriz de colágeno por medio de proteínas óseas como la fosfatasa alcalina, fibronectina, osteopontina, sialoproteína ósea y la trombospondina, inicialmente reticular y posteriormente laminar [52]. En la Tabla 8 se muestran las fases de la cicatrización ósea.

Tabla 8. Fases de la cicatrización ósea^[54].

Fase	Tiempo	Características
Inflamatoria	Días de 1- 10	Adsorción de proteínas plasmáticas. Agregación plaquetaria. Activación de la cascada de coagulación. Liberación de citoquinas. Respuesta celular inflamatoria inespecífica. Respuesta celular inflamatoria específica. Inflamación mediada por macrófagos.
Proliferativa	Días 3 – 42	Neovascularización. Diferenciación, proliferación y activación de células. Producción de matriz de tejido conectivo inmaduro.
Maduración	Después del día 28	Remodelación de la matriz ósea inmadura. Proceso de formación/reabsorción ósea. Remodelado óseo ante la carga del implante. Reabsorción ósea fisiológica.

La modificación superficial de los biomateriales cambia la composición, estructura y morfología de la superficie mientras que las propiedades mecánicas del implante permanecen, mejorando la bioactividad induciendo la formación de la capa de apatita que conduce a una rápida osteointegración [55] ya que la velocidad de osteointegración de implantes dentales de titanio está relacionado con la rugosidad de la superficie, algunos de los métodos utilizados son:

- Anodización
- Pulverización por plasma
- Grabado al ácido
- Granallado

Enciso et al. [28] en su investigación para obtener una mejor adhesión entre la aleación Ti6Al4V y un recubrimiento de bioglass 45S5 obtuvo una capa de óxido de titanio (TiO₂), mediante el método de anodización sumergiendo las probetas de Ti6Al4V en una solución ácida de 10% H₃PO₄, aplicando corriente directa de 10 microamperios durante la anodización, con un voltaje de

15 V entre el sustrato y un electrodo cilíndrico que rodea la probeta, por 2 minutos, mejorando así las propiedades de osteoconductividad incluso esta capa de TiO_2 mostró una buena resistencia a la corrosión.

La superficie rugosa de los implantes favorece el anclaje óseo y la estabilidad biomecánica [36]. Buena resistencia a la corrosión y biocompatibilidad de titanio y sus aleaciones han conducido a su creciente uso como material de restauración dental y prótesis en odontología clínica [56, 57]. Esta alta resistencia a la corrosión se debe a la formación espontánea de una película de óxido protectora, con un espesor de 1-4 nm, sobre la superficie metálica bajo condiciones de circuito abierto. Sin embargo, la atmósfera de cloruro destruye rápidamente la capa pasiva [35, 58]. Ohmori et al. [59] se indica la importancia de mantener un espesor estable de la capa de óxido sobre la aleación Ti6Al4V para su uso como un biomaterial. Aunque la aleación Ti6Al4V tiene una excelente resistencia a la corrosión, su degradación dentro del maxilar libera los iones metálicos de aluminio y vanadio en el torrente sanguíneo. Esto causa la intoxicación, necrosis u osteosarcomas en el tejido vivo, y junto con los procesos de desgaste, posiblemente induce aflojamiento aséptico después de la implantación a largo plazo [32, 60-63]. Por otra parte, la baja concentración de oxígeno disuelto y la presencia de iones inorgánicos, proteínas y células en el medio ambiente oral pueden acelerar aún más la liberación de iones. Las principales razones de la corrosión en los implantes dentales son la temperatura, la cantidad y calidad de la saliva, la presencia de placa, el pH y las propiedades fisicoquímicas de los alimentos y líquidos, así como las condiciones de salud oral [64]. El aumento de la demanda de prótesis ortopédicas y dentales en los últimos años ha estimulado la investigación de nuevas técnicas para el revestimiento y deposición para modificar la superficie del implante. Como resultado, se han creado nuevas propiedades fisicoquímicas, proporcionando protección contra la corrosión y control de la fricción en las interfaces de interacción celular, una respuesta biológica y el aumento de la integración del tejido con la superficie del implante [65, 66]. Los cerámicos se emplean en ambientes hostiles porque son sólidos refractarios que poseen una alta estabilidad química y una fuerte resistencia a la corrosión. Los recubrimientos cerámicos en aleaciones metálicas también mejoran la resistencia al desgaste [67]. La zirconia (ZrO_2) es un material cerámico bio-inerte de gran importancia ya que posee una amplia gama de aplicaciones en recubrimiento como resistencia a la corrosión, alta resistencia al desgaste, biocompatibilidad y osteoconductividad;

además también reduce la acumulación de placa y permite la interacción con los tejidos blandos [68-70] Serrano et al. [66] mostró que una película fina de ZrO_2 no presenta efectos citotóxicos hacia células osteoblásticas y proporciona un entorno biocompatible adecuado para los implantes dentales. Dado que los implantes tienen formas irregulares y complejos, la colocación de recubrimientos para prevenir eventos infecciosos e intoxicaciones causadas por el contacto metálico directo con el tejido vivo es un reto. La Tabla 9 describe el tipo de corrosión dependiendo su uso en diferentes tipos de biomateriales.

Tabla 9. Tipos de corrosión en materiales convencionales usados para implantes de biomateriales^[64].

Tipo de corrosión	Material	Localización del implante	Forma del implante
Picaduras	340 SS, Aleación base cobalto	Ortopédico/aleación dental	
Hendidura	Acero inoxidable 316L	Placas óseas y tornillos	
Bajo tensión	CoCrMo, 316 L	Solo en in vitro	
Por fatiga	Acero inoxidable 316, CoCrNiFe	Cemento óseo	
De contacto	Ti6Al4V, CoCrSS	Rotulas	
Galvánica	304SS/316SS, CoCr, Ti6Al4V, 316SS/Ti6Al4V o CoCrMo	Implantes orales, tornillos y tuercas	
Lixiviación selectiva	Mercurio de oro	Implantes orales	

Arismendi y et al. [8] en su investigación encontraron que la aleación de titanio (Ti6Al4V) mostro mejores resultados electroquímicamente comparada con el titanio puro, metal altamente noble y metal noble en la condición sin pasivar y pasivado mostrando menor densidad de corriente y un alto potencial de corrosión, señalaron también la importancia que tiene la evaluación de la densidad de corriente en la zona de los 0.5 V ya que esta zona corresponde a los potenciales de los fluidos fisiológicos.

2.7. Bioceramicos

En la actualidad la investigación está centrada en la línea de las cerámicas bioactivas. Estos materiales son totalmente biocompatibles y osteoconductores: proporcionan una estructura sobre la cual los osteoblastos pueden depositar hueso nuevo, y tienen la capacidad de formar enlaces directamente con el tejido óseo [46]. Los Materiales biocerámicos están específicamente diseñados para ser utilizados en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano que tiene como base fundamental un material cerámico. Las biocerámicas del tipo apatitas (principalmente la hidroxiapatita) poseen una buena biocompatibilidad y osteointegración; es el material más parecido a la parte mineral del hueso, por lo que sus expectativas de aplicación son muy amplias. Sin embargo, su carácter rígido y quebradizo limita su empleo a aquellas aplicaciones que no deben soportar cargas, como es el caso del relleno de defectos óseos, tanto en cirugía bucal como en ortopédica y en la cirugía del oído medio. No obstante, se está investigando activamente en otros posibles campos de utilización como relleno en la fabricación de cementos basados en fosfatos cálcicos y tricálcico. Un campo de especial interés resulta su empleo como recubrimiento de implantes dentales y articulaciones metálicas [71].

Estructuralmente, las cerámicas se pueden clasificar en: sólidos cristalinos, sólidos amorfos como los vidrios y sólidos amorfos con núcleos de cristalización caso de las vitrocerámicas. Además, atendiendo a su actividad química en el organismo humano, se consideran 3 tipos de biocerámicas (Tabla 10).

Tabla 10. Biocerámicas según su actividad química^[71].

Tipos	Materiales
Bioinertes	Al ₂ O ₃ ;TiO ₂ ;SiO ₂ ;ZrO ₂
Bioactivas	Biovidrios Vitrocerámicas(apatita-wollastonita) Hidroxiapatita
Biorreabsorbibles	β – Ca ₃ (PO ₄) ₂

Estas aplicaciones pueden ser en forma:

- Volumétrica
- Películas y recubrimientos
- Rellenos

2.7.1. Zirconia

La zircona o dióxido de circonio (ZrO₂) fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth. Es un material que tiene muchas propiedades interesantes como su dureza, su módulo elástico, un bajo coeficiente de fricción y una alta temperatura de fusión. Estas propiedades hacen de éste un material atractivo, debido a que tiene también una tenacidad relativamente alta comparada con otros materiales cerámicos. Otras propiedades interesantes son estabilidad en medios químicamente agresivos, resistencia a altas temperaturas y resistencia a la abrasión. Es un material polimórfico que presenta tres estructuras cristalinas estables en función de la temperatura, desde la temperatura ambiente hasta los 1170°C aproximadamente la fase estable es la monoclinica (*m*), en el intervalo entre los 1170°C y los 2370°C la fase cristalográfica estable es la tetragonal (*t*), se caracteriza por poseer estructura de Fluorita deformada, por encima de los 2370°C y hasta la temperatura de fusión la fase estable es la cúbica, su estructura es del tipo Fluorita. Las estructuras de cada una de ellas se indican en la Figura 14 [72, 73].

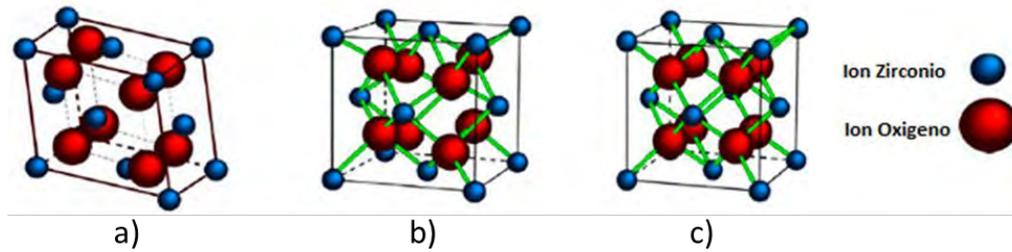


Figura 14. Esquema de los tres polimorfismos de la zirconia: a) Monoclínico, b) Tetragonal y c) Cúbico^[72, 73].

Si bien, la fase estable a temperatura ambiente es la monoclinica, un requisito indispensable para que el material tenga mayor tenacidad es la presencia de la fase tetragonal. Este requisito se consigue con adición de óxidos metálicos (MgO, CaO, Y₂O₃ y CeO₂), los cuales metaestabilizan la fase tetragonal y cúbica a temperatura ambiente. La adición de óxidos estabilizadores a la zirconia pura permite generar cerámicas multifásicas denominadas zirconias parcialmente estabilizadas o también conocidas por sus siglas en inglés como PSZ (Partially Stabilized Zirconia).

De los múltiples sistemas de cerámica basados en zirconia desarrollados para aplicaciones dentales, solamente tres de ellos son los de uso más común en la actualidad, estos sistemas son los basados en zirconia dopada con cationes de itria (3Y-TZP), los basados en zirconia dopada con cationes de magnesia (Mg-PSZ) y los basados en alúmina reforzada con zirconia (ZTA). Debido a las bondades de este material cerámico el objetivo principal de la mayoría de las investigaciones llevadas a cabo en este campo es el estudio de los recubrimientos de ZrO₂ depositado sobre acero inoxidable [69, 74-77]. Pérez et al. [12] realizaron un estudio evaluando las propiedades mecánicas de recubrimientos de zirconia sobre acero AISI 310 realizando ensayos de ultramicrodureza Hertz y berkovich calibrados con materiales de referencia como el vidrio, zirconia masiva, zafiro y carburo de wolframio, afirman que el acero con recubrimiento de 10 capas de zirconia presenta mayor módulo de elástico incluso que el acero sin recubrir y el sustrato masivo de zirconia debido al tamaño de grano nanométrico (20-30 nm) característico de estos recubrimientos, la película presento un espesor de 1.4 μm y una porosidad 18%, obtenida vía sol gel y por el procedimiento de inmersión. La Tabla 11 muestra las propiedades mecánicas de la zirconia estabilizada en volumen.

Tabla 11. Propiedades físicas y mecánicas de la cerámica Y-TZP 3% molar^[72].

Propiedad	Y-TZP
Modulo de elasticidad (Young)	200 Gpa
Tension maxima a compresión	2000 Mpa
Modulo de ruptura	1075 Mpa
Dureza	13.5 Gpa
Dureza (HV30)	1350
Densidad (g.cm ⁻³)	6.05
Tensión máxima a flexión	1000 Mpa
Coefficiente de Poisson	0.3
Tenacidad a fractura (MPa.m)	9.5
Coefficiente expansión térmica (x10 ⁻⁶ °C-1)	10
Conductividad Térmica (W.m-1.K-1)	2
Temperatura de sinterización	1400 °C – 1500 °C

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos, tales como la rigidez y dureza, son esenciales en la evaluación del desempeño [78]. La nanoindentación es una técnica potente para medir propiedades mecánicas con alta resolución, que permite medir propiedades en micro y nano escala. Esta técnica es basada en la curva carga-desplazamiento para el análisis de la indentación. La respuesta del material en contacto con la carga dependerá de la geometría del indentador utilizado que por lo general, son penetradores piramidales [79]. En contraposición a la indentación convencional, la técnica de nanoindentación es un método que puede dar directamente el módulo de elasticidad y nanodureza de las áreas de interés y ha atraído una creciente atención en la ciencia de biomateriales y en la caracterización de superficie con recubrimientos [80]. En muchas circunstancias, las propiedades mecánicas de los materiales, especialmente el módulo de elasticidad, están relacionados con las tensiones residuales en el recubrimiento y pueden también estar relacionadas con falla en el recubrimiento. Para un recubrimiento cerámico preparado por deposición electroforética, la tensión residual puede surgir de la contracción durante el sinterizado y de la falta de compatibilidad térmica entre el recubrimiento y el sustrato durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización [81]. Las películas delgadas de materiales bioinertes y bioactivos han llamado la atención debido a su alta biocompatibilidad y osteoconductividad que permiten el crecimiento óseo sobre la superficie de la película [82, 83]. Los recubrimientos delgados (<50 µm) inhiben la iniciación de grietas que surgen como resultado del aumento de los esfuerzos en la interfase por la incompatibilidad en

la red cristalina o por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el sustrato y el recubrimiento cerámico. El aumento en el espesor puede dar lugar a grietas y otros defectos, debido al aumento de esfuerzos generando susceptibilidad al ataque corrosivo en el sustrato metálico.

Los conceptos de funcionalidad de recubrimientos de biomateriales clasificados como multicapas han sido ampliamente considerados para aplicaciones biomédicas en los últimos años [84, 85]. Los recubrimientos de biovidrios o materiales biocerámicos solos, no son adecuados para la mayoría de aplicaciones en tejidos duros debido a su alta fragilidad y baja resistencia al desgaste. La zirconia que es un material cerámico bioinerte de gran importancia ya que tiene una amplia gama de aplicaciones, en recubrimientos por su resistencia a la corrosión, y porque posee buenas propiedades como alta resistencia al desgaste, biocompatibilidad, osteoconductividad, reduce la acumulación de placa bacteriana y permite la interacción con el tejido óseo [70]. Estudios previos establecieron que la capa intermedia de zirconia incrementa la unión entre el recubrimiento bioactivo y el sustrato metálico, incrementando sus propiedades mecánicas mediante la formación del sistema bicapa [83, 84, 86].

2.7.2. Mecanismos de unión al tejido

Es esencial reconocer que ningún material es apto para todas las aplicaciones biomédicas. Algunos materiales cerámicos, vidrios o vitro-cerámicos son generalmente usados para reparar o reemplazar tejidos rígidos tales como cartílagos o huesos. Su éxito depende del logro de una unión estable al tejido. El mecanismo de unión al tejido está directamente relacionado con el tipo de respuesta del tejido en la interface implante-tejido. Ningún material implantado en un tejido vivo es inerte, ya que todos los materiales provocan una respuesta del tejido vivo. Existen cuatro tipos de respuesta de los tejidos (Tabla 12) y cuatro diferentes medios de unión prótesis-sistema ósea, como se observa en la Tabla 13.

Tabla 12. Tipos de respuesta implante – tejido^[87].

Material	Respuesta
Toxico	El tejido circundante muere
No toxico y biológicamente inactivo (cercano a inerte)	Formación de tejido fibroso de espeso variable
No toxico y biológicamente activo (bioactivo)	Formación de una unión interfacial
No toxico y se disuelve	El tejido circundante lo reemplaza

Tabla 13. Tipos de unión biocerámico – tejido y su clasificación^[88].

Tipo de unión	Ejemplo
Tipo 1 Cerámicos densos, no porosos, casi inertes se unen mediante el crecimiento óseo en las irregularidades de la superficie por cementación del dispositivo en los tejidos o por unión morfológica.	Al ₂ O ₃ (monocristal y policristalino).
Tipo 2 Para implantes porosos inertes, el crecimiento óseo se produce mecánicamente mediante la unión del hueso con el material (unión biológica)	Al ₂ O ₃ (policristalino). Hidroxiapatita. Recubrimiento con metales porosos.
Tipo 3 Cerámicos, vidrios y vitro-cerámicos, densos, no porosos y con superficie reactiva se unen químicamente con el hueso (unión bioactiva)	Vidrios bioactivos. Vidrio cerámico bioactivo. Hidroxiapatita.
Tipo 4 Cerámicos reabsorbibles densos, o porosos, son diseñados para ser reemplazados lentamente por el hueso	Fosfato tricalcico. Sales de calcio – fosfato.

Una comparación de la actividad química relativa de los diferentes tipos de biocerámicos, vidrios y vitro-cerámicos se muestran en la Figura 19. La reactividad relativa mostrada en la región (a) tiene una relación muy cercana con la velocidad de formación de una unión interfacial en los implantes cerámico, vidrio o vitro-cerámico con el hueso (b). En estudios previos analizaron que los recubrimientos de vidrios bioactivos son más reabsorbibles y tienen una mayor capacidad de unión al hueso que los recubrimientos de hidroxiapatita, debido a su reacción fisicoquímica inicial con el fluido corporal, además de presentar una rápida velocidad de disolución para la remodelación de tejido óseo [89].

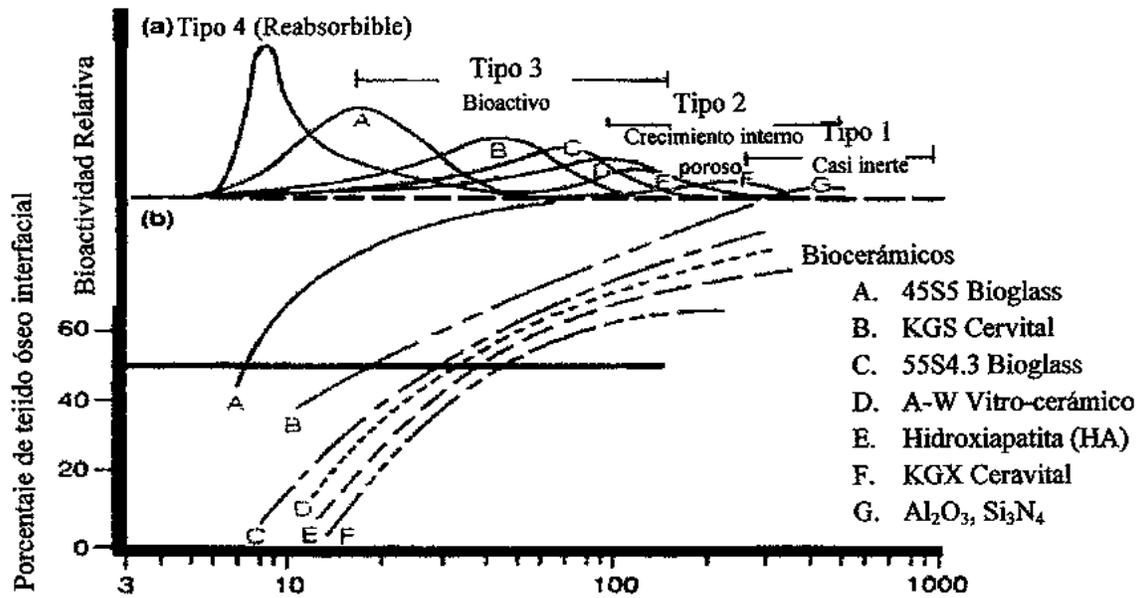


Figura 15. Espectro de bioactividad de varios implantes biocerámicos: a) relación relativa de bioactividad, b) dependencia del tiempo de formación de unión ósea en la interface del implante^[87].

En nivel de reactividad de un implante influye es el espesor de la zona interfacial o la capa que existe entre el material y el tejido. Análisis de fallas a implantes durante los pasados 20 años generalmente muestran que la falla se origina en la interface biomaterial – tejido. Cuando un biomaterial es casi inerte (tipo 1 de la Tabla 13 y Figura 15) y la interface no está química o biológicamente unida, existe un cierto movimiento y un desarrollo progresivo de una capsula fibrosa en tejidos suaves y rígidos. La presencia de movimiento en la interface biomaterial – tejido eventualmente conduce a un deterioro en la función del implante o del tejido en la interface, o ambos. El espeso de la capsula no adherida puede variar dependiendo de los materiales y la magnitud de movimiento.

El tejido fibroso en la interface de implantes densos de Al_2O_3 es muy delgado. Consecuentemente si los componentes de alúmina implantados mecánicamente muy ajustados y son sometidos primariamente a compresión, entonces son muy exitosos. En contraste, si un implante casi inerte del tipo 1 (Tabla 13), es sometido a una carga de forma que el movimiento de la interface pueda ocurrir, el espesor de la capsula fibrosa puede ser de varios cientos de micras y el implante se puede desunir muy rápidamente. El mecanismo detrás del uso de materiales microporosos casi inertes (tipo 2 de la Tabla 13 y Figura 15), es el crecimiento del tejido en los poros de la superficie o a través del implante.

El incremento del área interfacial entre el implante y el tejido da como resultado un aumento en la resistencia al movimiento del dispositivo en el tejido. La interface es estabilizada por el tejido vivo en los poros. Quedando establecido este método de unión con el nombre de unión biológica, que es más capaz de resistir estados de esfuerzos complejos en comparación a los implantes del tipo 1 que presentan que presentan unión morfológica. La limitante que presentan los implantes porosos del tipo 2 es: para que un tejido permanezca viable y saludable es necesario que los poros sean mayores de 50-150 μm . El gran valor de área superficial requerida para la porosidad es debido a la necesidad de proveer un suministro de sangre para el crecimiento conectivo del tejido (el tejido vascular no se encuentra en el rango de tamaño de poros menores a 100 μm). Además, si ocurre micromovimiento en la interface del implante poroso y el tejido, es se daña, y el suministro de sangre se puede cortar y el tejido morirá, entonces ocurrirá una inflamación y la estabilidad interfacial se destruirá. Cuando el material es un metal poroso, el gran incremento en el área superficial puede proveer una zona para la corrosión del implante y pérdida de iones metálicos hacia el interior de los tejidos. Esto puede ser controlado mediante el uso de un material cerámico bioactivo, por ejemplo la hidroxiapatita, como recubrimiento del metal. El incremento en la porosidad del material también baja la resistencia mecánica del material proporcionalmente con la fracción volumen de la porosidad. Consecuentemente, este enfoque para resolver la estabilidad interfacial funciona mejor cuando los materiales son usados como recubrimientos o como rellenos para espacios en donde no se aplican cargas en los tejidos. Los biomateriales reabsorbibles (tipo 4 de la Tabla 13 y Figura 15), están diseñados para degradarse gradualmente durante un periodo de tiempo y ser reemplazados por el tejido natural. Esto lleva a un espesor interfacial muy delgado o inexistente. Esta es la solución óptima del biomaterial, si los requerimientos de resistencia mecánica y rendimiento a corto plazo pueden ser cumplidos, ya que los tejidos naturales pueden reemplazarse y reconstruirse así mismos durante su vida. Así, los materiales reabsorbibles están basados en principios biológicos de reparación que han evolucionado a lo largo de millones de años.

Las complicaciones en el desarrollo de los biomateriales reabsorbibles son:

- Mantenimiento de la resistencia y la estabilidad de la interface durante el periodo de degradación y reemplazo por el tejido natural.

- Coincidencia entre las velocidades de reabsorción y las de reparación del tejido humano (tipo 4 de la Figura 15), (algunos materiales se disuelven muy rápidamente y otros muy lentamente).

Ya que grandes cantidades de material pueden ser reemplazables, también es esencial que un material reabsorbible consista de sustancias metabólicamente aceptables. Este criterio impone limitaciones considerables en el diseño de la composición de materiales reabsorbibles. Ejemplos exitosos de polímeros reabsorbibles son el ácido poliláctico (PLA) y el ácido poliglicólico (PGA) [90], usados para suturas, que se metabolizan a CO_2 y H_2O y por tanto son capaces de funcionar por un lapso apropiado de tiempo y después se disuelven y desaparecen. Materiales porosos o en forma de partículas de fosfato de calcio, tal como el fosfato tricálcico (TCP) ha demostrado ser exitoso como remplazo reabsorbible para tejidos rígidos cuando se aplican bajas cargas mecánicas al material. Otro enfoque a la solución de problemas de unión es el uso de materiales bioactivos (tipo 3 en la Tabla 13 y Figura 15). Los materiales bioactivos son intermedios entre reabsorbibles y bioinertes. Un material bioactivo es aquel que provoca una respuesta biológica en la interface del material, resultando en la formación de una unión del tejido con el material. Este concepto ha sido expandido para incluir un gran número de materiales bioactivos con un amplio rango de velocidades de unión y espesores de capas de unión interfacial. En estos se incluyen vidrios bioactivos como es el caso del Bioglass, el vitro-cerámico bioactivo Ceravital, el vitro-cerámico A-W, la hidroxiapatita (HA) densa como la Durapatita, y compuestos bioactivos como HA-Polietileno, HA-Bioglass y fibras de acero inoxidable-Bioglass reforzado. Todos estos materiales forman una unión interfacial con el tejido adyacente. Sin embargo, la dependencia del tiempo de unión, la fuerza de unión, el mecanismo de unión y el espesor de la zona de unión difieren para cada material.

2.7.3. Vitro – cerámicos bioactivos

Ciertas composiciones de vidrios, cerámicos, vidrios cerámicos y compuestos han demostrado la capacidad de unión con el tejido. Estos materiales se les conocen como cerámicos bioactivos. Algunas composiciones especiales de vidrios bioactivos han demostrado la capacidad de unión con los tejidos suaves. Una característica común de los vidrios bioactivos y cerámicos bioactivos es la dependencia temporal, modificación cinética de la superficie que ocurre después

del implante. La superficie forma una capa biológicamente activa de HA que provee una interface de unión con los tejidos. Las características de estos vidrios que los hacen candidatos a ser utilizados como biomateriales son las siguientes [91]:

- Biocompatibilidad
- Porosidad
- Capacidad de reabsorción parcial degradándose en productos también biocompatibles

Los materiales que son bioactivos desarrollan una interface adherente con los tejidos que resisten importantes fuerzas mecánicas. En varios casos, la resistencia de adhesión interfacial es equivalente o mayor que la resistencia cohesiva del material implantado. La unión hacia el tejido óseo fue primeramente demostrada para un rango composicional de vidrios bioactivos con contenido de SiO₂, Na₂O, CaO y P₂O₅ en proporciones específicas, las cuales se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Composiciones de vidrios bioactivos y vitro – cerámicos (porcentaje en peso)^[88].

Compuesto	45S5 Bioglass	45S5F Bioglass	45S5.4F Bioglass	40S5B5 Bioglass	52S4.6 Bioglass	55S4.3 Bioglass	KGC Ceravital	KGS Ceravital	A-W GC
SiO ₂	45	45	45	40	52	55	46.2	46	34.2
P ₂ O ₅	6	6	6	6	6	6			16.3
CaO	24.5	12.25	14.7	24.5	21	19.5	20.2	33	44.9
Ca(PO ₃) ₂							25.5	16	
CaF ₂		12.25	9.8						0.5
MgO							2.9		4.6
Na ₂ O	24.5	24.5	24.5	24.5	21	19.5	4.8	5	
K ₂ O							0 - 4		
B ₂ O ₃				5					
Estructura	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio	Vidrio		Vitro - cerámico	Vitro - cerámico	Vitro - cerámico

Existen tres características claves en la composición de estos vidrios bioactivos que los distinguen de los vidrios tradicionales de cal – sílice:

- Menos de 60% mol SiO_2
- Alto contenido de Na_2O y CaO
- Alto valor en la relación $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$

Estas características hacen la superficie altamente reactiva cuando se expone a un medio acuoso. Una variedad de vidrios bioactivos base sílice están basados en la formula llamada 45S5, que significa 45% de SiO_2 (S = formador de la estructura) y la relación molar de 5:1 de calcio a fosforo (Ca/P). Vidrios con relaciones substancialmente menores de Ca/P no presentan unión ósea. Sin embargo algunas sustituciones en la formula 45S5 de 5 - 15% de B_2O_5 por SiO_2 o 12.5% de CaF_2 por CaO , no tienen efecto sobre la habilidad del material de formación de una unión con el tejido óseo. No obstante, cuando se adiciona un pequeño contenido (3% en peso) de Al_2O_3 a la formula, este previene la capacidad de unión con el tejido óseo del vidrio bioactivo. La dependencia composicional de la unión ósea de los vidrios de composición $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ se ilustra en la Figura 16. Todos los vidrios contienen 6% en peso de P_2O_5 . Las composiciones en el centro del diagrama (región A) forman una unión ósea. Los vidrios dentro de la región B (vidrios de ventanas, botellas, portaobjetos de microscopios) se comportan de una manera casi inerte y provocan un encapsulamiento del tejido fibroso en la interface implante – tejido. Los vidrios dentro de la región C son reabsorbibles y desaparecen en el rango de 10 -30 días después del implante. Los vidrios dentro de la región D no son teóricamente prácticos y por lo tanto no han sido analizados como implantes. La zona donde existe mayor actividad biológica (I_b), que es la región A, es la zona composicional en donde se encuentra el vidrio tipo 45S5 o bioglass [92].

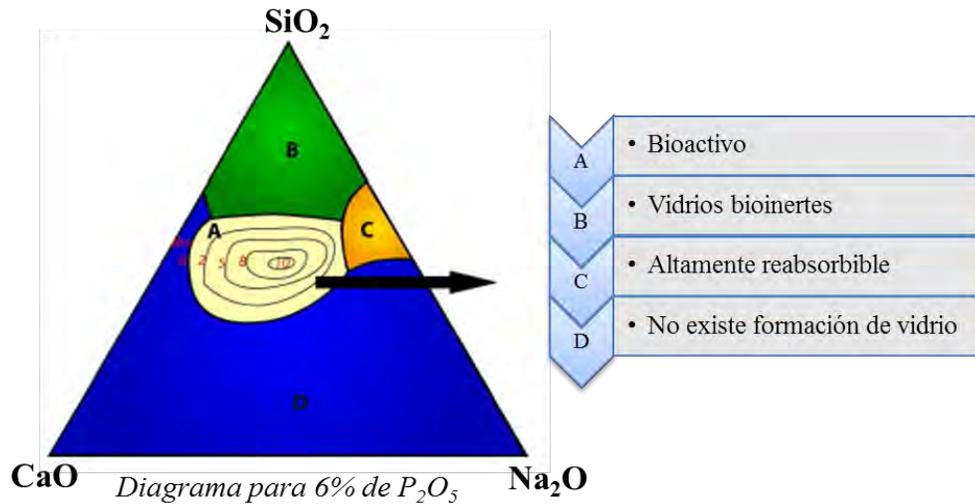


Figura 16. Regiones bioactivas en el sistema CaO-SiO₂-Na₂O. Todos los vidrios tienen un contenido del 6% en peso de P₂O₅, (*l_b* = índice de bioactividad)^[88, 92].

2.7.4. Bioglass® 45S5

El vidrio bioactivo, específicamente el biovidrio 45S5 con la formulación cerámica (45% de SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.5% de CaO y 6% de P₂O₅ en peso), ha demostrado ser un biomaterial funcional debido a su capacidad de integración ósea [15, 16, 93, 94]. Los estudios realizados por diversos autores han demostrado que el vidrio bioactivo 45S5 se puede insertar en las zonas de daño óseo a gran escala como una ayuda en el aumento de su reparación y proporcionar un buen soporte estructural por la fuerte unión al hueso [95]. El biovidrio 45S5 bioactivo, pertenece a la unión tipo III [96], además posee alta solubilidad en medios fisiológicos, que forma una fase más continua, en la cual incluye cationes en la estructura de la sílice. Este biovidrio tiene buenas propiedades mecánicas, que son importantes para soportar las demandas de los procedimientos quirúrgicos dentales, y se ha reportado el desarrollo de un mayor porcentaje de tejido óseo interfacial [89, 95]. Además, el vidrio bioactivo se ha utilizado en diversas aplicaciones, tales como implantes osiculares para aliviar la pérdida de audición conductiva, implantes dentales para aumentar la bioactividad y en forma de partículas, para aumentar el proceso de reparación natural en pacientes con enfermedad periodontal. Las propiedades antibacterianas de las partículas de biovidrio también han sido reportados por Sheng [97, 98]. Existe una clara evidencia, que biovidrio es un fuerte predictor de la osteointegración con el tejido óseo, con la ventaja de que la apatita de fosfato de calcio forma una capa sobre el material implantado [99]. Recientemente Bakry et al han reportado el uso de 45S5 biovidrio para: tratamiento de la hipersensibilidad de la

dentina [100], el tratamiento de la erosión del esmalte dental [101], lesión de dentina [102], y la desmineralización del esmalte incipiente [103]. La síntesis de 45S5 biovidrio a través del método de síntesis sol-gel y el estudio de las transformaciones térmicas de polvos, se analizaron por L. Lefebvre et al. [104], que propuso la secuencia de transformación de biovidrio que se muestra en la Figura 17.

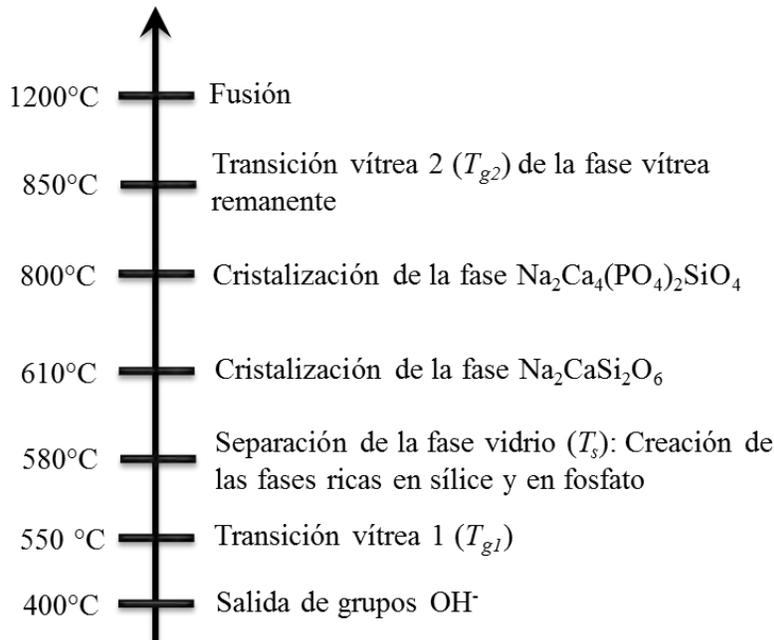


Figura 17. Transformaciones estructurales del biovidrio 45S5 como resultado del efecto de la temperatura.

Las ventajas antes mencionadas son las razones del porqué del bioglass® ha sido satisfactoriamente utilizado en tratamientos médicos de enfermedad periodontal (Perioglass™) y como material de relleno en huesos (Novebone™). Implantes de bioglass® también se han utilizado en el remplazo de partes del hueso dañado del oído medio, restaurando la audición a los pacientes. En la Tabla 15 se presentan las propiedades mecánicas del bioglass® en volumen.

Tabla 15. Propiedades mecánicas del bioglass® 45S5 en volumen^[87].

Cerámico	Resistencia a la compresión (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Módulo de Elasticidad (GPa)	Resistencia a la fractura (MPa)
Bioglass®	~500	42	35	0.5 - 1

La regeneración ósea se requiere en situaciones clínicas de ortopedia y medicina dental [105, 106], y por lo tanto es necesario recubrir los implantes metálicos con materiales bioactivos con el fin de establecer buena unión interfacial entre el sustrato metálico y el hueso a través del incremento en la bioactividad [89]. La Tabla 16 muestra las aplicaciones de ortopédicas en la ingeniería del tejido.

Debido a que los implantes tienen formas irregulares y complejas, es un reto la colocación de recubrimientos de ZrO_2 y biovidrio para evitar cuadros infecciosos y envenenamientos producidos por el contacto directo del metal con el tejido vivo, así como el incremento de la bioactividad de la superficie. Sin embargo, existen varias técnicas de deposición tales como deposición por pulverización de plasma, pulverización catódica, deposición por arco catódico, por sus siglas en inglés CVD, PVD, procesos de recubrimiento de evaporación y deposición asistido por iones, etc. Sin embargo estas técnicas requieren altas temperaturas, sistemas de vacío y tiempos prolongados de depósito. El proceso de depositación electroforética coloidal, por sus siglas en inglés (CEPD) utiliza suspensiones de baja concentración, bajos voltajes y tiempos cortos de deposición. Además, se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo que aumenta drásticamente su rango de aplicabilidad en competencia con otros métodos no coloidales [86, 107-110].

Oviedo et al. [13] obtuvieron recubrimientos de cerámicas bioactivas de HA por depositación por precipitación en solución acuosa utilizando como precursores KH_2PO_4 y $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ como precursores. Controlando el pH de la solución (10-11) y la temperatura ($80^\circ C$ - $100^\circ C$) del sustrato lograron así la cristalinidad de HA y una homogeneidad en su morfología sin defectos como macroporosidades o discontinuidades del recubrimiento sobre la aleación Ti6Al4V.

Tabla 16. Aplicaciones ortopédicas de la ingeniería de tejidos [91].

Tipos de defecto	Constructos	Ejemplos
Sustitución de Articulaciones	Prótesis convencionales mejoradas con moléculas ontogénicas	Prótesis de superficie porosa+moléculas osteogénicas. Recubrimientos bioactivos+biomoléculas. Recubrimientos bioactivos porosos+biomoléculas.
Rellenos de defectos óseos	Materiales bioactivos	Hidroxiapatita (HA) Biovidrios en forma de partículas
	Materiales derivados del hueso	Autoinjerto viables. Aloinjerto xenoinjerto.
	Moléculas osteogénicas	Moléculas liberadas por el biomaterial. Moléculas osteogénicas del paciente concentradas por el biomaterial.
	Células	Osteoblastos derivados del paciente (con o sin soporte). Células madre derivadas del paciente.
Reparación de cartílago	Material derivado del cartílago	Autoinjerto periocontral. Autoinjerto osteocontral. Aloinjerto osteocontral.
	Células	Condrositos. Con portador (con y sin moléculas condrogénicas). Sin portador (con y sin moléculas condrogénicas). Células madre derivadas del paciente.
Reparación de tendones Y ligamentos	Células	Células diferenciadas. Células madre derivadas del paciente.

2.8. Método sol-gel

2.8.1. Síntesis a partir de alcóxidos

Éste es el método más utilizado y consiste en la preparación de soles sometidos a hidrólisis y policondensación de derivados metalorgánicos en soluciones alcohólicas [111], el tamaño de las partículas suspendidas en la suspensión coloidal (sol) son del orden de 1 – 1000 nm; los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la formación de complejos del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel [112]. Los pasos a seguir para la obtención de un material cerámico de alta pureza es por esta ruta se resumen en [91]:

1. Preparación del sol
2. Hidrólisis
3. Condensación
4. Gelificación
5. Envejecimiento
6. Secado
7. Estabilización y densificación

2.9. Proceso electroforético

La deposición electroforética recientemente ha ganado considerable atención como método de deposición de material con aplicaciones biomédicas debido a su fácil aplicación y su capacidad para producir recubrimientos uniformes sobre sustratos de formas complejas, a temperatura ambiente, y con equipos de bajo costo [113]. El proceso electroforético en materiales es utilizado para conformar piezas a partir de polvos finos ($< 30\mu\text{m}$) de metales, polímeros, y cerámicos. Más allá el proceso también es usado para producir recubrimientos en sustratos conductores de cualquier forma o geometría.

Las ventajas del proceso de electroforesis son:

- 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 [114].

2.10. 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, electroquímicos y nanomecánicos etc., tomando siempre en cuenta las ventajas y limitaciones de cada método.

2.10.1. Caracterización estructural

La caracterización estructural de biomateriales es sumamente importante, debido a que se tiene que asegurar la estabilidad y composición química correctas, a continuación se describen las técnicas utilizadas en el presente trabajo:

2.10.1.1. 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. 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 con la superficie del plano que difracta, es decir un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. 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. 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 [115].

2.10.1.2. Microscopia 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.

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

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

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. 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. Esto sucede cuando un átomo decaerá a su estado basal, emitiendo un fotón de rayos X característico [116].

2.10.1.3. Microscopia electrónica de transmisión

Los microscopios de transmisión tienen una capacidad de resolución de hasta 0.23 nanómetros entre puntos y 0.14 nanómetros entre líneas, lo que permite aplicarlo en múltiples campos de investigación: biología vegetal, nuevos materiales, medicina, farmacología, arqueología, control de calidad, investigación forense, catálisis, combustibles fósiles, energía solar, biodegradación de materiales, etc. Realizamos caracterización de materiales avanzados en el campo de la nanociencia y la nanotecnología (nanofibras, nanotubos, partículas core-shell, películas delgadas, materiales nanoestructurados, etc.). En el terreno médico y biológico se estudian y analizan tejidos animales y vegetales de todo tipo (procedentes de enfermedades degenerativas, con tratamientos regenerativos, biomodificación de especies, inmunolocalización, etc.). Existen diferentes modos de formación de la imagen en un microscopio de transmisión: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es

oscura sobre un fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en campo claro y en campo oscuro respectivamente, la primera es la más utilizada [117].

2.10.1.4. Microscopia 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. 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 μm de longitud, por lo que cuenta con una resolución en x, y, z de 0,1-3, 0.01 nanómetros. Una amplia gama de modos de operación pueden ser utilizados para analizar diferentes propiedades y estructuras. El modo más 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 cantiléver triangular, cuando la punta está en contacto con la superficie a analizar, el cantiléver 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 cantiléver. La deflexión es detectada por un láser que está en la punta del cantiléver 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 [118].

2.10.2. Pruebas de corrosión

La corrosión es el proceso por el cual un material se deteriora a causa de un ataque químico o electroquímico del medio ambiente, al presentarse los átomos del metal pierden electrones y se convierten en iones. Conforme el metal se consume gradualmente mediante este proceso, se forma normalmente un subproducto del proceso de corrosión. Para prevenir estos ataques es necesario proteger los materiales con recubrimientos anticorrosivos [119].

2.10.2.1. Extrapolación Tafel

La aplicación de técnicas de polarización, potenciodinámica ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Tafel dedujo de manera teórica para la reacción de reducción del protón. Así la densidad de corrosión, i_{corr} , se determinó empleando el método de extrapolación de Tafel. Las curvas de

polarización obtenidas contienen un segmento anódico y uno catódico, como se observa en la Figura 18. La intersección de las dos tangentes trazadas a la parte lineal asociada con los dos segmentos se define como i_{corr} . El potencial de corrosión, E_{corr} es el potencial que corresponde al valor mínimo de la densidad de corriente. Gráficamente las pendientes se pueden determinar mediante el trazado de una línea tangente a cada una de las curvas de polarización [120, 121].

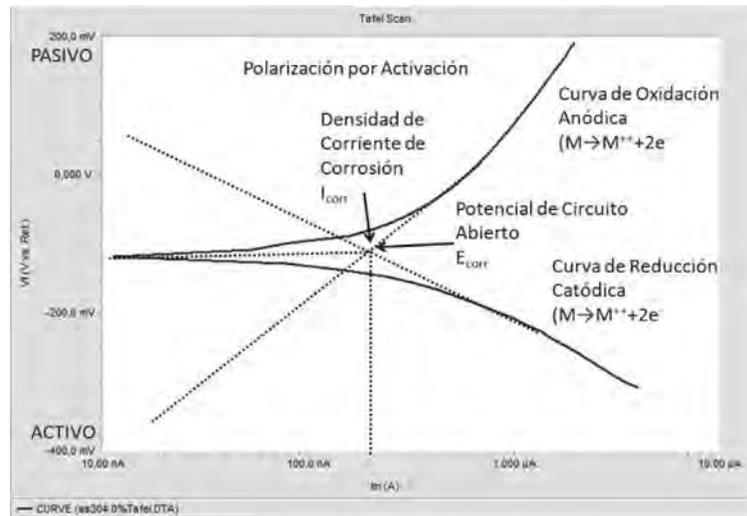


Figura 18. Curvas características del método de extrapolación Tafel.

2.10.2.2. Resistencia a la polarización

La Resistencia a la Polarización (R_p) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas que ha sido más utilizada en los últimos 50 años. Con el paso del tiempo se han desarrollado herramientas experimentales que son más complejas que la R_p , aportan información mecánica e implican el uso de instrumentación cara y sin embargo, no han conseguido desplazar a esta técnica de un lugar importante en el ámbito de la Ingeniería de Corrosión. El conocimiento de las limitaciones de la R_p y de sus ventajas y bondades, resultará en un uso correcto y una clara interpretación de los resultados que se obtengan al aplicar esta técnica en sistemas simples y complejos. Es importante conocer los pormenores de un método electroquímico que se ha empleado para determinar la velocidad de corrosión en sistemas tan diversos como el hormigón, pinturas y hasta en alimentos, lo que es demostración de la versatilidad de la R_p [122] Stern y Geary [123] determinaron una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel, lo cual es una nueva aproximación experimental al estudio

de la electroquímica de corrosión de los metales. La ecuación desarrollada por Stern y Geary toma el nombre de los investigadores y se presenta a continuación:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

Dónde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente, calculadas a partir de datos obtenidos de las curvas potenciodinámicas utilizando el método de los interceptos. La ecuación de Stern y Geary (ecuación 1) establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización. Esta ecuación recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia.

2.10.2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores. La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase:

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (2.1)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones [124]:

$$Z' = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi) i = Z' + Z'' i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (2.2)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (2.3)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (2.4)$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

1) **Diagrama de Nyquist**, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

2) **Diagramas de Bode**, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (ϕ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda seno y una onda coseno de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos

experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.

2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro. Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning [124], según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Estos investigadores propusieron también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la Figura 19.

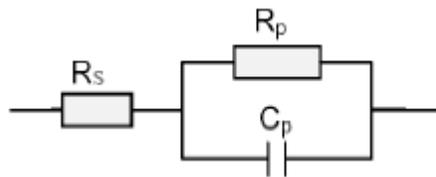


Figura 19. Circuito eléctrico equivalente sencillo.

El circuito equivalente representado en la Figura 19 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p} \quad (2.5)$$

R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa (C_{dl}) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase

electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la Figura 19, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la expresión ecuación 2.5 se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + b \cdot i$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist (Figura 20). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

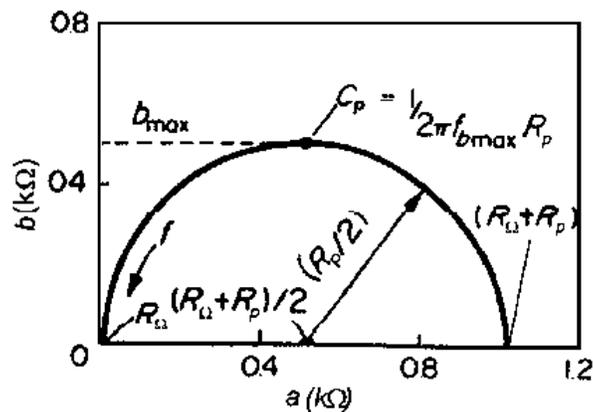


Figura 20. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido [124]. Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (*CPE*). El *CPE* se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad (2.6)$$

Donde Z_0 es el *CPE*, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el *CPE* puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0.5$. La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semi-infinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro. La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando $(D_{ox} / w) \cdot 0.5 \ll d_{ox}$, donde D_{ox} es el coeficiente de difusión iónico en el óxido en cm^2/s , d_{ox} es el espesor de la capa de óxido en nanómetros y w es la pulsación. El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores. Por lo tanto, mediante el uso del concepto del *CPE*, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas. Algunos autores han empleado el *CPE* para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones y adsorción de inhibidores o formación de capas porosas [124].

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Figura 21), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$). En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia a la polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso

ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f_{\theta_{\max}}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo.

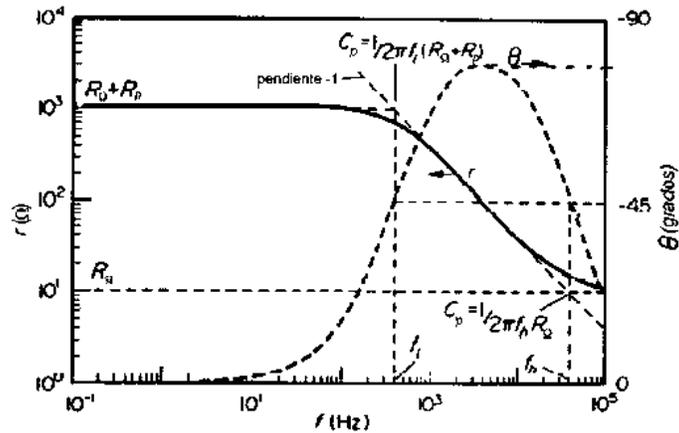


Figura 21. Diagramas de Bode de un circuito eléctrico simple

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos. Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas [124].

2.10.3. Pruebas mecánicas

2.10.3.1. Prueba de nanodureza

Este ensayo de nanodureza se realiza mediante una nanoindentación a escala nanométrica a materiales de espesores delgados o recubiertos con capas sumamente delgadas entre otros, en donde se utilizan pequeñas cargas y tamaños de puntas para que el área indentada sea de solamente unos cuantos micrómetros cuadrados o incluso nanómetros. Este valor se obtiene

aplicando el modelo de dureza basado en la energía de deformación donde la dureza se determina por la energía o el trabajo de indentación y el volumen deformado del material, propuesto por A.M. Korsunsky et al. [125], bajo la siguiente ecuación:

$$H_c = H_s + \frac{H_f - H_s}{1 + k\beta^2} \quad (3)$$

Dónde:

H_c : Dureza del composito

H_s : Dureza del sustrato

H_f : Dureza de la película

k : Constante

β : Profundidad relativa de indentación; (h_c/t)

t : Espesor

2.10.3.1.1. Nanoindentación

En una prueba tradicional de indentación, ya sea macro o micro indentación, una punta dura, con propiedades mecánicas conocidas y frecuentemente hecha de un material duro como el diamante, se presiona contra la superficie de una muestra cuyas propiedades no se conocen, la carga aplicada en la punta del indentador se incrementa conforme ésta penetra la muestra hasta alcanzar un valor definido por quien realiza la prueba, en este punto la carga puede mantenerse constante durante un periodo o puede ser liberada. El área de la indentación residual en la muestra es entonces medida, y la dureza, H , se define como la carga máxima, P_{max} , dividida entre el área de indentación residual, A_r .

$$H = \frac{P_{max}}{A_r} \quad (4)$$

La nanoindentación mejora estas pruebas de macro y micro indentación, indentando a nanoescala con una punta de forma muy precisa, alta resolución espacial para localizar las indentaciones y

suministrandolo de informaci3n en tiempo real del desplazamiento en funci3n de la carga mientras la indentaci3n se lleva a cabo.

La nanoindentaci3n es una prueba de indentaci3n en la cual las escalas de deformaci3n est3n en el orden de los nan3metros (10^{-9} m). La dureza de un material puede ser evaluada de manera directa a partir de las caracter3sticas de la huella de indentaci3n, como la profundidad o el 3rea; adem3s, otras propiedades como el modulo el3stico o m3dulo de Young, la resistencia a la fractura y las propiedades viscoel3sticas.

Esta t3cnica permite registrar, de forma continua y con elevada resoluci3n, la carga, P , y el desplazamiento, h , que experimenta un indentador cuando penetra sobre la superficie de un material. La Figura 22 presenta un ciclo completo de carga desplazamiento (curva $P - h$). En el an3lisis se considera que la rama de descarga es completamente el3stica [126].

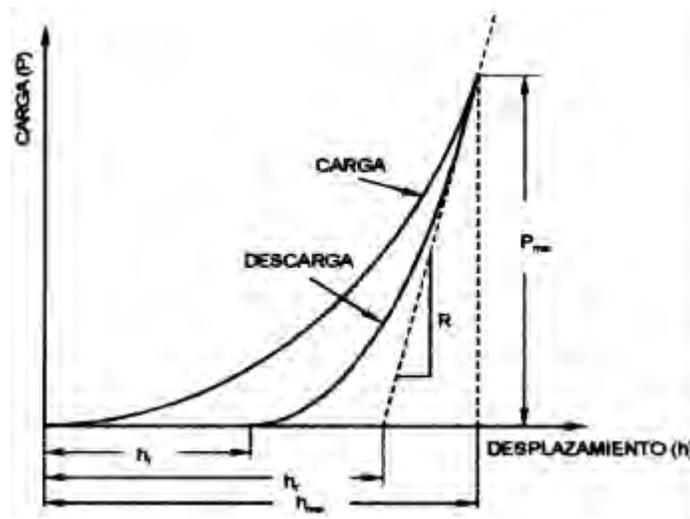


Figura 22. Curva $P-h$ típica de un ensayo de nanoindentaci3n

2.10.3.2. Nanorayado

Esta t3cnica consiste en generar un rasgu3n controlado con una punta c3nica en un 3rea seleccionada. El material de la punta (normalmente diamante o de metal duro) se dibuja a trav3s de la superficie cubierta bajo una carga constante, incremental o progresiva. A cierta carga cr3tica la capa comienza a fallar. Las cargas cr3ticas son muy detectada con precisi3n por medio de un sensor unido al brazo de carga, pero tambi3n puede ser confirmada y cotejada con las observaciones de un microscopio 3ptico. Los datos de carga cr3tica se utilizan

para cuantificar las propiedades adhesivas de las diferentes películas que cubren al sustrato. La prueba de Nanorrayado mide la fuerza normal aplicada, la fuerza tangencial (fricción) y la profundidad de penetración. La prueba de Nano-rayado es especialmente para caracterizar la falla de adhesión de películas delgadas y recubrimientos. Se utiliza en el análisis de orgánicos e inorgánicos, recubrimientos duros y blandos. Como por ejemplo para multicapas PVD, CVD, lacas, pinturas y otros tipos de películas, que abarcan aplicaciones ópticas, microelectrónica, protectoras, decorativas y otros.



Figura 23. Esquema de una prueba de Nano-rayado.

2.10.3.2.1. Fricción

Este efecto proviene de la existencia de fuerzas tangenciales que aparecen entre dos superficies sólidas en contacto cuando permanecen unidas por la existencia de esfuerzos normales a las mismas, en términos más sencillos, es la pérdida de energía durante el inicio, desarrollo y final del movimiento relativo entre dos materiales en contacto. Existen dos maneras de clasificar el fenómeno de fricción:

Fricción externa: Se presenta entre cuerpos diferentes.

Fricción interna: Se presenta entre partículas de un mismo cuerpo.

Si se habla de fricción no se puede dejar de mencionar la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción, son conceptos que están muy ligados. La fuerza de fricción se define como:

$$F = \mu N \quad (5)$$

Donde F es la fuerza necesaria para iniciar y mantener el movimiento, N es la fuerza normal que mantiene las dos superficies juntas y μ se refiere al coeficiente de fricción, este se presenta entre las dos superficies.

2.10.3.2.2. Coeficiente de fricción

El coeficiente de rozamiento o coeficiente de fricción expresa la oposición al movimiento que ofrecen las superficies de dos cuerpos en contacto. Es un coeficiente adimensional. El valor del coeficiente de fricción es característico de cada par de materiales en contacto; no es una propiedad intrínseca de un material. Depende además de muchos factores como la temperatura, el acabado de las superficies, la velocidad relativa entre las superficies, etc. La naturaleza de este tipo de fuerza está ligada a las interacciones de las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas. Se determina mediante la ecuación 5.

2.10.3.3. Modulo de Young

El módulo de elasticidad o módulo de Young (E), es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en su región elástica. Esta relación es la ley de Hooke:

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (6)$$

Donde σ es el esfuerzo y ε la deformación unitaria. Este módulo está íntimamente relacionado con la energía de enlace de los átomos. Una pendiente muy acentuada o abrupta en la gráfica fuerza-distancia en la zona de equilibrio indica que se requieren de grandes fuerzas para separar los átomos y hacer que el material se deforme elásticamente. Por tanto, el material tiene un módulo de elasticidad alto. Las fuerzas de enlace y el módulo de elasticidad, por lo general son mayores en materiales de punto de fusión alto. El módulo es una medida de la rigidez del material. Un material rígido, con un alto módulo de elasticidad, conserva su tamaño y forma incluso al ser sometido a una carga en la región elástica [119].

En la nanoindentación se han desarrollado dos ecuaciones que han demostrado proporcionar un buen ajuste a los datos experimentales de las muestras indentadas con una amplia gama de valores del módulo de Young y nanodureza, como se muestra a continuación:

Hainsworth, Chandler, y Page muestran que la curva de carga de una muestra puede ser descrita mediante una relación lineal entre la carga P y el cuadro de desplazamiento h:

$$P=Ah^2 \quad (7.1)$$

De la superposición de los desplazamientos derivados de ambas deformaciones tanto elástica como plástica, se encontró que la constante de proporcionalidad A es:

$$A= E \Phi_m \sqrt{\frac{E}{H}} + \varphi_m \sqrt{\frac{H}{E}}^{-2} \quad (7.2)$$

Donde Φ_m y φ_m son constantes con valores de 0.194 y 0.930 para un indentador de punta Berkovich, respectivamente, E es el módulo de Young y H la nanodureza del recubrimiento [127]. Una imagen general de los sistemas planteados del presente trabajo de investigación se observa en la Figura 24.

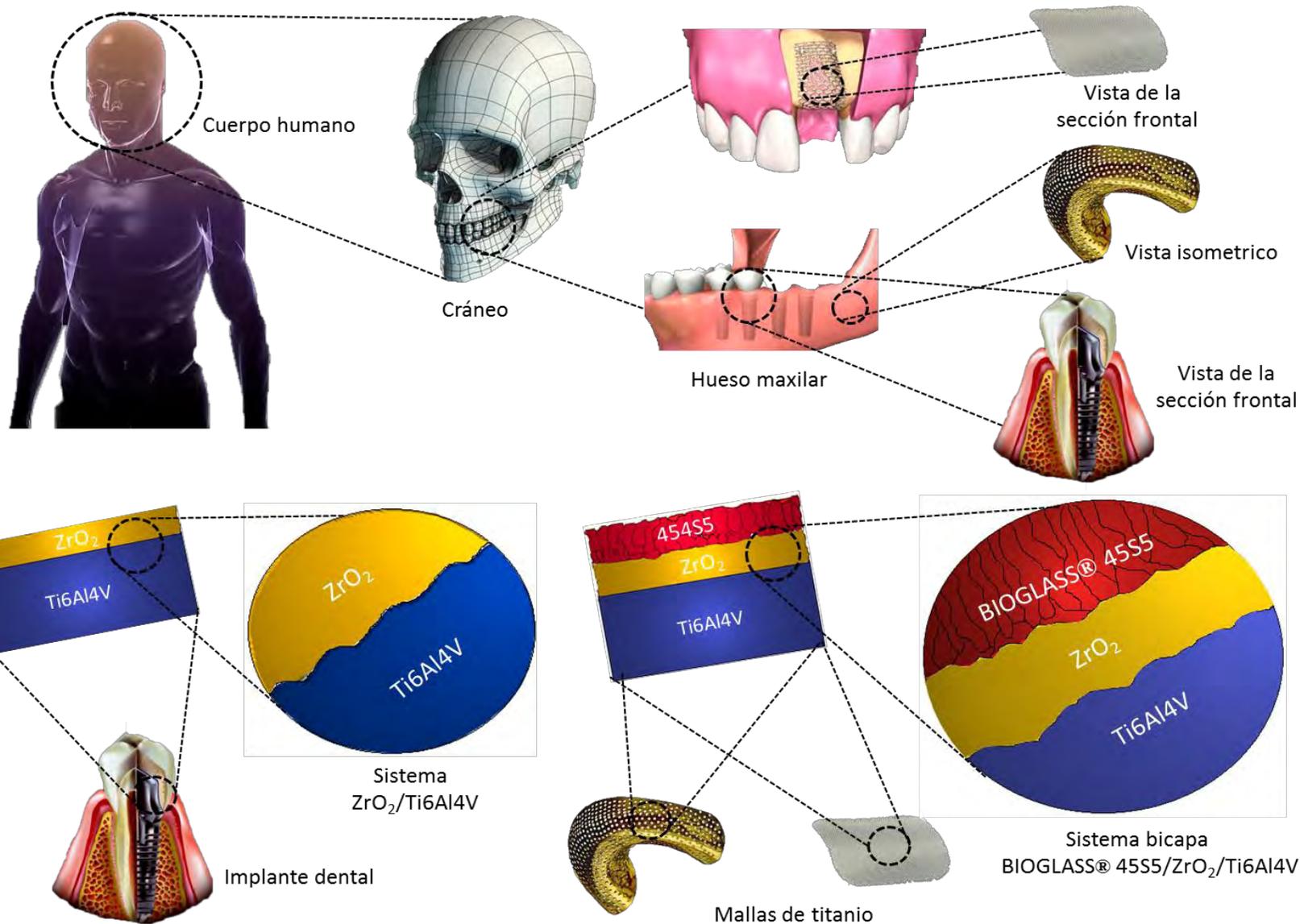


Figura 24. Sistemas planteados en el presente trabajo de investigación.

CAPITULO III

Desarrollo Experimental

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental para la obtención de los sistemas $ZrO_2/Ti6Al4V$, $45S5/Ti6Al4V$ y $45S5/ZrO_2/Ti6Al4V$ consistió en 5 etapas, observando en la Figura 25 las rutas experimentales de manera general del diseño para la fabricación y caracterización estructural, electroquímica y mecánica de los recubrimientos:

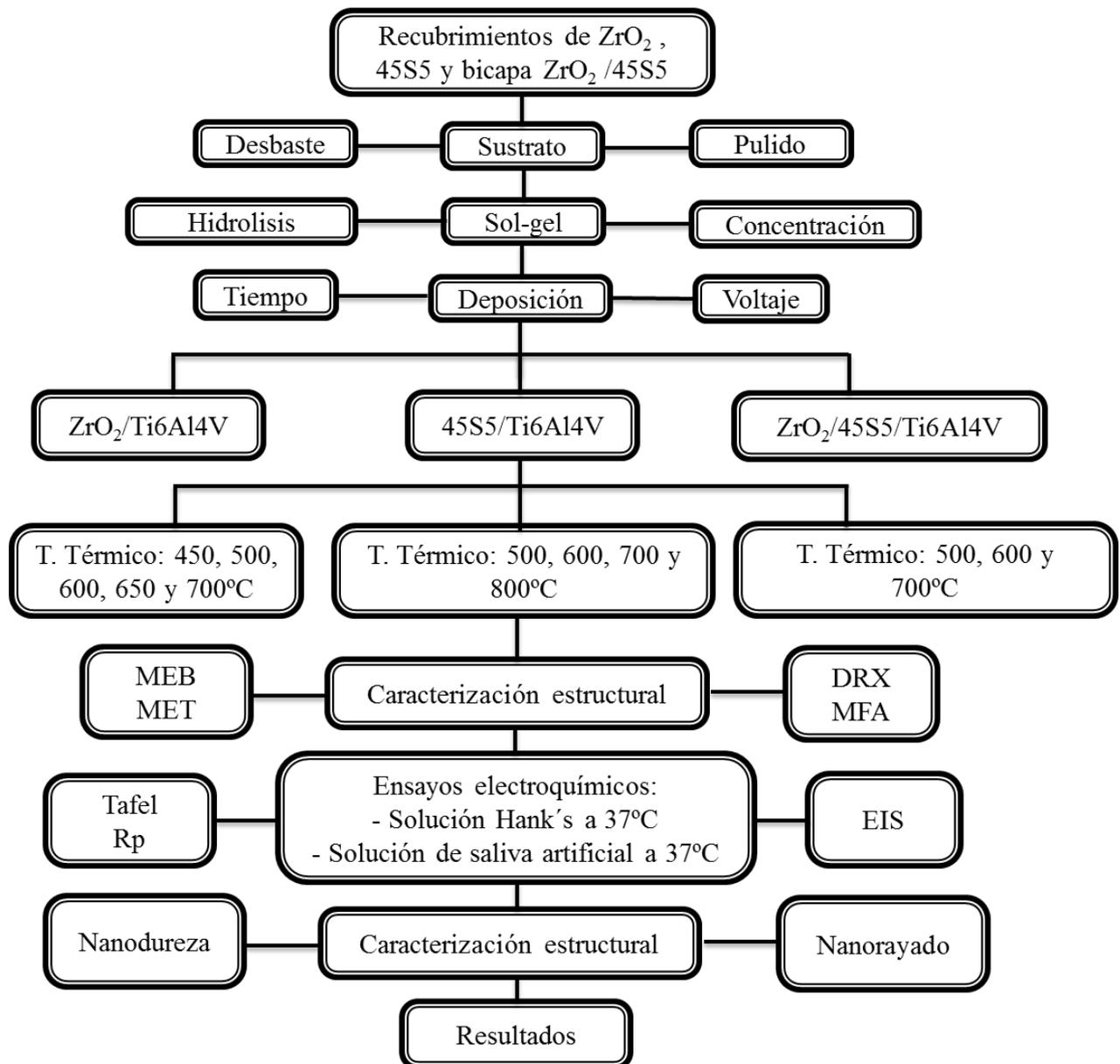


Figura 25. Diagrama de flujo del desarrollo experimental de obtención y caracterización de los recubrimientos cerámicos.

3.1. Primera etapa: Preparación del sustrato

Los sustratos se prepararon a partir de una placa de la aleación Ti6Al4V en forma de hojas de 1 x 1 cm² y 1 mm de espesor para mantener un área constante en los especímenes. La preparación metalográfica de las muestras consistió en el desbaste con lijas de SiC de la 240, 320, 400, 600, 1000, 1200, 1500 hasta la 2000. Las muestras fueron luego pulidas utilizando pasta de diamante LECO 3, 1 y 0.5 micrómetros, y posteriormente con silica coloidal LECO de 0,03 micrómetros para lograr un acabado espejo. Las piezas se limpiaron posteriormente a través de ultrasonido con acetona, se enjuagaron con agua destilada y fueron secadas con alcohol.

3.2. Segunda etapa: Preparación y aplicación de los recubrimientos

3.2.1. Preparación de los recubrimientos de ZrO₂

Para la obtención de los recubrimientos de ZrO₂ se inició a partir de una solución acuosa de oxiclورو de zirconio (ZrOCl₂.8H₂O, 99,9%, Sigma Aldrich, EE.UU.) para formar una suspensión acuosa producto de la hidrólisis y condensación. Para las mediciones del potencial zeta se utilizó el equipo Zeta- meter 3.0 para el análisis de la estabilidad de la suspensión coloidal. Una parte de esta suspensión coloidal se secó a 100°C durante 24 horas para obtener los xerogeles de ZrO₂, que luego fueron tratados térmicamente a tres temperaturas diferentes: 500, 600 y 700°C durante dos horas, el estudio de la transformación de fase resultante fue analizado Difracción de rayos X (XRD) en estas tres muestras de xerogel etiquetadas como: ZG500, ZG600 y ZG700, respectivamente. Otra parte de la suspensión coloidal obtenida se utiliza para hacer los recubrimientos mediante CEPD, utilizando bajos voltajes y tiempos cortos de deposición, como se ha descrito anteriormente en un informe de Espitia et al. [75]. La suspensión coloidal con una concentración de 0.005 M y pH 2.5 se transfirió a la celda electroforética para electro sintetizar los agregados coloidales que migran al electrodo (cátodo), donde el complejo precursor de oxihidróxido zirconio (hidrogel) se condensa y se deposita electroquímicamente sobre la aleación Ti6Al4V. El valor de pH de 5 se mantuvo para asegurar movilidad electroforética de los agregados coloidales. En la celda electroforética, los electrodos tanto cátodo y ánodo son de la aleación Ti6Al4V. Los electrodos se conectaron a una fuente de alimentación LAMBDA LA-300, que tiene una capacidad de 0 a 20 voltios, utilizando densidad de corriente catódica de 13.3 mA/ cm² y tiempo de electrodeposición de 1.5 min. Una vez que se depositaron los recubrimientos de ZrO₂ las muestras fueron tratadas térmicamente a 450, 500, 600, 650 y 700°C, como se muestra en la Figura 26. Para todas las muestras, el calentamiento y la velocidad de

enfriamiento de 5 °C/min aplicadas fueron constantes. El ciclo térmico consistió en calentar hasta una temperatura de 100 °C durante 60 minutos seguido de un calentamiento hasta la temperatura de tratamiento térmico específico para cada recubrimiento durante 120 min. Se obtuvieron diferentes muestras, por triplicado etiquetadas como se muestra en la Tabla 17.

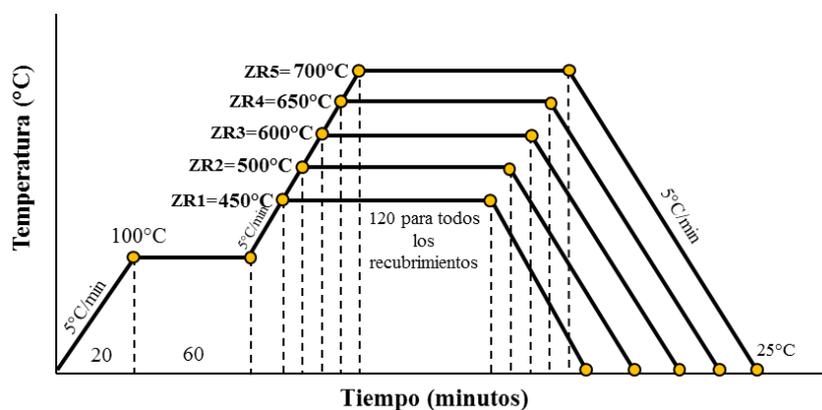


Figura 26. Configuración del tratamiento térmico para los recubrimientos de ZrO₂.

Tabla 17. Tratamiento térmico y tiempo de inmersión para los recubrimientos de ZrO₂, biovidrio 45S5 y el sistema bicapa 45S5/ZrO₂ sobre la aleación Ti6Al4V en la caracterización y ensayos electroquímicos.

Recubrimientos			T. térmico (°C)	T. de inmersión (horas)
ZrO ₂	45S5	45S5/ZrO ₂		
		ZR1	450	1
		ZR1A	450	24
	BG1	BGZR1	500	1
		ZR2A	500	24
	BG2	BGZR2	600	1
		ZR3A	600	24
		ZR4	650	1
		ZR4A	650	24
	BG3	BGZR3	700	1
		ZR5A	700	24
	BG4		800	1

3.2.2. Preparación de los recubrimientos de biovidrio 45S5

La suspensión precursora del biovidrio se preparó como sigue. A partir de una solución acuosa de HNO_3 1M, 45% ortosilicato de tetraetilo ($[\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}]$, 99,9%), 6% de fosfato de trietilo ($[\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}]$, 99,8%), nitrato de sodio 24,5% ($[\text{NaNO}_3]$, 99%,) y 24,5% de nitrato de calcio ($[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 99%,), todos los reactivos de Sigma Aldrich, US, fueron añadidos a la solución de uno a uno con intervalo de 1 hora entre cada adición en el orden anterior. Después de las reacciones de hidrólisis y condensación, la formación de complejos oxo-hidroxo permitiendo la obtención de la suspensión coloidal con un pH de 2.5. Una parte de la suspensión se secó a 100°C durante 24 horas para obtener los xerogeles que luego fueron tratados térmicamente a cuatro temperaturas diferentes: 500, 700, 800 y 1000°C , durante 2 horas, con el fin de seguir la morfología y la transformación fase por FESEM y DRX, estas cuatro muestras de xerogel, fueron etiquetados como: XG500, XG700, XG800 y XG1000, respectivamente.

Para el proceso de deposición electroforética (EDP), otra parte de la suspensión coloidal obtenida fue transferida a la celda para electro sintetizar los agregados coloidales que migran al electrodo (cátodo), de los precursores complejos oxo-hidroxo (hidrogel) del silicio, fósforo, calcio y sodio que se condensan electroquímicamente y depositan sobre el sustrato de aleación Ti6Al4V. Las condiciones de CEPD utilizadas fueron 5 voltios y un tiempo de electrodeposición de 2 minutos a temperatura ambiente. La deposición se llevó a cabo en una celda electroforética, en la cual los electrodos cátodo y ánodo fueron de la aleación Ti6Al4V, conectados a una fuente de alimentación. La deposición se realizó con una fuente de alimentación LAMBDA LA-300, que tiene una capacidad de 0 a 20 voltios. Una vez realizados los depósitos las muestras, se trataron térmicamente a 500, 600, 700 y 800°C , durante 2 horas, obteniéndose cuatro diferentes muestras etiquetadas como: BG1, BG2, BG3 y BG4, respectivamente, tal como se observa en la Figura 27. Sin embargo, las temperaturas utilizadas fueron menores que las temperaturas de sinterización utilizados por otros autores que describen recubrimientos más gruesos. Los hidrogeles depositados cubrieron el sustrato y ayudaron a evitar el transporte de oxígeno a la superficie del sustrato en la cual consiste de una capa de óxido delgada pasiva y espontánea [35, 58]

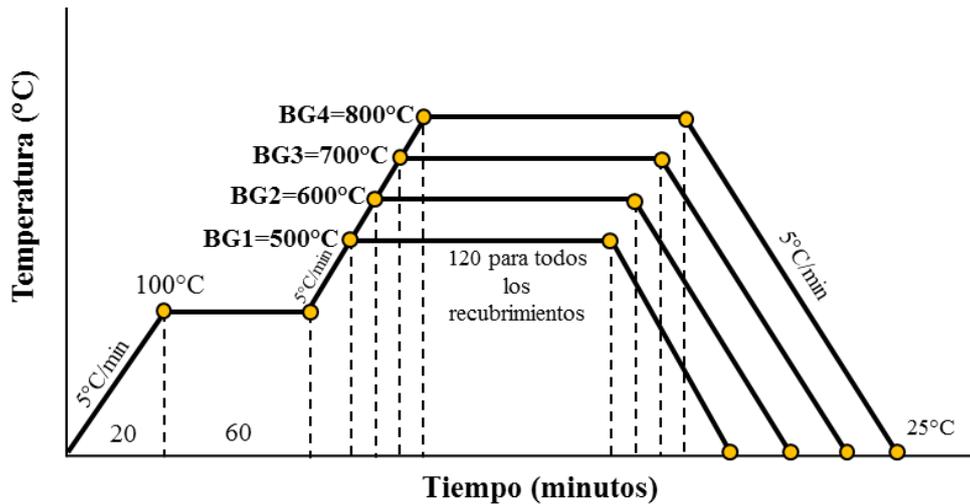


Figura 27. Diseño del tratamiento térmico para los recubrimientos de biovidrio 45S5.

La velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, y velocidad de enfriamiento fueron constantes para todas las muestras.

3.2.3. Preparación de los recubrimientos de ZrO_2

Para la obtención de los recubrimientos se empleó la técnica sol-gel obteniendo soluciones acuosas preparadas por la hidrólisis y policondensación del precursor, grado reactivo, oxiclورو de zirconio ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99.9%, Sigma Aldrich, US) para la obtención de la zirconia. Para la composición del biovidrio 45S5 designado en % mol, se partió de la hidrólisis y policondensación de los siguientes precursores, el 45% de tetraetilortosilicato ($(C_8H_{20}O_4Si)$, 99.9%, Sigma Aldrich, US), 6% del trietil fosfato ($(C_6H_{15}O_4P)$, 99.8%, Sigma Aldrich, US), 24.5% de nitrato de sodio ($NaNO_3$, 99%, Sigma Aldrich, US) y 24.5% de nitrato de calcio ($(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$, 99%, Sigma Aldrich, US). Las hidrólisis del TEOS y TEP se llevaron a cabo mediante el uso de 0.1M de HNO_3 como catalizador, a pH de 2; después de la adición de cada reactivo el sistema de reacción se agito por 1 hora con la finalidad de promover el envejecimiento. La deposición a temperatura ambiente se llevó a cabo en una celda electroforética con que contiene un cátodo y ánodo de la aleación Ti6Al4V con una separación de 9 cm, conectados a una fuente de poder LAMBDA LA-300. La suspensión coloidal obtenida se transfirió a la celda electroforética. Una vez realizado el depósito de zirconia fue secado a 100°C para obtener una estructura amorfa generando grupos Zr-OH sobre la superficie del depósito. Para la obtención de la segunda capa sobre la zirconia amorfa, la suspensión coloidal precursora del biovidrio fue puesta en la celda electroforética y el depósito fue realizado a las condiciones estudiadas previamente. La

consolidación de los recubrimientos bicapa de las muestras obtenidas fue realizada mediante tratamiento térmico a 500, 600 y 700°C como se muestra en la Figura 28, de tal forma que se obtuvieron 3 diferentes muestras: BGZR1, BGZR2 y BGZR3, la velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia y la velocidad de enfriamiento fue constante para todas las probetas a las diferentes temperaturas.

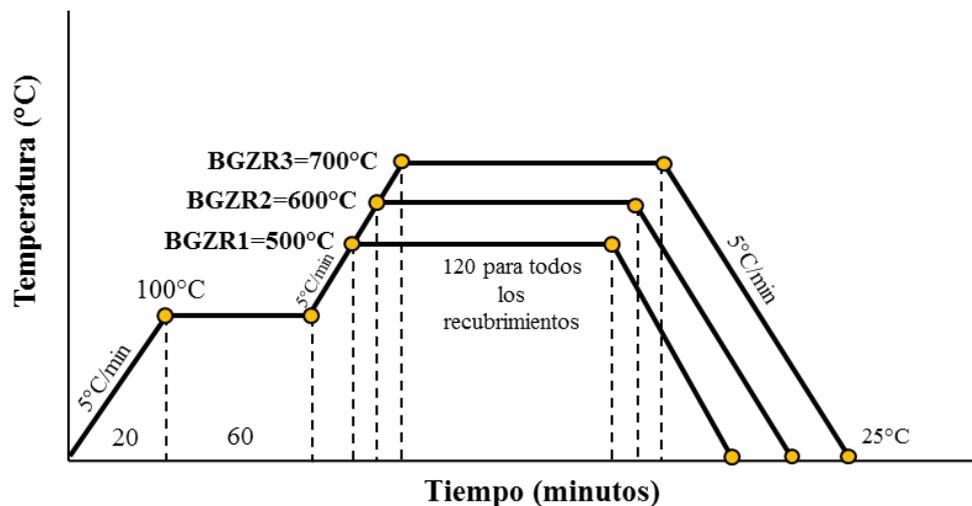


Figura 28. Diseño del tratamiento térmico para los recubrimientos bicapa $ZrO_2/45S5/Ti6Al4V$.

3.3. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos

Para la caracterización de las muestras, se emplearon cuatro diferentes técnicas; Para la obtención de los difractogramas de rayos X, se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens modelo D5000, en condiciones normales del ángulo de incidencia, toma de lectura y rango de barrido, una radiación monocromática del $Cu K\alpha$.

Para la obtención de la microestructura de los recubrimientos y xerogeles se utilizó la microscopia electrónica de barrido (MEB) de emisión de campo usando un microscopio de emisión de campo JEOL, modelo JSM.7600F, con un voltaje de 1.5 y 15 KV ACC. La composición química se determinó mediante microanálisis EDS en todas las muestras.

Las imágenes de alta resolución para los xerogeles de ZrO_2 y biovidrio 45S5 fueron analizadas por microscopia electrónica de transmisión (MET), falta modelo. Technai F20, así como el microanálisis EDS.

La topografía y rugosidad de los sistemas ya mencionados se obtuvieron mediante un Microscopio de Fuerza Atómica JEOL JSPM-5200 en modo de contacto en alta resolución con un escaneo de imagen de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$.

Para el análisis de las propiedades mecánicas de utilizo un Nanoindentador Hysitron, Modelo TI-700 Ubi® 1 Software, Versión 8.1, con un rango de carga de $2\mu\text{N}$ a 10 mN y una resolución de 1 nN .

3.4. Cuarta etapa: Pruebas Electroquímicas

Ensayos electroquímicos se realizaron mediante el uso de una celda configurada con tres electrodos con un potencióstato GAMRY Series G conectado a una computadora. Se utilizó un electrodo de grafito fijo en el fondo de la celda como electrodo auxiliar [128]; un electrodo de cloruro de plata saturado como electrodo de referencia, y las muestras de los recubrimientos y el sustrato de aleación Ti6Al4V sin recubrir fueron empleadas como electrodos de trabajo; en la Figura 29 se muestra la configuración de la celda electroquímica. El electrolito de la celda consistió en una solución de saliva artificial aireada con un pH de 7.4, a 37°C [64], para simular las condiciones bucales, para los recubrimientos de ZrO_2 y sistema bicapa 45S5/ ZrO_2 . El electrolito de la celda para los recubrimientos de ZrO_2 y biovidrio 45S5 consistió en una solución Hank's aireada con un pH de 7.4 a 37°C . La composición de saliva artificial en g/l de solución (de acuerdo con la ficha técnica VIARDEN^{RM}), se muestra en la Tabla 18. La composición química de la solución Hank's en g/l de solución [129] se muestra en la Tabla 19. Las pruebas potenciodinámicas fueron realizadas de un potencial de -250 a 1500mV vs. potencial de circuito abierto, (por sus siglas en inglés (OCP)) con una velocidad de barrido de 1.0 mV/s [56, 68, 128]. Solo para los recubrimientos de ZrO_2 las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, por sus siglas en inglés (EIS) se llevaron a cabo dentro de la gama de frecuencias de 10 kHz a 0.01 Hz , aplicando una señal sinusoidal con una amplitud de 30mV vs. OCP. Antes de comenzar las pruebas de EIS, las muestras se sumergieron en saliva artificial a 37°C durante una hora [130], con el fin de obtener el valor estable de OCP (entre fluctuaciones $\pm 5\text{mV}$) y $\pm 0.5^\circ\text{C}$ en fluctuaciones de temperatura. Dos mediciones de EIS se obtuvieron para cada muestra: en el momento inicial, correspondiente a 0.5 horas de la prueba, y otra medición después de 24 horas (muestras A). De igual manera para los recubrimientos de ZrO_2 la cinética de la intensidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y resistencia de polarización (R_p) se determinaron en función de las pruebas de resistencia a la polarización lineal (LPR). Las

Mediciones LPR se obtuvieron cada 10 minutos durante un período de 24 horas con una velocidad de barrido de 1.0 mV/s entre una ventana de barrido de ± 15 mV [130, 131]. A partir de los datos de LPR, la corrosión i_{corr} actual se obtuvo de acuerdo a la ecuación de Stern y Geary [123] (ecuación 1):

Dónde β_a y β_c son las pendientes anódica y catódica, respectivamente, calculadas a partir de datos obtenidos de las curvas potenciodinámicas utilizando el método de los interceptos [123, 131]. Las tasas de corrosión se calcularon usando la ley de Faraday y las recomendaciones de la norma estándar ASTM G102-89 [131].

Tabla 18. Composición química de la solución de saliva artificial (ficha técnica VIARDEN^{RM}).

NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KH ₂ PO ₄	KCl	NaF	C ₆ H ₁₄ O ₆	C ₅ H ₁₂ O ₅
0.42	0.296	0.05	0.34	1.2	0.42	30	10

Tabla 19. Composición química de la solución de Hank's^[129].

NaCl	KCl	Na ₂ HPO ₄	KH ₂ HPO ₄	NaHCO ₃	D-Glucosa
8.0	0.4	0.047	0.06	0.35	1.0

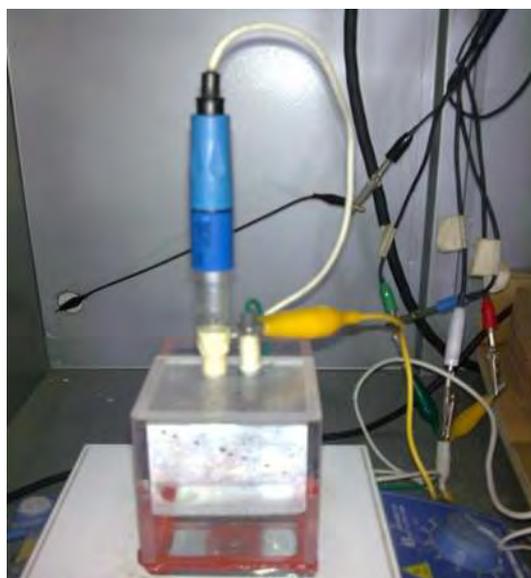


Figura 29. Configuración de la celda electroquímica.

3.5. Quinta etapa: Pruebas de nanodureza y nanorayado

Las pruebas de nanodureza y nanoscratch fueron llevadas a cabo en un nanoindentador Hysitron, modelo TI 700 Ubi® 1 Software, versión 8.1, con un rango de carga de $2\mu\text{N}$ a 10mN , una resolución de 1 nN , equipada con en el modo de formación de imágenes in situ, que ofrece la capacidad de proporcionar imágenes con la misma punta de la sonda que se utiliza para llevar a cabo la pruebas mecánicas. Se realizaron 6 indentaciones a una carga de $5000\ \mu\text{N}$, se realizaron con una función multicarga que distribuye la carga máxima en 25 secciones para una tendencia específica de las curvas. En las pruebas de nanorayado se utilizó una punta cónica (Angulo incluido: 60 y 90° , radio: $<1\mu\text{m} - 100\mu\text{m}$) y se llevaron a cabo mediante la aplicación de una carga normal de una manera controlada mientras se medía la fuerza necesaria para mover la punta lateralmente a través de la muestra, se utilizó una carga máxima de $10000\ \mu\text{N}$. Mediante la detección de la fuerza lateral y desplazamiento normal, el coeficiente de fricción con respecto a la profundidad de rayado se determinó por la relación entre la fuerza lateral y la fuerza normal.

CAPITULO IV

Análisis y Discusión de Resultados

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para determinar si una aleación metálica es útil para uso como biomaterial, es necesario conocer sus propiedades en términos de microestructura y operación. Para lo cual es necesario conocer la composición química, estructura, propiedades y diseño.

4.1. XRD de los xerogeles de ZrO₂

La Figura 30 muestra los difractogramas obtenidos para los xerogeles de zirconia tratados térmicamente. Para todas las muestras (ZR500, ZG600 y ZG700) de xerogel de ZrO₂, los resultados muestran patrones con picos característicos de la fase cristalina tetragonal zirconia (JCPDS #70-7304). Para las muestras ZG600 y ZG700, los difractogramas obtenidos mostraron un pico adicional a 60.50°, correspondiente a la fase tetragonal, y también se identificó un pico de fase de zirconia monoclinica a 28.34° (JCPS #80-0966). Esto indica que a 600°C, se llevó a cabo una transformación parcial de la fase meta-estable de la ZrO₂ tetragonal. La cantidad de fase monoclinica y cristalinidad aumenta desde una temperatura de 600°C. Sin embargo, se ha reportado que la fase monoclinica presenta bajas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión comparada con la fase tetragonal de la ZrO₂ [132].

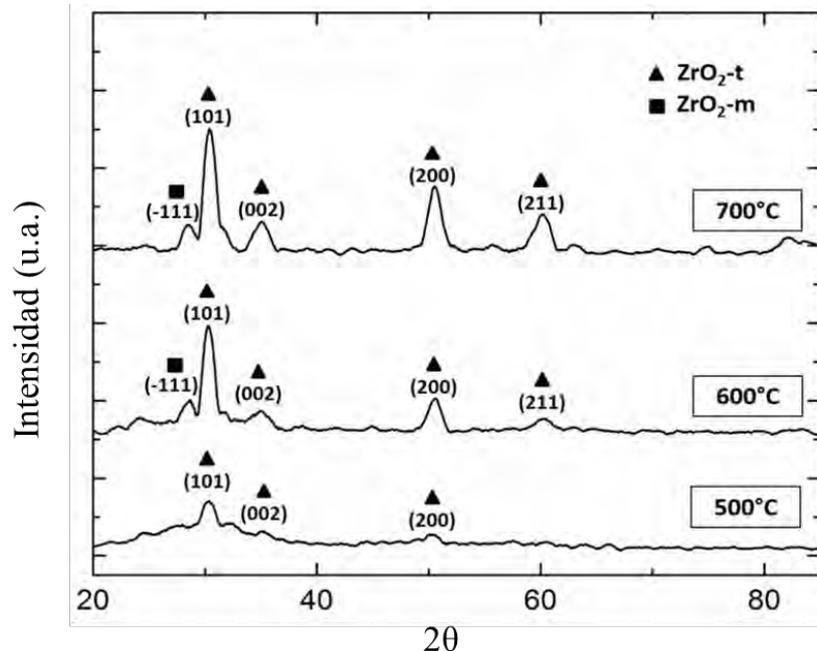
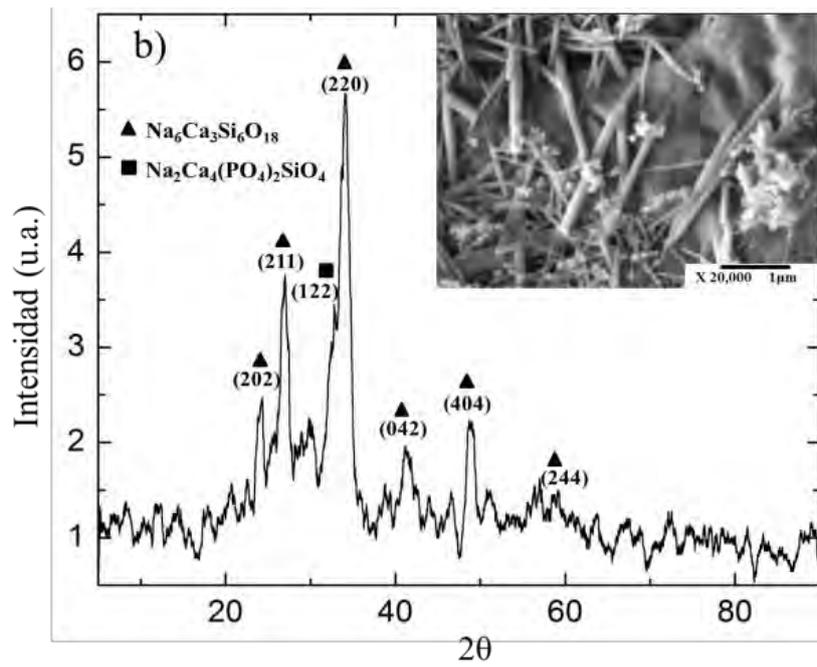
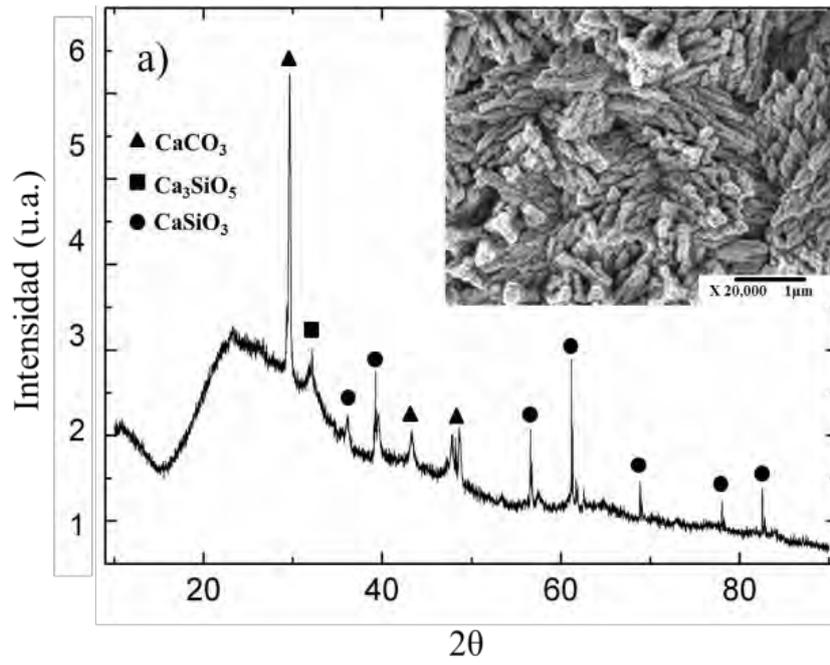


Figura 30. Patrones de difracción de rayos X de los xerogeles de ZrO₂ tratados térmicamente a 500, 600 y 700°C.

4.2. XRD de los xerogeles del biovidrio 45S5

Los estudios de difracción de rayos X y FESEM de los xerogeles de biovidrio 45S5 se llevaron a cabo con el fin de establecer las temperaturas que pueden ser esperados los cambios estructurales y morfológicos que se producen en los recubrimientos de acuerdo a la línea de temperatura de transformación del biovidrio 45S5 (Figura 17). La Figura 31 muestra los patrones de difracción de los xerogeles obtenidos y las morfologías de las muestras XG500, XG700, XG800 y XG1000 resultantes del análisis FESEM; estas se presentan como insertos en los difractogramas correspondientes. Los picos de difracción de la Figura 31a, que corresponden al xerogel XG500, muestra las fases que han sido identificadas de CaCO_3 (JCPDS #01-0928), Ca_3SiO_5 (JCPDS# 01-4362) y la wollastonita (CaSiO_3) (JCPDS# 84-0654), lo que significa que a esta temperatura la sal de carbonato de calcio ha sido formada por la reacción con grupos CO producto de la descomposición de los precursores orgánicos TEOS y TEP. El silicato tricálcico y la wollastonita son formados por las reacciones de condensación a esta temperatura y estos formarán los silicatos complejos encontrados por DRX a temperaturas mayores de la línea T_{gl} . Este patrón obtenido de la muestra XG500 muestra un patrón curvado característico de la señal de una fase amorfa. El inserto en la Figura 31a, muestra la morfología de esta fase amorfa del xerogel de biovidrio 45S5, que consta de partículas alargadas aglomeradas con un tamaño alrededor de 0.5 micras. La Figura 31b muestra el difractograma del xerogel XG700, donde se presentan los picos característicos de la fase cristalina, $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (JCPDS# 77-2189), y un pequeño pico a 32.43° en el plano (122) de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (JCPDS# 32-1053), característica del 45S5 biovidrio, de acuerdo con la línea de transformación estructural del biovidrio 45S5 (Figura 17). Es evidente que la línea base del difractograma no es completamente plana que indica la presencia de una fase amorfa. El inserto de la Figura 31b muestra la morfología del xerogel XG700, a una magnificación de 20000X, compuesto por dos tipos de cristales: agujas nanométricas y pequeños aglomerados de nanopartículas redondas, ambas inmersas en una fase de vidrio amorfo. La Figura 31c muestra el difractograma del xerogel XG800, presentando las mismas fases que el xerogel XG700, pero con mayor intensidad en los picos. Sin embargo, hay todavía una señal amorfa que se muestra por la línea de base curva del difractograma; el tratamiento térmico de esta muestra fue por encima de la T_{gl} , T_s , temperaturas de cristalización de las fases $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$, como se observa en la Figura 17. El inserto de esta figura muestra la morfología del xerogel XG800, a magnificaciones de 20000X, en la que se observa una estructura porosa con cristales aciculares y también aglomerados de partículas nanométricas inmersas en una fase de vidrio amorfo. La Figura 31d muestra el difractograma del xerogel

XG1000; en comparación con las muestras XG800 y XG700, hay una mayor intensidad en los picos y, en este caso, sin embargo, la línea base curva del difractograma indica la presencia de la fase amorfa. El inserto de la figura muestra la morfología del xerogel XG1000, a magnificaciones de 5000X; donde se observa una matriz porosa amorfa con un crecimiento facetado de partículas, agregados aparentemente unidos. Este cambio estructural se atribuye a que a esta temperatura el xerogel tratado a 1000°C se encuentra cercana a la temperatura de fusión, de acuerdo con la Figura 17. Esta densificación también atribuida al efecto de la temperatura, alcanza temperaturas superiores a las líneas de transformación T_{g1} , T_{g2} y T_s , obteniendo así una matriz amorfa existiendo un cierto grado de cristalinidad con las fases características del biovidrio 45S5, considerándose así un vitrocerámico. Diferentes autores han reportado estas mismas fases cristalinas en la sinterización de polvos de vidrio bioactivo, específicamente con la composición biovidrio 45S5 [15, 16, 94, 104, 113, 133, 134]. La Figura 32 muestra los microanálisis EDS generales de los xerogeles del biovidrio 45S5, XG700, XG800 y XG1000, confirmando la pureza de la biovidrio obtenido por el método sol-gel. La Figura 32a muestra el microanálisis general del xerogel XG700 en la que existe la clara presencia del O, Si, Ca, Na y P elementos que son característicos del biovidrio 45S5. La Figura 32b muestra el xerogel XG800, mostrando la presencia de los elementos característicos de biovidrio, con un aumento en Si y Na, así como una reducción en el Ca y P. Esto se puede explicar por la difusión que ya a esta temperatura de tratamiento térmico está por encima de las líneas T_{g1} y T_s y formando la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ como se observa en la Figura 17. La Figura 32c muestra el microanálisis EDS del xerogel XG1000, en el que se observan la presencia de los elementos característicos de biovidrio. Sin embargo, hay un aumento en Ca y una reducción en Na, debido al hecho de que esta temperatura se encuentra por encima de las líneas de transformación T_{g1} , T_s , y T_{g2} , y es lo suficientemente alta para a que tenga lugar la difusión.



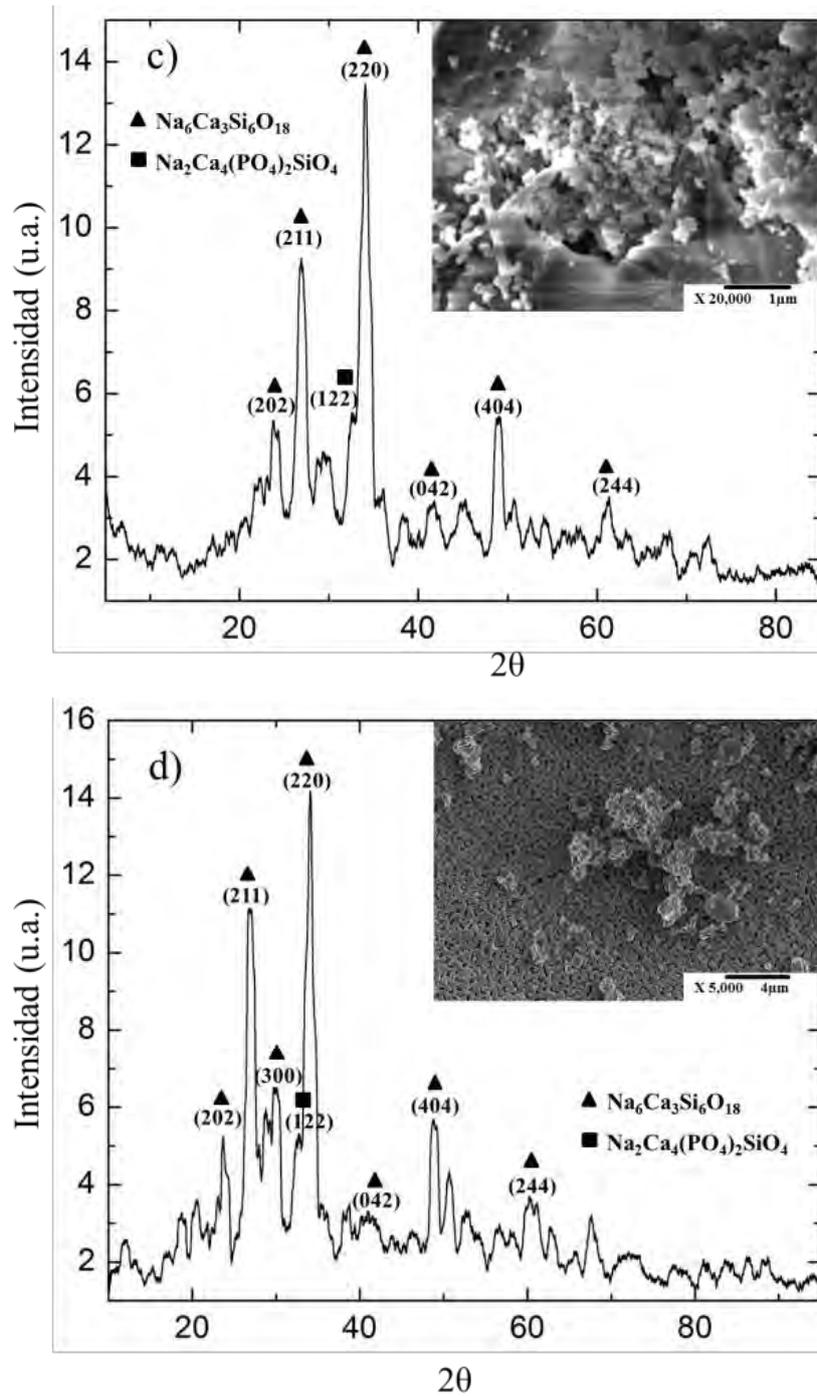
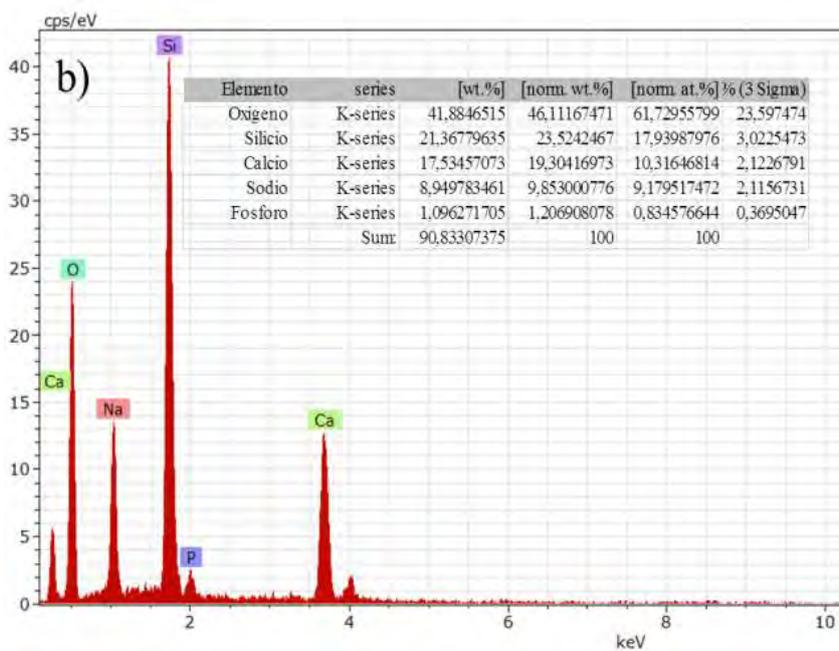
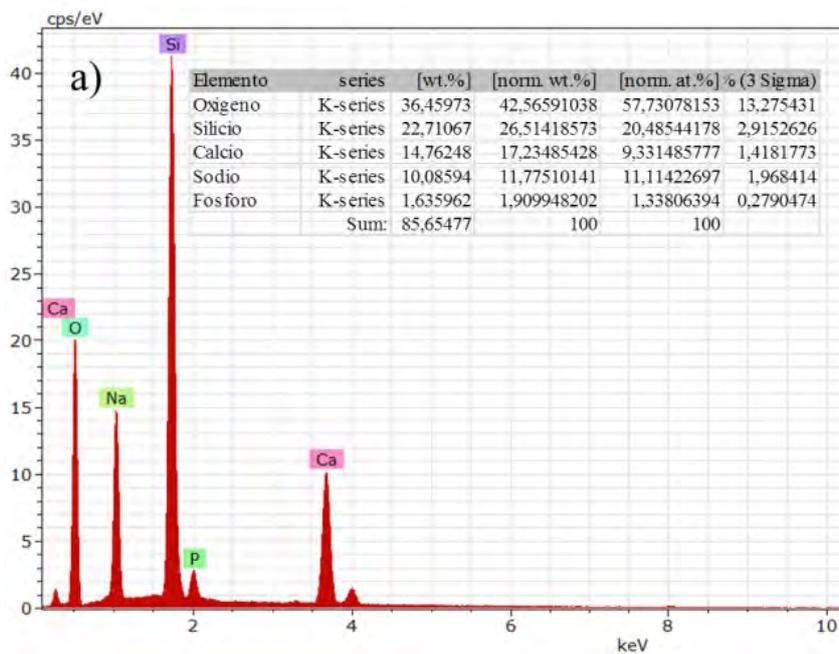


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de los xerogeles de biovidrio 45S5. a) XG500, b) XG700, c) XG800 y d) XG1000.



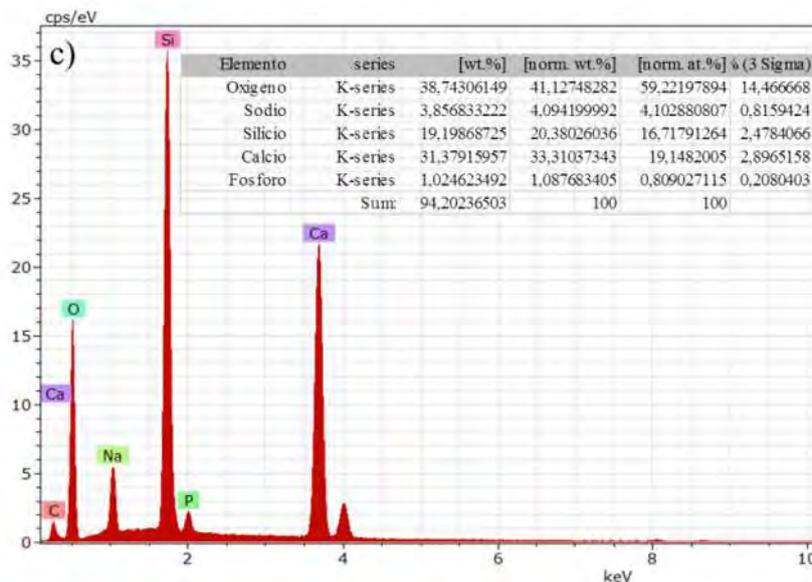


Figura 32. Microanálisis General de los xerogeles de biovidrio 45S5. a) BG700, b) BG800, y c) BG1000.

4.3. HRTEM de los xerogeles de ZrO₂ y biovidrio 45S5

En la Figura 33 se muestra la micrografía MET en campo claro con apertura objetiva de los xerogeles cerámicos de ZrO₂ tratados térmicamente a 500°C. Se puede observar que hay una gran cantidad de aglomerados de partículas de tamaños entre 200 y 300 nm (zonas más grandes y oscuras), que se forman por la unión de partículas primarias que a su vez forman aglomerados, además se puede observar en el inserto A de la figura que mediante el microanálisis general EDS se detectó la señal del zirconio y oxígeno del xerogel. En el inserto B, muestra la micrografía HRTEM del xerogel, donde la zona delimitada en el recuadro fue sometida a procesamiento digital de imágenes por medio del software GATAN. En el inserto C de la figura muestra la imagen procesada, donde se puede observar el borde de una partícula sobre otra, las cuales fueron indexadas, correspondiendo a la fase tetragonal de la ZrO₂ cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS # 70-7304, son $a=3.5794 \text{ \AA}$ y $c=5.1645 \text{ \AA}$. Las distancias interplanares medidas en el eje de zona $[0 -2 0]$ son: $d(101) = 0.29 \text{ nm}$ y $d(002)=0.25 \text{ nm}$, los cuales corresponden también a la fase tetragonal de la zirconia.

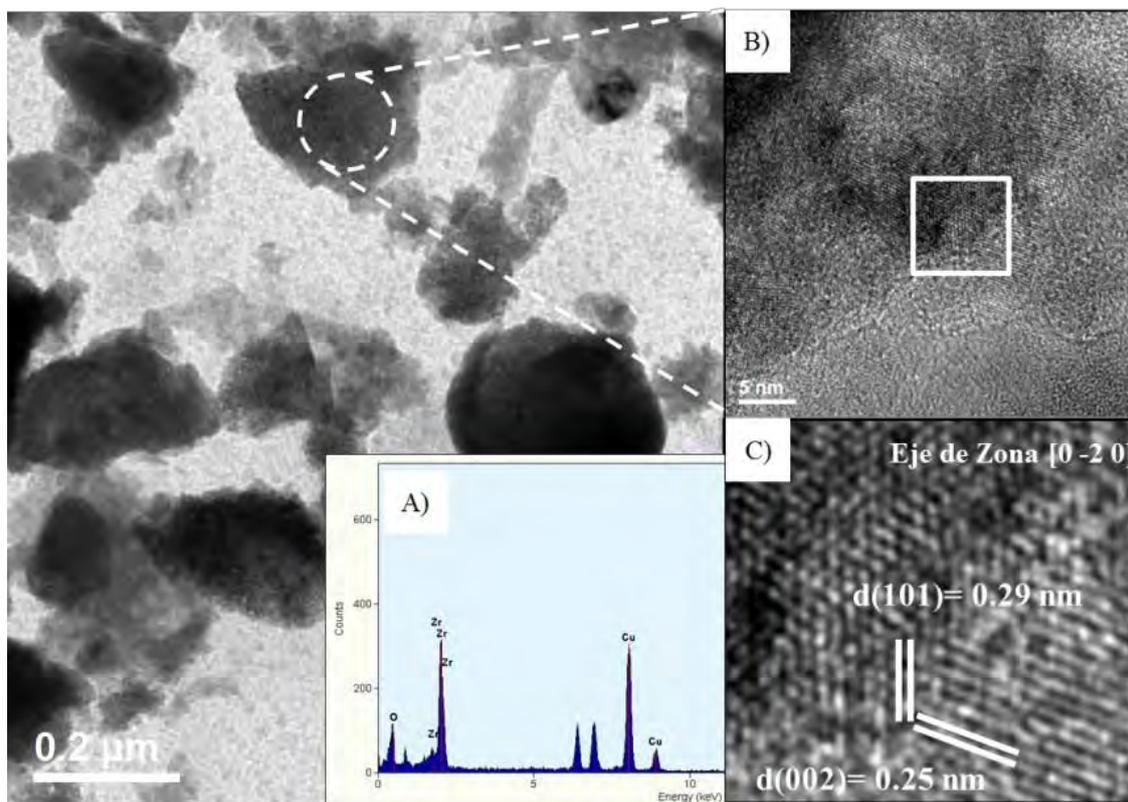


Figura 33. Micrografía MET de los xerogeles de ZrO_2 con tratamiento térmico a $500^\circ C$ correspondiente a la fase tetragonal.

En la Figura 34a se muestra la micrografía MET en campo claro con apertura objetiva de los xerogeles cerámicos de biovidrio 45S5 tratados térmicamente a $800^\circ C$. Se puede observar que hay una gran cantidad de aglomerados de partículas de tamaños entre 100 y 200 nm (zonas más grandes y oscuras), que se forman por la unión de nanopartículas, además se puede observar en la Figura 34b, mediante un microanálisis general EDS la señal característica del silicio, fósforo, calcio, sodio y oxígeno componentes del biovidrio. En el inserto B, de la Figura 34a se observa la micrografía HRTEM del xerogel, donde la zona delimitada en el recuadro fue sometida a procesamiento digital de imágenes por medio del software GATAN. En el inserto C de la misma figura muestra la imagen procesada, donde se puede observar los planos los cuales fueron indexados, midiendo su distancia interplanar al realizar la cual correspondiendo a la fase cristalina $Na_6Ca_3Si_6O_{18}$ con estructura romboédrica correspondiente al biovidrio 45S5, cuyos parámetros de red, según la tarjeta JCPDS # 77-2189, son $a=10.50 \text{ \AA}$ y $c=13.184 \text{ \AA}$. La distancia interplanar medidas fue: $d(101) = 0.745 \text{ nm}$, correspondiente al biovidrio.

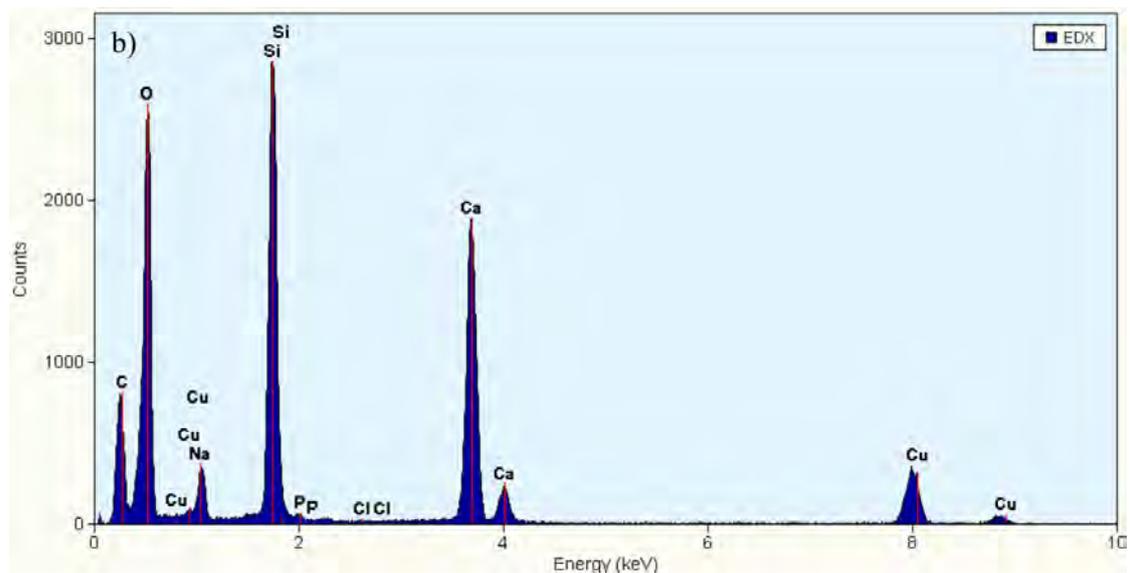
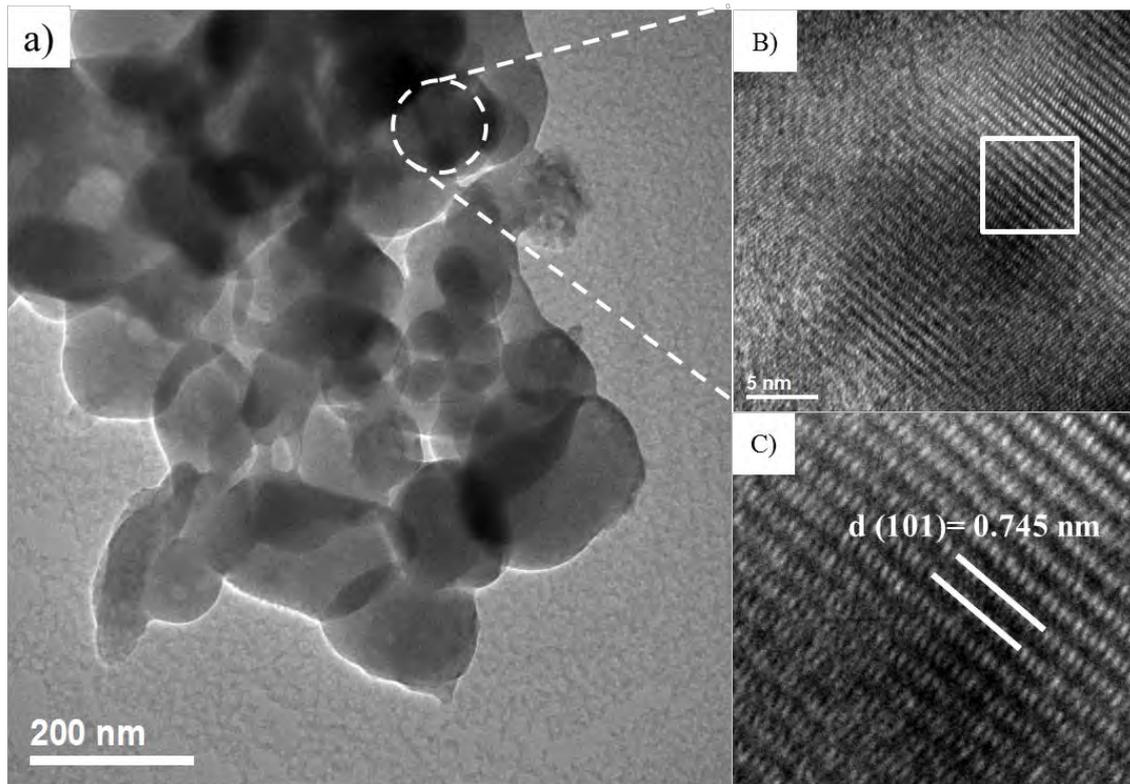


Figura 34. Micrografía MET de los xerogeles de biovidrio 45S5 con tratamiento térmico a 800°C correspondiente a la fase. a) HRTEM y b) microanálisis EDS.

4.4. XRD de los recubrimientos de ZrO₂

Los resultados de difracción de rayos X de la aleación Ti6Al4V y recubrimientos de ZrO₂ tratados térmicamente a 450, 500, 600, y 650°C, se muestran en la Figura 35. Las mismas fases se obtuvieron con alta cristalinidad para la muestra ZR5. Los cambios relacionados con

la temperatura en la estructura cristalina de los recubrimientos de ZrO₂ son vistos con estos resultados. El patrón de Ti6Al4V muestra los picos característicos de la fase cristalina hexagonal de la aleación (JCPDS # 74-4578). Los patrones obtenidos para los recubrimientos ZR1 y ZR2 indican que a 450 y 500°C, la estructura cristalográfica del recubrimiento corresponde a la ZrO₂ tetragonal, con el pico de más alta intensidad localizado a 30.35°, correspondiente al plano (101). En el recubrimiento ZR3, se observó un pico incipiente a 28.34° de la fase ZrO₂ monoclinica, lo que indica una transformación de fase parcial, pero este pico fue más evidente en los patrones de rayos X de los xerogeles de ZrO₂ tratada térmicamente (Figura 30). La baja intensidad del pico fase monoclinica se asoció con un efecto del sustrato de Ti6Al4V en la microestructura de recubrimiento debido a las interacciones de unión en la interfase. Sin embargo, esta transformación de fase parcial monoclinica fue más evidente a más alta temperatura, tal como se presenta con el tratamiento térmico de recubrimiento a 650°C (ZR4), donde el pico a 28.34° fue mayor. La cristalinidad de los recubrimientos de las fases tetragonal y monoclinica aumentó con la temperatura, como se observó con los xerogeles. El tamaño de cristalita de ZrO₂ se calculó en términos del pico mayor intensidad de zirconia tetragonal (101), utilizando la ecuación de Debye Scherrer (ecuación 8) [135]:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

Dónde: λ , θ y β son la longitud de onda de Cu-K α (1.5406 Å), el ángulo de difracción y la diferencia en amplitud a la mitad del pico más intenso, respectivamente. Los resultados de la determinación del tamaño de los cristalita de los xerogeles y recubrimientos se muestran en la Tabla 20. El efecto de la temperatura de tratamiento térmico en el tamaño de cristalita no era muy evidente, puesto que los tamaños en todos los casos estaban en el rango de 5.36 a 7.1 nm, en promedio, que muestra valores ligeramente inferiores en el caso del tamaño de cristalita en los xerogeles. La diferencia de los tamaños de cristalita se asoció con el efecto de la interfaz sustrato de aleación/recubrimiento sobre la movilidad atómica durante la realineación cristalina que tuvo lugar durante el tratamiento térmico. Los recubrimientos presentan más reacciones de condensación debido al voltaje aplicado durante el proceso de electrodeposición que dio origen a grupos y cristales más grandes en la superficie del sustrato, que los xerogeles, ya que existe menor número de reacciones de condensación.

Tabla 20. Tamaño de cristalita de los xerogels y recubrimientos de ZrO₂.

Temperatura (°C)	ZrO ₂ xerogel (nm)	ZrO ₂ -recubrimiento (nm)
450	5.21	7.17
500	5.30	6.81
600	5.31	7.12
650	5.39	7.10
700	5.47	7.45

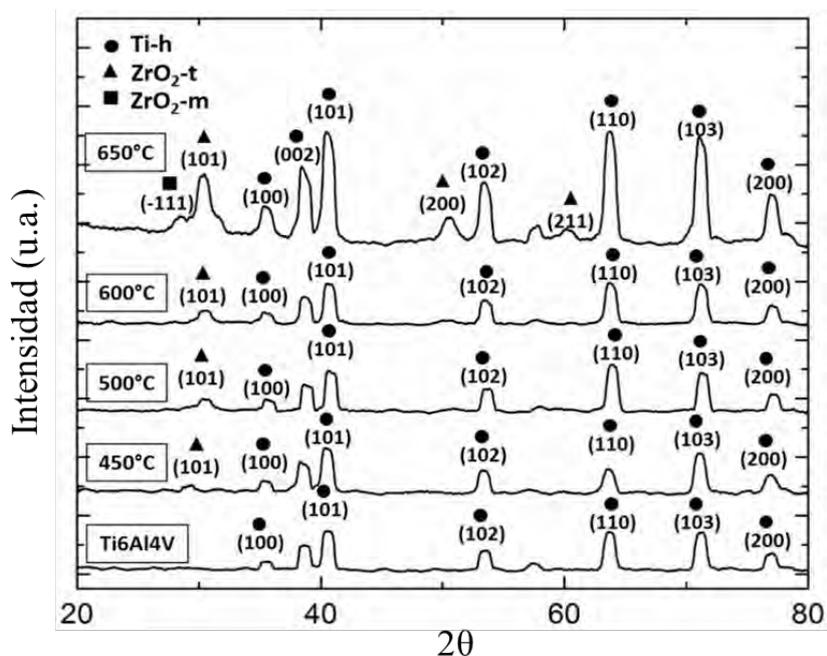


Figura 35. Patrones de difracción de rayos X de la aleación Ti6Al4V y recubrimientos ZR1, ZR2, ZR3 y ZR4.

4.5. Caracterización estructural de la aleación Ti6Al4V

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las micrografías de la aleación de titanio Ti6Al4V que se utilizó como sustrato, y de los recubrimientos de ZrO₂ depositados sobre los sustratos. En la Figura 36, se observa la aleación Ti6Al4V de llegada con la preparación metalográfica de desbaste y pulido hasta acabado a espejo, ya que la preparación superficial tiene un marcado efecto sobre la corrosión en las aleaciones de titanio [136], debido a que una superficie lisa posee mayor resistencia a la corrosión en condiciones fisiológicas que una superficie rugosa [137]. En esta Figura, se puede observar a magnificaciones de 500X una superficie limpia libre de impurezas y realizando una magnificación a 5000X, que se muestra en el inserto A, se alcanzan a observar las fases presentes de la aleación correspondientes a la fase alfa y beta, ya que esta aleación está caracterizada por ser una aleación alfa+beta dentro del rango de las aleaciones de titanio.

Mediante un microanálisis semicuantitativo EDS se detectaron los picos característicos de los elementos de la aleación Ti, Al, V y O, como se muestra en el inserto B.

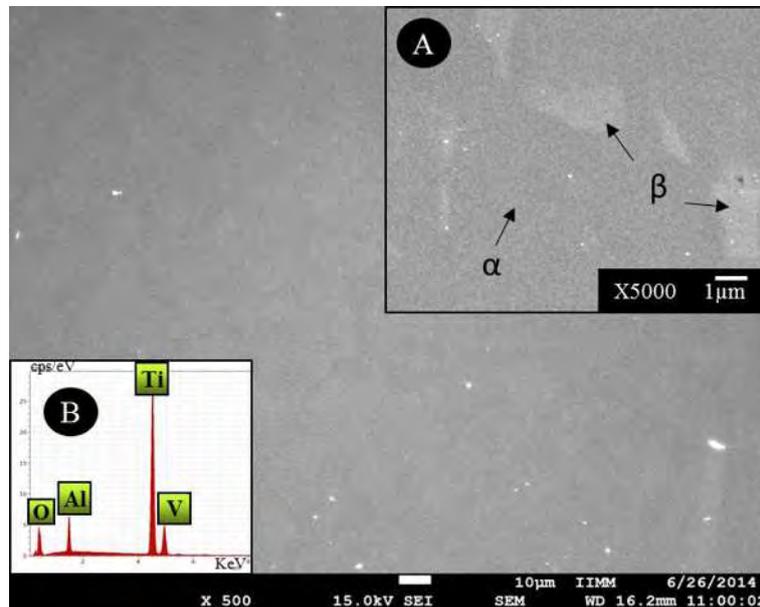


Figura 36. Micrografía FESEM de la aleación Ti6Al4V con la preparación metalográfica a un acabado de espejo.

4.6. Caracterización estructural de los recubrimientos de ZrO_2

Las micrografías del sustrato de la aleación Ti6Al4V y recubrimientos de ZrO_2 depositados sobre sustratos se obtuvieron a través MEB de emisión de campo. La aleación Ti6Al4V se obtuvo mediante la preparación metalográfica de desbaste y pulido hasta el acabado espejo. Esto es importante debido a que la preparación de la superficie tiene un efecto pronunciado sobre la corrosión en las aleaciones de titanio [136], debido al hecho de que una superficie lisa tiene una mayor resistencia a la corrosión en condiciones fisiológicas que una superficie rugosa [137]. Las Figuras 37 y 38 muestran las micrografías MEB de emisión de campo de las muestras ZR1 y ZR2, respectivamente. Estas Figuras a magnificaciones de 10000X muestran que los recubrimientos están bien distribuidos sobre la superficie del sustrato, libres de defectos y uniforme en la microestructura a lo largo de toda la capa superficial. Es importante mencionar que la electrodeposición de la ZrO_2 se lleva a cabo mediante la formación de capas sobre el sustrato y que hay una capa más fina de zirconia por debajo de la capa superficial, llamada capa inferior [74]. A una magnificación de 50000X, los insertos en las micrografías de las mismas muestras, presentan una estructura fina y compacta de la capa superficial del orden nanométrico sin defectos estructurales. La microestructura nanométrica y homogénea de estos recubrimientos permite la predicción de un buen comportamiento a la

corrosión de ambas muestras, actuando como una barrera fisicoquímica sobre el sustrato. La Figura 39 muestra el recubrimiento de ZrO_2 , muestra ZR3, a magnificaciones de 10000X. El recubrimiento se distribuye sobre toda la superficie del sustrato. Sin embargo, se observaron cambios morfológicos comparados con los recubrimientos anteriores. Además, una apertura en la capa superficial con una separación de 0.1 micras se puede ver en la parte inferior derecha de la imagen. Esto es debido al efecto de la temperatura cuando se comienza a contraerse la estructura cerámica, durante el enfriamiento, aunado así a la transformación parcial de la fase tetragonal a la fase monoclinica de zirconia, como se observó en el patrón de difracción (Figura 30). En una magnificación de 50000X, en el inserto de la Figura muestra una estructura fina con huecos de orden nanométrico en la capa superficial.

La Figura 40 muestra la micrografía de la muestra ZR4, a magnificaciones de 10000X en la Figura 40a se observan defectos estructurales en la capa superficial, debido a la contracción que experimenta el recubrimiento cerámico durante el enfriamiento [134]. Es evidente una separación con un tamaño promedio de 0.62 micras de la capa superficial, distribuidas en toda la superficie del sustrato. Sin embargo, mediante el uso del microanálisis EDS semicuantitativo, se detectaron los picos característicos de Zr y O del recubrimiento y Ti, Al y V de los picos de sustrato tanto en la zona 1 correspondiente a la capa inferior (Figura 40b), y en la zona 2 correspondiente a la capa superior (Figura 40c). Es evidente remarcar que en todos los recubrimientos de ZrO_2 tratados a las diferentes temperaturas la mayor concentración de Zr y O se detectó en la zona 2, correspondiente a la capa superior. A una magnificación de 50000X en el inserto de la Figura 40a, se observan defectos en la microestructura con separaciones de orden nanométrico, y una apertura pronunciada en la parte inferior derecha de la imagen, además que a esta temperatura de tratamiento térmico de $650^\circ C$ existe un incremento en la fase monoclinica de la ZrO_2 . La Figura 41 muestra el recubrimiento de ZrO_2 se trató a $700^\circ C$, muestra ZR5. A una magnificación de 10000X, se observa una estructura heterogénea con grandes defectos en la capa superficial (zona 2) con separaciones distribuidas por toda la superficie del sustrato. En la zona 1, situada dentro de las separaciones, la superficie de la capa inferior puede ser vista. Se hicieron varias medidas de la amplitud las separaciones de orden micrométrico de la capa superficial, obteniéndose un valor promedio de 0.98 micras. Estas separaciones se originaron por efecto de la temperatura, generando tensiones térmicas durante el calentamiento y la contracción durante en el proceso de enfriamiento, dando como resultado una separación de la capa superior (zona 1). A esta temperatura de $700^\circ C$ y comparada con los recubrimientos anteriores, hubo una mayor transformación parcial de la fase tetragonal a la fase monoclinica de la ZrO_2 , esto se reflejó

por la mayor intensidad en el pico observado en el difractograma de la Figura 30. El inserto, a magnificaciones de 30000X, se observa la existencia de la capa inferior en la separación (zona 1), así como la morfología de la interfaz entre las dos capas de recubrimiento, además se puede señalar que la capa inferior es más delgada que la capa superior. Para la muestra ZR5, la composición química en ambas zonas se obtuvo mediante un microanálisis EDS. Los picos característicos de Zr y O del recubrimiento y los picos Ti, Al, V y O del sustrato se detectan tanto en la zona 2 (Figura 42a), que corresponde a la capa superior, y en la zona 1 (Figura 42b) correspondiente a la capa inferior, y que muestra la presencia de zirconia en ambas capas. A esta temperatura, el recubrimiento fue formado por ZrO_2 en fases monoclinica y tetragonal. La mezcla de estas fases puede causar que a esta temperatura sea algo más susceptible el sustrato a la corrosión. Morfologías similares obtenidas en los recubrimientos tratados a $650^\circ C$ y $700^\circ C$ en el presente trabajo han sido reportadas por varios autores [69, 74, 77]. Debido a la temperatura de $700^\circ C$ existieron mayores contracciones en este recubrimiento, encontrando así una área transversal, al levantarse la capa superior del recubrimiento en una de las separaciones y esto tuvo como finalidad medir el espesor del recubrimiento fue aproximadamente de 0.868 micras. Se estima que las capas del recubrimiento tanto la superior como inferior aproximadamente tiene 1 micra espesor total.

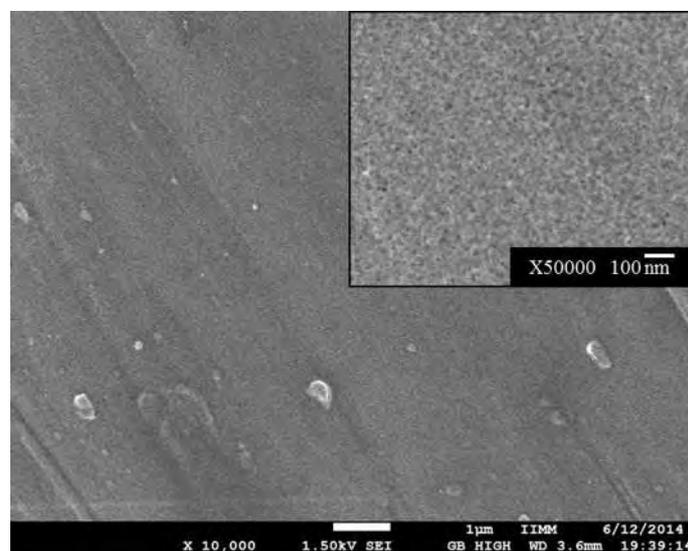


Figura 37. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR1, recubrimiento de ZrO_2 tratado a $450^\circ C$.

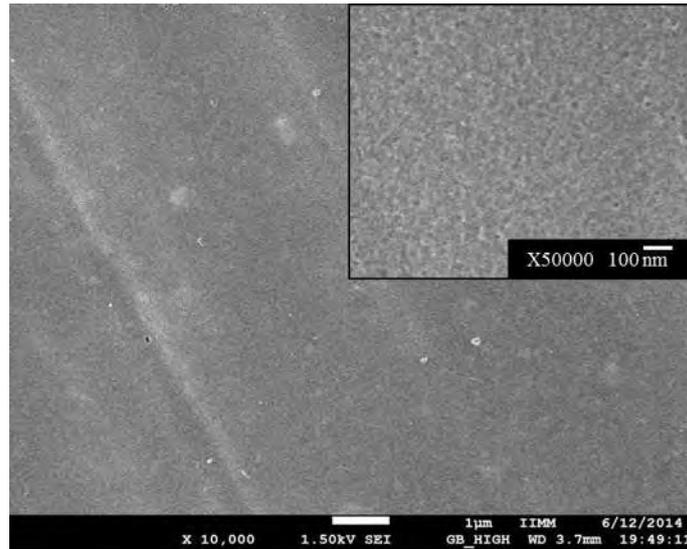


Figura 38. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR2, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 500°C.

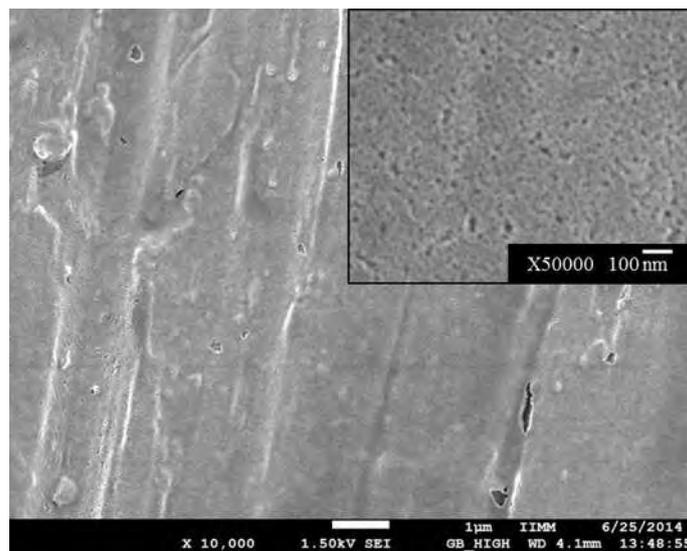


Figura 39. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR3, recubrimiento de ZrO₂ tratados a 600°C.

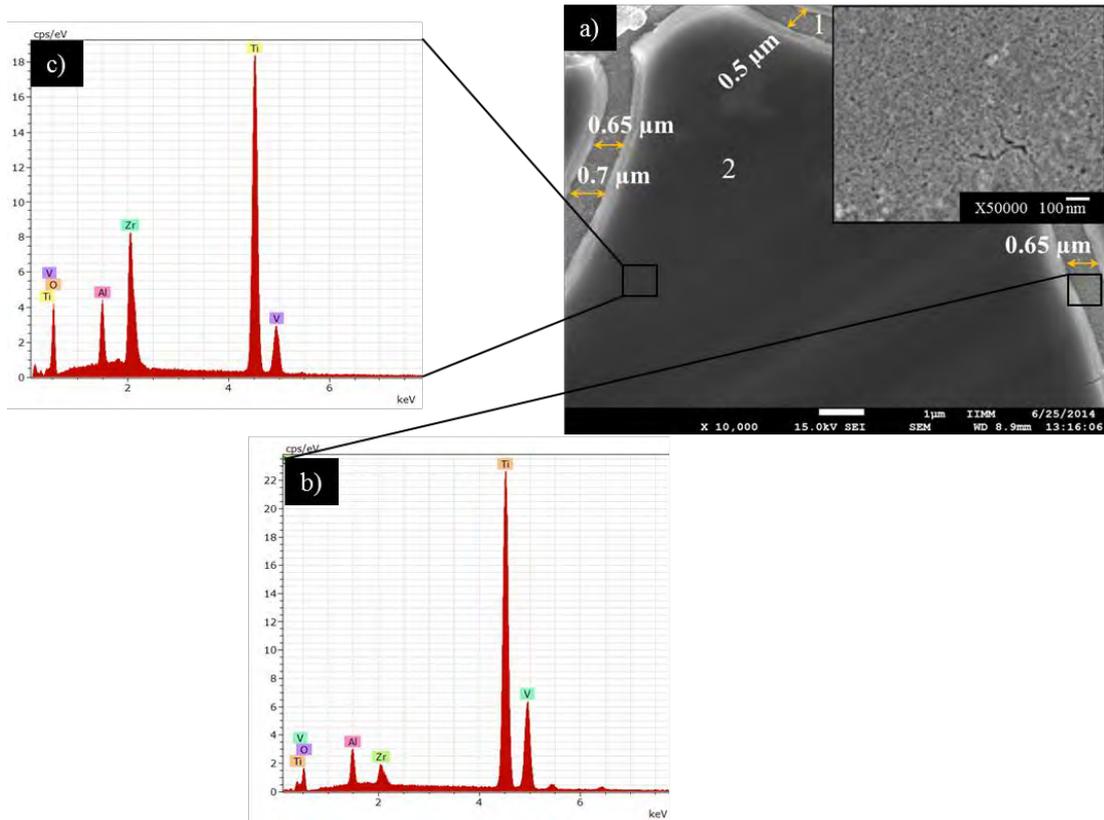


Figura 40. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR4, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 650°C.

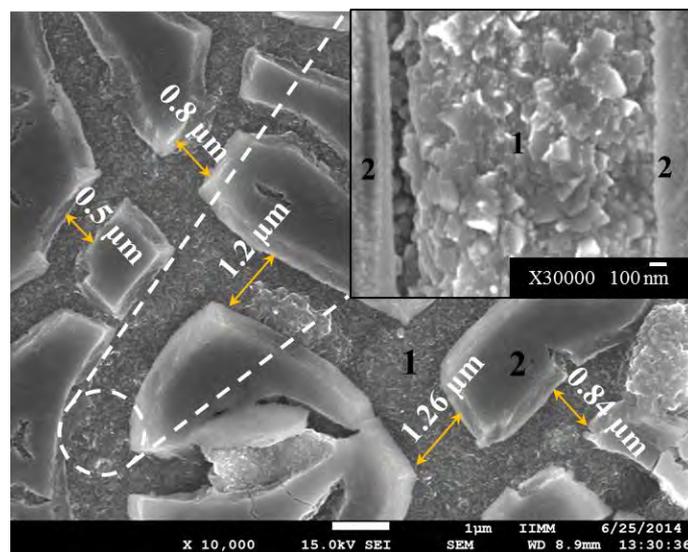


Figura 41. Micrografías MEB de emisión de campo de la muestra ZR5, recubrimiento de ZrO₂ tratado a 700°C.

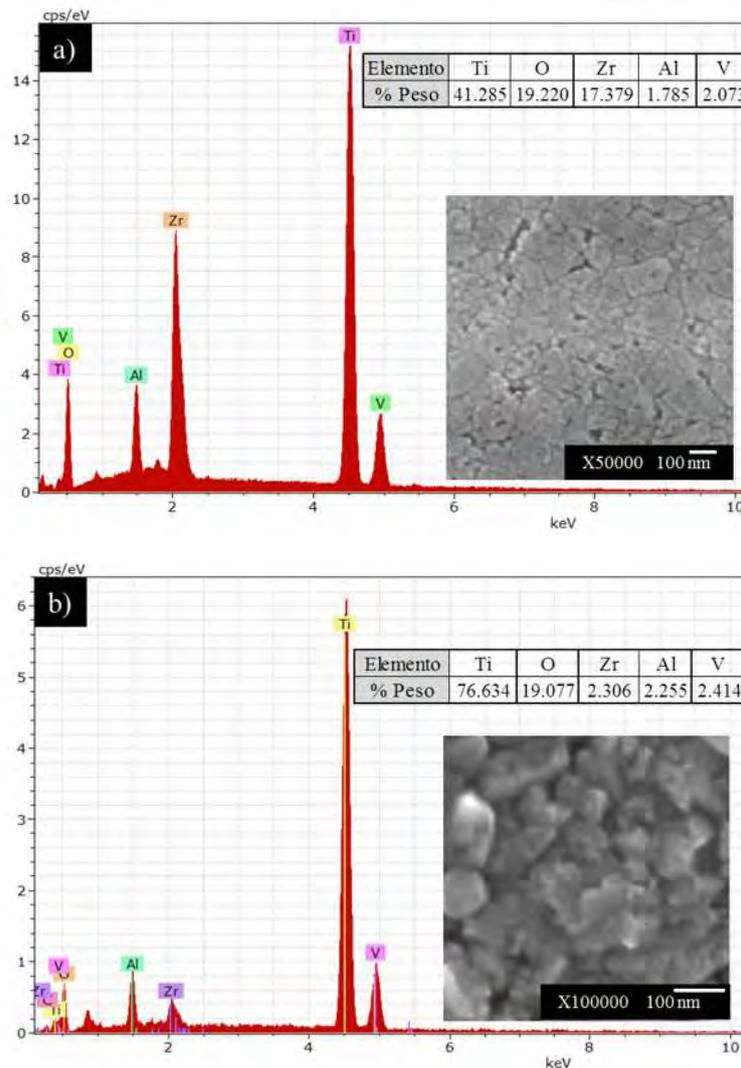


Figura 42. Microanálisis EDS correspondiente a: a) capa superior y b) capa inferior del recubrimiento de ZrO_2 tratada a $700^\circ C$.

4.7. Caracterización estructural del recubrimiento de biovidrio 45S5

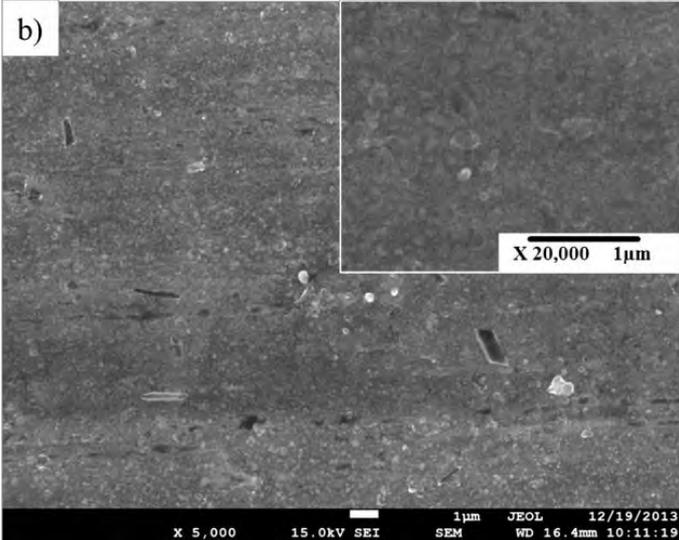
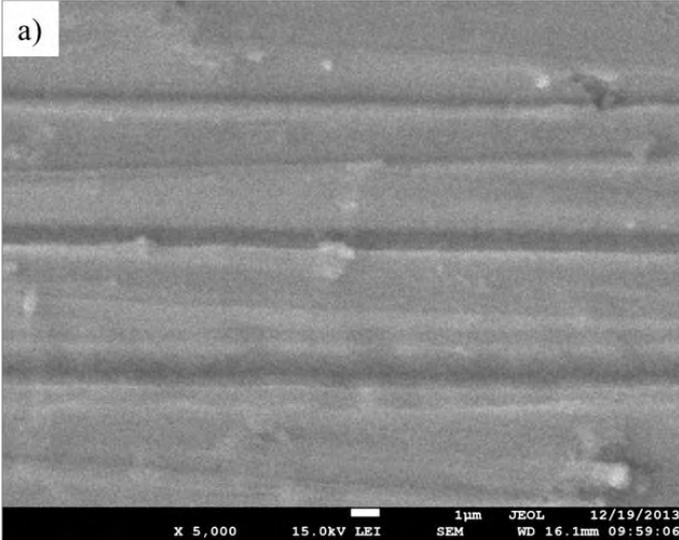
Las morfologías FESEM de los recubrimientos de biovidrio 45S5 tratados a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 43, a magnificaciones de 5000X. Los insertos de cada micrografía muestran la microestructura obtenida en el recubrimiento, a magnificaciones de 20000 X. La Figura 43a muestra el recubrimiento BG500, donde se observa que existe una distribución homogénea sobre toda la superficie del sustrato, sin defectos estructurales, resultando en un biovidrio amorfo, ya que esta temperatura se está por debajo de la línea T_{gl} , como se observa en la Figura 17. La Figura 43b muestra la morfología del recubrimiento BG600, observando una distribución homogénea sobre toda la superficie del sustrato Ti6Al4V. Sin embargo, la micrografía muestra también que el recubrimiento no está completamente densificado, dado que a esta temperatura se está sólo a $20^\circ C$ por encima de la

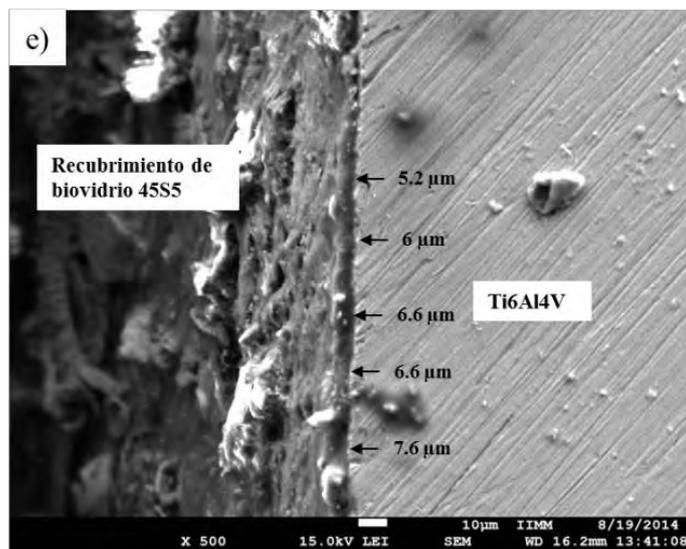
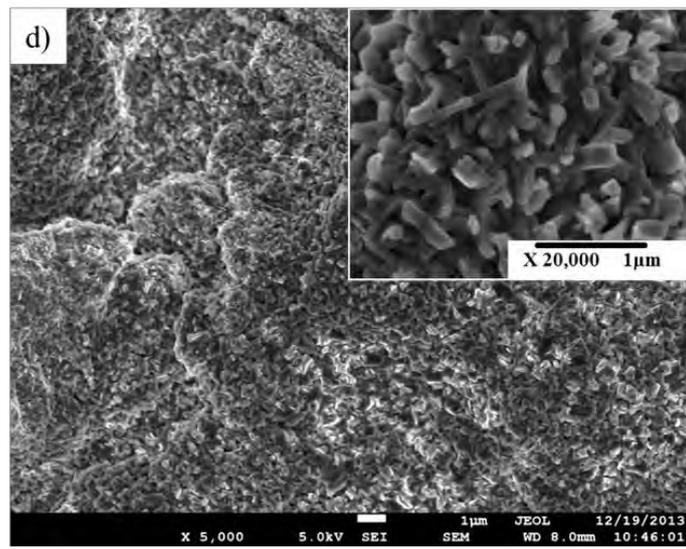
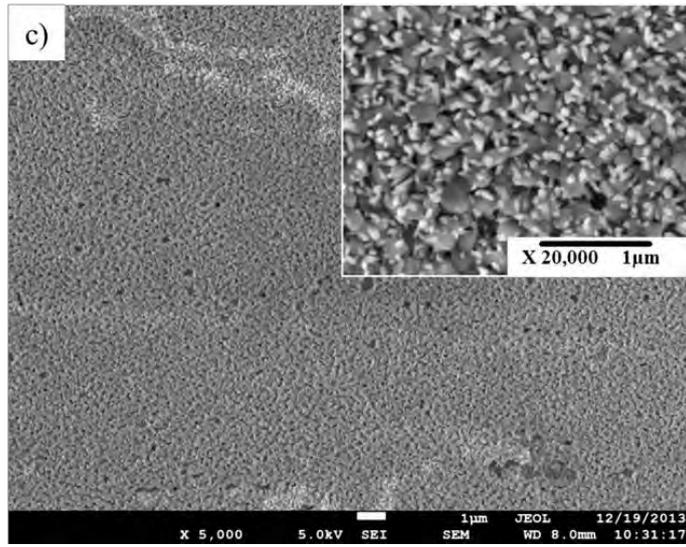
temperatura de transición T_s ; en esta separación de la fase vidrio sólo se sinteriza parcialmente. El recubrimiento se puede ver a mayores magnificaciones en el inserto de la Figura 43b; donde se observa que un material nanoestructurado, formado por aglomerados de partículas nanométricas, con una amplio tamaño de distribución. La línea propuesta por Lefebvre et al. [104] (Figura 17) estableció la separación de fases de vidrio en el vidrio a 580°C, que no es muy diferente a la reportada por Fagerlund et al. [138] a 600°C. También realizaron su síntesis del biovidrio 45S5 mediante metalurgia de polvos. En el caso de la síntesis sol-gel es bien sabido que las temperaturas de transformación de los productos sean inferiores, que es el caso de la síntesis llevada a cabo en esta investigación. Decidimos utilizar la línea de transformación del biovidrio 45S5 reportada por Lefebvre et al. [104], ya que no se encontró ningún reporte de otros autores donde se describa esta línea de transformación para polvos de xerogel. La Figura 43c muestra el recubrimiento BG700, en el que la estructura comienza a cristalizar. Se observa un cambio morfológico, presentando una uniformidad y distribución sobre toda la superficie del sustrato, libre de defectos estructurales que podrían generarse durante el enfriamiento, produciendo de este modo un recubrimiento compacto con porosidad de orden nanométrico bien distribuida. Berbecaru et al. [139] obtuvo un recubrimiento biovidrio 45S5 sobre la aleación Ti6Al4V a través de la técnica de pulverización por magnetrón, y con un tratamiento térmico a 700°C durante 2 horas, y establecieron que el recubrimiento comenzó a cristalizar de acuerdo con los patrones de XRD. También a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), detectaron los picos correspondientes a los grupos Si-OH, a las 24 horas de inmersión en SBF. Por otra parte, en el inserto de la Figura 43c, a magnificaciones de 20000X, se observa que el recubrimiento está formado por 2 tipos de partículas de orden nanométrico, aciculares y en forma de placas facetadas, que están distribuidas homogéneamente, logrando un recubrimiento uniforme y de alta densidad. Este resultado se corrobora de acuerdo con lo obtenido a través de difracción de rayos X, donde se determinó la existencia de las dos fases cristalinas en el recubrimiento tratado a 700°C (Figura 31b). La Figura 43d muestra el recubrimiento BG800, en donde se puede observar el crecimiento de una estructura más compleja y más rugosa sobre el sustrato, ya que al estar por encima de la temperatura de transición T_{gl} y T_s , las fases $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ y $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ que son ricos en silicio y fósforo, respectivamente, cristalizan. Esto provoca un cambio morfológico debido al efecto térmico, y también un crecimiento estructural. En el inserto de la Figura 43d, a magnificaciones de 20000X, se observa un crecimiento preferencial de la fase acicular en la estructura. Estos cristales entrelazados, en forma de agujas de orden nanométrico, formando

un recubrimiento distribuido al azar. Comparando las micrografías correspondientes a las muestras XG700 y BG700 la correspondencia de la morfología se puede observar. Además, la temperatura a la que las fases cristalinas aparecieron en el recubrimiento biovidrio, con los consiguientes cambios en la morfología de las nanopartículas que forman el recubrimiento, fue capaz de ser determinado a través del estudio XRD de los polvos de xerogel. La Figura 43e, muestra el espesor del recubrimiento BG700, a magnificaciones de 500X, el cual se midió varias veces, para la obtención un espesor promedio que fue de aproximadamente 6.4 micras. La Figura 43f muestra el microanálisis EDS del recubrimiento BG700, realizado sobre el área transversal del espesor, en el cual se detectaron los elementos correspondientes al sustrato y recubrimiento. De acuerdo con los resultados anteriores, los revestimientos BG500 y BG700 son prometedores, ya que se clasifican como recubrimientos delgados con defectos estructurales mínimos. Esto no ocurre en recubrimientos más gruesos de más de 10 micras ya que presentan mayores defectos estructurales, y principalmente baja adherencia causando microfisuras y por lo tanto desprendimiento [75]. Peitl et al. [140] afirman que el efecto de la fracción de volumen de la fase cristalina en la cinética de formación HCA fue pequeña. En su investigación obtuvieron como resultados la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, como única fase después de la cristalización y establecieron que esta fase tiene un alto índice de bioactividad y llegaron a la conclusión que la cristalización aumenta el tiempo de formación de la capa de apatita, sin embargo, biovidrios totalmente cristalizados retienen su bioactividad. Chen et al. [141] concluyeron que la fase cristalina $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ se puede transformar en una fase de fosfato de calcio amorfo después de la inmersión en fluido corporal simulado durante 28 días, y concluyeron que la cinética de transformación se puede adaptar mediante el control de la cristalinidad de la biovidrio 45S5. Plewinski et al. [16] recientemente determinó que la cristalización 45S5 biovidrio proporciona una mejor formación de la capa de apatita, cuando se compara con un biovidrio amorfo, y se llegó a la conclusión de que debe ser considerado como material de recubrimiento para implantes dentales. Por lo tanto, sobre la bases de estas investigaciones se puede establecer que tiene un biovidrio parcialmente cristalizado favorece el comportamiento mecánico sin perder las propiedades de bioactividad resultando en la formación de la capa de apatita que se lleva a cabo con una cinética más lenta, manteniendo la bioactividad. La uniformidad de los recubrimientos obtenidos a 500, 600 y 700°C, en los que no hubo irregularidades y había distribución homogénea sobre todo el sustrato, se puede atribuir al método de electrodeposición coloidal. El hecho de que el coeficiente de expansión térmica (por sus silgas en inglés, (CTE)) del sustrato Ti6Al4V es menor que el del biovidrio 45S5, con valores de

$10.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente, Gómez et al. [142-144] estableció que "el vidrio debe tener un CTE ligeramente más alto que el sustrato metálico por lo que el recubrimiento resulta en compresión". Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo demuestran que la diferencia en CTE entre dicho sustrato y el recubrimiento no es tan perjudicial como sería predicho por Gómez et al. [142-144]. Los recubrimientos obtenidos por CEPD no presentan fracturas o contracción separando el recubrimiento de vidrio del sustrato que pudieran ser originados por la diferencia en CTE, esto en comparación con recubrimientos de vidrio más gruesos que han sido obtenidos por otros autores y presentaron estos tipos de defectos [134]. Esto podría ser debido a dos factores: el espesor y la nanoestructura de los recubrimientos obtenidos en este trabajo. Los recubrimientos obtenidos por EDP son obtenidos por reacciones de condensación formando nanocapas sobre el sustrato así sucesivamente adheridas a capas anteriores. Estas capas nanoestructuras permiten, la obtención de recubrimientos delgados en cuya estructura hay un gran número de límites de grano que disipan tensiones térmicas debido a la contracción o expansión de cada nanopartícula individual representando en general un CTE promedio que puede ser inferior al CTE que presentan los recubrimientos más gruesos formados por agregados de partículas de tamaño micrométrico. Estos límites de grano funcionan como un disipador de esfuerzos por lo que las nanopartículas se pueden reorganizar resultando en esfuerzos más bajos en el recubrimiento. Krause et al.[134], depósito por electroforesis biovidrio 45S5 ($14 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) sobre acero inoxidable 304 ($18.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), presentando una diferencia del CTE entre el recubrimiento de biovidrio y el sustrato de ($-4.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Sus recubrimientos fueron formados por partículas de orden micrométrico obteniendo espesores de 10 a 15 micras; utilizaron un tratamiento térmico de 800°C que resultó en el desarrollo de microgrietas en el recubrimiento. Enciso et al. [9] demostró en su investigación que es posible realizar recubrimientos de biovidrio sobre la aleación Ti6Al4V anodizado, utilizando la técnica de deposición electroforética mediante una suspensión coloidal compuesta de metil-etil-cetona, butilamina, nitrocelulosa y con una concentración de polvos de bioglass® 45S5 de 60 gr/l, donde obtuvo una compactación de polvos a densificar por microondas a 1000°C , sin embargo obtuvo recubrimiento grueso de más de 50 micras de espesor y además modificó las propiedades del sustrato de titanio al pasar la línea β transus a más de 992°C . En el presente trabajo el recubrimiento tratado térmicamente a 800°C (Figura 43d) no mostró grietas. Aunque hay algunos reportes [89, 142-145] de otros autores que hacen recubrimientos de biovidrio 45S5 mediante deposición electroforética sobre la aleación Ti6Al4V y Ti12Mo5Ta, depositan polvos obtenidos mediante la síntesis sol-gel que fueron previamente calcinados y

molidos. Con este método los depósitos resultantes que obtuvieron fueron más gruesos, discontinuos, no homogéneos y con defectos en su estructura, que los reportados en este trabajo, además la microestructura que obtuvieron se componen de partículas grandes que no fueron bien densificadas a temperaturas mayores de los 1000°C. A estas temperaturas está claro que se afectarían las propiedades y estructura de la aleación de titanio Ti6Al4V empleada como sustrato, ya por arriba de los 992°C existe una transformación de fase α a fase β , modificándose así sus propiedades preliminares del sustrato.





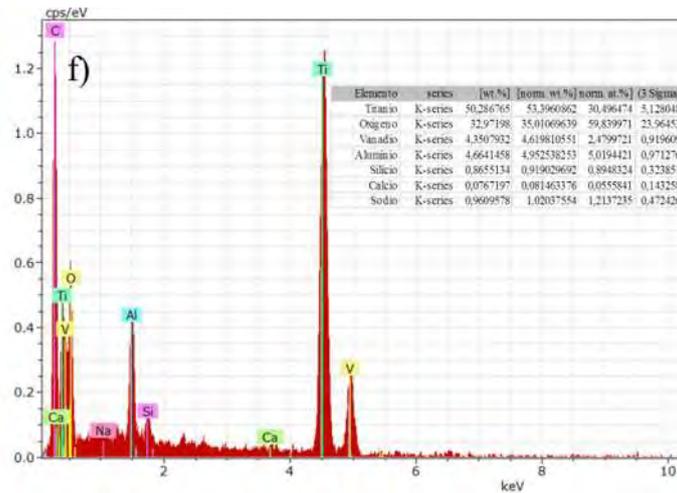


Figura 43. Micrografías FESEM de los recubrimientos de biovidrio 45S5 a diferentes temperaturas de tratamiento térmico. a) 500°C (BG1), b) 600°C (BG2), c) 700°C (BG3), d) 800°C (BG4), e) espesor del recubrimiento BG3 y f) microanálisis general EDS del recubrimiento BG3.

4.8. Caracterización estructural del sistema bicapa

En las siguientes figuras se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido del recubrimiento de zirconia sin tratamiento térmico y los recubrimientos del sistema bicapa BGZR tratados térmicamente, a ampliificaciones de 50000X para una mejor profundidad de análisis estructural. En la Figura 44 se puede observar el recubrimiento de zirconia sin tratamiento térmico. La Figura 44a muestra una estructura fina y homogénea depositada sobre toda la superficie del sustrato de manera uniforme, la cual se obtuvo mediante la aplicación de un secado a 100°C por 1 hora, para la evaporación del agua obteniendo una estructura amorfa, propiciando una interfase químicamente activa por la generación de grupos Zr-OH sobre la superficie del recubrimiento, que es idónea para el anclaje químico del recubrimiento de biovidrio. En este trabajo se propone que la adherencia del recubrimiento de zirconia se debe a la gran afinidad por la titania formada espontáneamente sobre la superficie del sustrato con un espesor de 1 a 4 nm [58]. Estos grupos hydroxo del recubrimiento se forman durante el proceso de deposición y se unen con los grupos de la titania que se encuentra sobre la superficie del sustrato, obteniéndose un recubrimiento bien adherido (Figura 46). Mediante un microanálisis semicuantitativo EDS realizado al recubrimiento de zirconia amorfa $(Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16})^{+8}$ se detectaron los picos característicos de Zr, O y Cl (en trazas) correspondientes al recubrimiento, así como los picos de Ti, Al y V correspondiente al sustrato Ti6Al4V, como se observa en la Figura 44b. Khor et al. [86] obtuvieron un sistema bicapa de HA/ZrO₂ sobre Ti6Al4V por pulverización por plasma utilizando una energía de 8 y 12kW utilizando un post-pulverizado, tratamiento térmico a 600

y 700°C por 6 y 12 horas y encontraron que además del incremento de unión entre la HA y el sustrato por la capa intermedia de ZrO₂, incrementaba el valor del módulo de Young en un 17.6% y el valor de la dureza vickers en 16.3% en comparación con el recubrimiento de HA sobre Ti6Al4V puro.

La Figura 45 muestra los sistemas bicapa tratados a las diferentes temperaturas con sus respectivos microanálisis general EDS. La Figura 45a muestra el sistema bicapa BGZR1 tratado a 500°C, observando una estructura fina del recubrimiento distribuido sobre toda la superficie del sustrato de manera homogénea sin defectos en su estructura. Inicialmente a esta temperatura se lleva a cabo la cristalización y evaporación de los grupos OH⁻ del recubrimiento zirconia, con estructura tetragonal, sin embargo, se observa una estructura amorfa del biovidrio ya que a esta temperatura y de acuerdo a la Figura 17, se está por debajo de la temperatura de transición vítrea T_{gl} [94], por lo tanto se esperaría que las propiedades mecánicas a esta temperatura fueran bajas. En la Figura 45b se muestra el microanálisis químico general del recubrimiento determinado por EDS, muestra la señal característica de los elementos Ti, Al, V correspondientes al sustrato de Ti6Al4V, los picos característicos del Zr y O correspondiente al recubrimiento de zirconia, también se detectó el pico del Si correspondiente al recubrimiento de biovidrio por estar en mayor concentración en la composición con diferentes cuentas, el equipo no detectó la presencia del Ca, Na, P probablemente debido a que el depósito de los complejos hidrolizados y condensados de estos elementos durante la electroforesis, se realizó de manera ordenada por capas de acuerdo al peso atómico de los elementos constituyentes, por lo que el complejo de Si quedo en la capa superficial tapando a los demás elementos.

La Figura 45c muestra el sistema bicapa BGZR2 tratado a 600°C, donde se puede apreciar que el recubrimiento se encuentra distribuido en toda la superficie del sustrato Ti6Al4V en forma homogénea, presentando porosidades de tamaño nanométrico debido a la deshidroxilación durante el tratamiento térmico, observando además una superficie rugosa, sin embargo, la micrografía muestra también que el recubrimiento de biovidrio no está densificado totalmente ya que a esta temperatura y de acuerdo a la línea de temperatura del biovidrio se está 20°C por encima de la temperatura de separación de la fase vítrea T_s [94], donde se encuentra en la separación de la fase del vidrio rica en sílice y fósforo y debido a esto, se encuentra formado al biovidrio (Figura 17). Debido a que esta temperatura se aproxima a la cristalización de la primera fase cristalina del biovidrio existen cambios morfológicos en la estructura debido a la formación del biovidrio y como ya se había demostrado en el estudio previo en que se depositó solamente el biovidrio. En esta misma

figura, en las partes donde se aprecian los poros de forma irregular, dentro de ellos en la zona inferior del recubrimiento de biovidrio se encuentra el recubrimiento de zirconia, la cual adquirió una fase tetragonal a esta temperatura de tratamiento. En la Figura 45d se muestra el microanálisis general EDS, donde se detectaron los picos característicos del sustrato Ti6Al4V y del recubrimiento de zirconia. La formación de la fase vítrea permitió observar cambios en la morfología del recubrimiento de biovidrio a esta temperatura y detectar los picos característicos de Si, Ca y Na con diferentes cuentas. Debido a que el Zr se detecta a la misma energía que el P sus picos se traslapan, sin embargo en el estudio previo a este trabajo mediante el microanálisis EDS del polvo de biovidrio, se detectó claramente la presencia del P a esta temperatura, en la cual los complejos de los elementos depositados se difundieron formando la fase vítrea.

La Figura 45e muestra el sistema bicapa BGZR3 tratado a 700°C, observando que el recubrimiento se encuentra distribuido en toda la superficie del sustrato Ti6Al4V en forma homogénea libre de defectos, que pudieran ser generados durante el enfriamiento, mostrando además una estructura muy fina compacta con porosidades de orden nanométrico debido a la deshidroxilación y cristalización del recubrimiento bicapa a esta temperatura de tratamiento térmico. Esta porosidad es homogénea en tamaño y permite predecir un mejor comportamiento para la osteointegración. Berbecaru et al. [139] obtuvieron un recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre la aleación Ti6Al4V por la técnica pulverización por magnetron sputtering y establecieron que con el tratamiento a 700°C por 2 horas el recubrimiento comienza a cristalizar de acuerdo a sus patrones DRX y por FTIR encontraron además que a 24 horas de inmersión en fluido corporal simulado (SBF) se detecta el pico correspondiente a los grupos Si-OH. A esta temperatura además de tener la zirconia cristalina, de acuerdo a la línea de temperatura del biovidrio 45S5 (Figura 17), se encuentra la cristalización de la primera fase del biovidrio. La Figura 3f presenta el microanálisis general EDS, donde se detectaron picos característicos de los Ti, Al, y V que corresponden al sustrato, los picos de Zr y O correspondientes al recubrimiento de zirconia, y los picos característicos de Si, Ca, Na y O correspondientes al biovidrio 45S5, se detectó la señal del P, sin embargo, se detecta a la misma energía que el Zr, y como el Zr se encuentra en mucho más concentración que el P, el pico de Zr lo cubre completamente. En el estudio previo a este trabajo mediante el microanálisis EDS del xerogel de biovidrio 45S5, se detectó claramente la presencia del P. Recientemente Plewinski et al. [16] establecieron que la cristalización del biovidrio 45S5, proporciona una mejor formación de la capa de apatita en comparación con el biovidrio amorfo y concluyeron que debe ser considerado como material de recubrimiento para

aplicaciones dentales. Balamurugan et al. [89] obtuvieron un sistema bicapa de un material compuesto de bioglass y apatita sobre la aleación Ti6Al4V con 15 μm de espesor y establecieron que un recubrimiento de vidrio bioactivo obtenido mediante deposición electroforética incrementa la resistencia a la corrosión en medio fisiológico.

La cuantificación EDS de los elementos químicos del sustrato, xerogel de ZrO_2 , xerogel 45S5, recubrimiento de ZrO_2 y recubrimiento de 45S5/ ZrO_2 se presenta en la Tabla 21, analizando que el pico del elemento P de la cuantificación se traslapa con el pico de Zr (P K: 2.013 KeV; Zr K: 2.042 keV) en los recubrimientos del sistema bicapa, sin embargo en el xerogel del biovidrio 45S5 se demostró la señal característica del P.

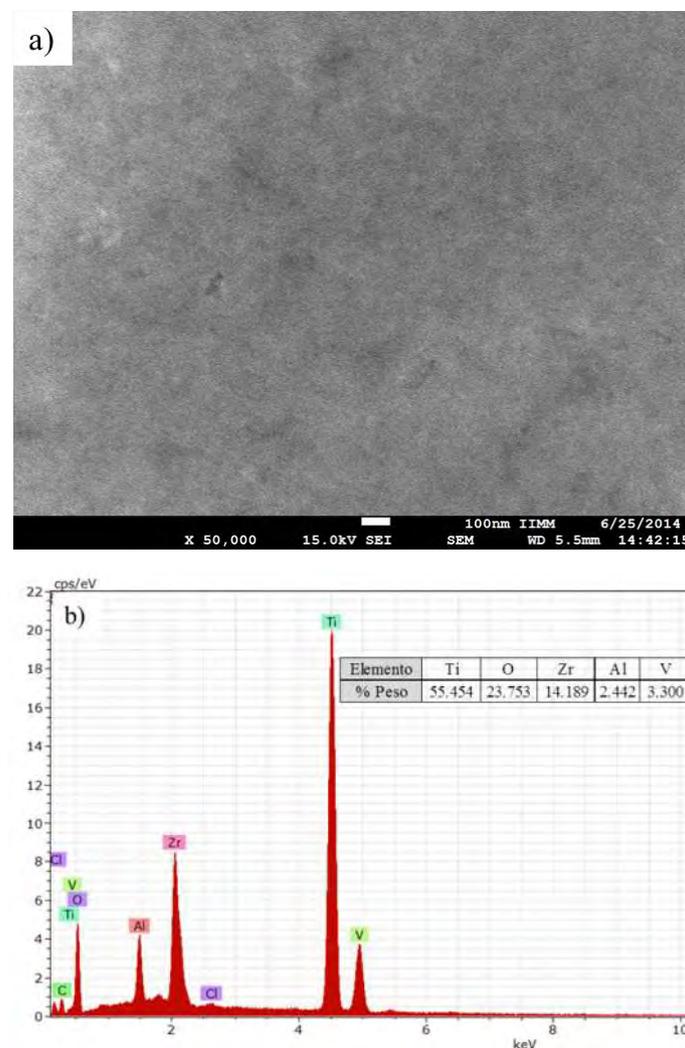
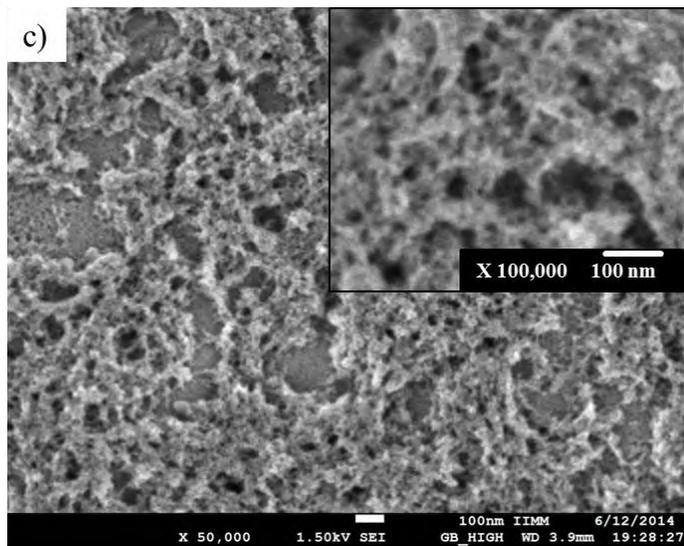
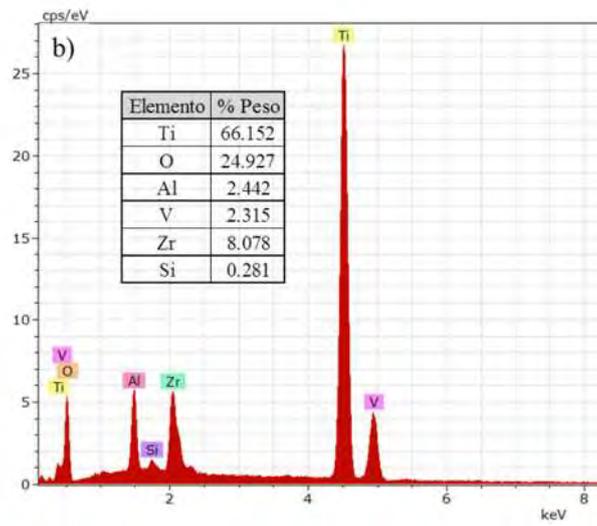
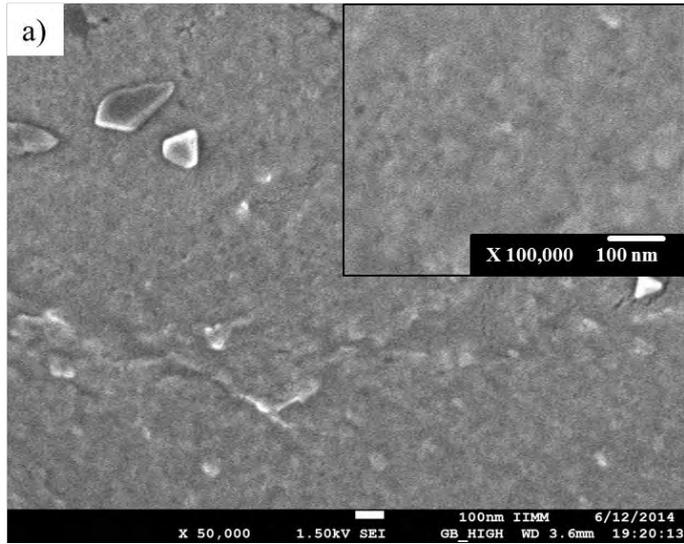


Figura 44. Micrografías de MEB del recubrimiento de zirconia. a) Recubrimiento amorfo de zirconia a 100°C y b) Microanálisis general EDS.



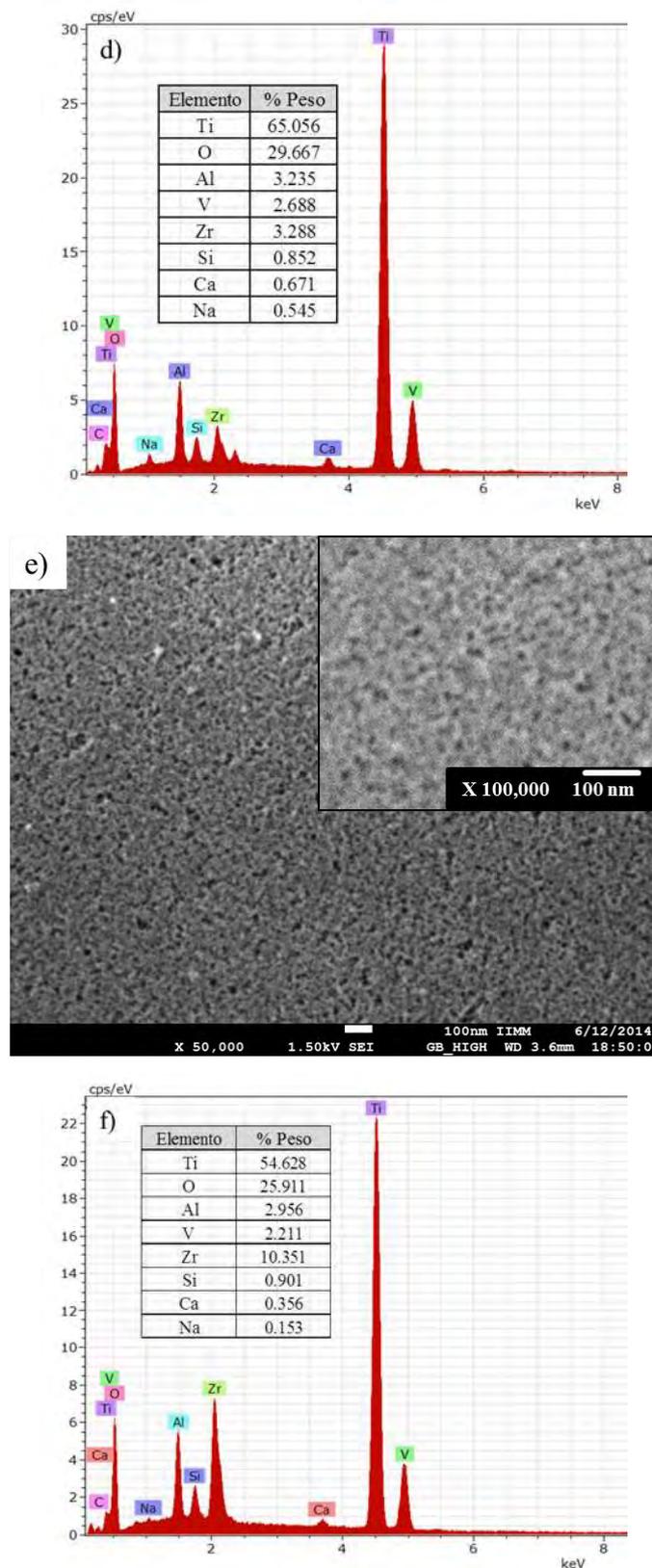


Figura 45. Micrografías de MEB del recubrimiento de zirconia y sistemas bicapa Ti6Al4V/ZrO₂/45S5. a) Recubrimiento amorfo de zirconia a 100°C. Recubrimientos bicapa tratados a temperaturas de: a) 500°C b) Microanálisis EDS muestra BGZR1, c) 600°C y d) Microanálisis EDS muestra BGZR2, e) 700°C y f) Microanálisis EDS muestra BGZR3.

Tabla 21. Cuantificación EDS de los elementos químicos (Energía $K\alpha$) del sustrato, xerogel de ZrO_2 , xerogel 45S5, recubrimiento de ZrO_2 y recubrimiento de 45S5/ ZrO_2 .

Elemento	Ti6Al4V (% Peso)	ZrO_2 (%Peso)	$ZrO_2 + 45S5$ (% Peso)	Xerogel ZrO_2 (%Peso)	Xerogel 45S5 (%Peso)
O	14.33	22.92	26.53	52.26	46.11
Ti	73.89	53.07	55.93		
Al	3.32	26.6	3.02		
V	3.1	24.5	2.26		
Zr		18.9	10.6	45.63	
Si			0.92		23.52
Ca			0.37		19.30
Na			0.16		9.85
P					1.21

4.9. Modelo de anclaje químico

Muchos autores han reportado sobre la baja temperatura del biovidrio obtenido por el método sol-gel. Faure et al. [145] comparó las características de diferentes composiciones de biovidrio obtenidos por las técnicas de fusión y el método sol-gel concluyendo al final que el método sol-gel proporciona buena composición del biovidrio que no se altera por el proceso de deposición electroforética. Partiendo de esta premisa, en el presente trabajo se proponen los modelos del anclaje de los recubrimientos de ZrO_2 (Z), biovidrio 45S5 (E) y el sistema bicapa (ZB) con la aleación Ti6Al4V producida a través de enlaces químicos, partiendo del método sol-gel. Reacciones de hidrólisis y condensación se llevan a cabo entre la suspensión precursora de los recubrimientos y el sustrato Ti6Al4V. El sustrato Ti6Al4V, que está cubierto inicialmente con una película de pasivación TiO_2 [35, 58], producto de la oxidación superficial de la aleación, la cual reacciona con el agua debido a la atracción entre el oxígeno del OH y el titanio por diferencia en la densidad de cargas, formando una monocapa de hidroxilo sobre el sustrato [146], como se observa en la primera etapa de la Figura 46. Para el modelo de la zirconia los elementos presentes en la suspensión de $Z = Zr$ y O son hidroxilados formando un oxihidróxido de zirconio $(Zr_4(OH)_8(OH_2)_{16})^{+8}$. Debido a la diferencia de densidad de carga, la atracción electrostática tiene lugar entre los grupos hidroxilo ligados a los elementos Z presentes en la suspensión sol-gel precursora de la zirconia con el hidrógeno de grupos hidroxilo ligados al metal en la película de TiO_2 : $M = Ti$, formando un hidrogel de hidróxido de zirconia ligado a la superficie del electrodo Ti6Al4V durante la

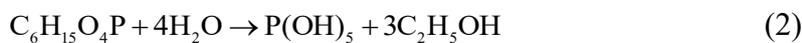
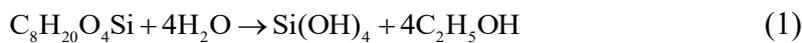
electrodeposición, de acuerdo a la etapa 2 de la Figura 46a. Durante el tratamiento térmico (Etapa 3), reacciones de condensación a través del mecanismo oxolación tienen lugar en el hidrogel precursor de la zirconia sobre la superficie del sustrato Ti6Al4V (reacción 5). Puentes oxo ($Z-O-M'$) son creados por la eliminación de agua, lo que lleva a la formación de zirconia que está anclada químicamente al sustrato Ti6Al4V, lo que resulta en un recubrimiento de zirconia uniforme y bien adherido [75]. Para el modelo del biovidrio los elementos presentes en la suspensión $E = Si, P, Na$ y Ca son hidroxilados, de acuerdo con las reacciones 1, 2, 3 y 4. Debido a la diferencia de densidad de carga, la atracción electrostática tiene lugar entre los grupos hidroxilo ligados a los elementos E presentes en la suspensión sol-gel precursora del biovidrio y el hidrógeno de grupos hidroxilo ligados al metal en la película de TiO_2 : $M'= Ti$, formando un hidrogel ligado a la superficie del electrodo Ti6Al4V durante la electrodeposición de acuerdo a la etapa 2 de la Figura 46b. Durante el tratamiento térmico de acuerdo a la etapa 3 de la misma Figura, reacciones de condensación a través del mecanismo oxolación tienen lugar en el hidrogel precursor del biovidrio 45S5 sobre la superficie del sustrato Ti6Al4V (reacción 6). Puentes oxo ($E-O-M'$) son creados por la eliminación de agua, lo que lleva a la formación del biovidrio que está anclado químicamente al sustrato Ti6Al4V, lo que resulta en un recubrimiento de biovidrio uniforme y bien adherido [75, 147]. Las reacciones de hidrólisis de los elementos formadores del biovidrio 45S5 han sido referenciados y reportado por diferentes autores [148]. Un análisis más detallado acerca de la formación del biovidrio 45S5 se describe a continuación. La hidrólisis del TEOS (reacción 1) y TEP (reacción 2) fue catalizada mediante ácido nítrico a 1 M y también por el producto del ácido nítrico obtenido de las reacciones de hidrólisis del $NaNO_3$ y $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (reacción 3 y 4). La formación del biovidrio 45S5 sobre el sustrato Ti6Al4V se lleva a cabo mediante reacciones de condensación a través del mecanismo oxolación durante el tratamiento térmico, según las reacciones: 7, 8, 9 y 10 [149], en la cual los óxidos metálicos correspondientes a la composición del biovidrio son formados: SiO_2 , P_2O_5 , CaO y Na_2O . La principal característica del vidrio bioactivo está relacionada con su estructura abierta, que permite la incorporación de cationes (Na^+ y Ca^{++}) dentro de la matriz del vidrio. Estos elementos actúan como modificadores de la red, produciendo una rotura de la red y una consecuente formación sin puente oxígeno (NBO). Estos NBO son los dos átomos de oxígeno que no se comparten con el tetraedro SiO_4 , mientras que los otros dos átomos de oxígeno, llamados puente oxígeno (BO), están vinculados. Así, los cationes (Na^+ y Ca^{++}) afectan profundamente la conectividad de la estructura del vidrio [150, 151]. Sin embargo, la ruptura de los enlaces $Si-O-Si$ genera enlaces $Si-OH-Si$, que interactúa con los componentes de los fluidos corporales,

aumentando la disolución de biovidrio y favoreciendo la formación de hidroxiapatita (HA). Los resultados del debate de cómo interactúa el fósforo con la red del biovidrio había sido poco concluyente, pero Tilocca [152] ha estudiado ampliamente el comportamiento de los elementos que componen al biovidrio 45S5 mediante simulaciones MD y resonancia magnética nuclear (RMN) y concluyó que el fósforo entra en la red del biovidrio 45S5 en forma de fosfato (PO_4^{3-}), demostrando que una fracción de grupos fosfato comparte un oxígeno (BO) con el tetraedro SiO_4 para formar un enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$ predicho por la simulación. Debido a este enlace, la repolimerización de la red de silicato puede ocurrir a través del enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ o el nuevo enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$. Estos nuevos enlaces contribuyen a una superficie más hidrófila favoreciendo la bioactividad. Por lo tanto, el anión fosfato está unido a la sílice y los cationes están fuera de la red. En base a estas consideraciones son fundamentales para proponer un modelo de anclaje químico. El modelo propuesto en el presente trabajo sugiere que el tetraedro SiO_4 que contiene dos átomos sin puente oxígeno (NBO) que uno está electrostáticamente enlazado al catión Na^+ y el otro está enlazado al otro catión Ca^{++} y los dos enlaces restantes de átomos de oxígeno (BO), uno es compartido con un grupo fosfato y el otro BO forma un puente oxo con titanio ($\text{E}-\text{O}-\text{M}'$). El modelo propuesto de puentes oxo entre $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P}$, se presenta en la Figura 46b. El modelo propuesto del anclaje químico del recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre la aleación Ti6Al4V (Figura 46b), toma en cuenta la unión entre los elementos de la aleación del sustrato y los elementos del biovidrio, una vez que las reacciones de condensación han sido llevadas a cabo, se van formando los puentes oxo entre los elementos. Este modelo está basado en la condición donde el biovidrio 45S5 es formado sobre la superficie del sustrato mediante reacciones de condensación, considerando los resultados obtenidos por Tilocca [152] mediante las simulaciones MD y RMN, en relación con la estructura del biovidrio 45S5, así como los números de coordinación de cada elemento involucrado. Y además, el modelo propuesto del anclaje químico es importante para entender la estabilidad del recubrimiento, debido a que el anclaje químico es lo que asegura la viabilidad de gestión en aplicaciones dentales. El modelo también intenta establecer la interacción entre los elementos de formación del biovidrio, así como entre los elementos de la aleación Ti6Al4V. En la Figura 46c se muestra el modelo del sistema bicapa, que se propone partiendo del modelo del anclaje químico de la zirconia como primera capa, sin embargo las reacciones son diferentes como se observa en la reacción 11. En este caso los grupos hidroxilo de los elementos precursores Z de la zirconia se unen al hidrogeno del titanio por diferencia en densidad de carga, esto se obtuvo debido a que una vez realizado el depósito únicamente se le aplicó un secado a 100°C por una hora, con la

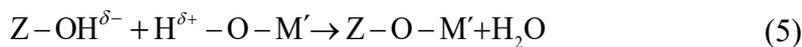
finalidad obtener una superficie amorfa para el posterior recubrimiento de biovidrio (reacción 12). En este caso y por diferencia en la densidad de carga la unión es mediante el grupo hidróxido que une tanto a los elementos precursores Z de la zirconia, con los elementos precursores E del biovidrio (etapa).

Durante el tratamiento térmico de acuerdo a la etapa 3 de la misma Figura, reacciones de condensación a través del mecanismo oxolación se llevan a cabo entre los elementos precursores Z y E que dan lugar en el hidrogel sobre la superficie del sustrato Ti6Al4V. El efecto de la temperatura crea la unión del sistema bicapa mediante puentes oxo (M'-O-Z-O-E) y son creados por la eliminación de agua (reacción 12), formando el anclaje químico sobre sustrato Ti6Al4V. Dicho de otra manera y de acuerdo a las investigaciones descritas anteriormente de la interacción del fosforo en forma de fosfato dentro del biovidrio, y el recubrimiento previo de zirconia, el sistema bicapa unido mediante puentes oxo uniforme y bien adherida al sustrato Ti6Al4V (etapa 3) estaría conformada por los puentes oxo entre los metales: Ti-O-Zr-O-Si-P.

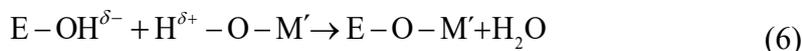
Reacciones de hidrólisis del biovidrio 45S5:



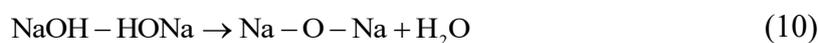
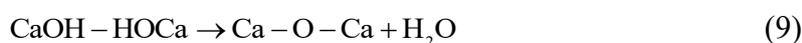
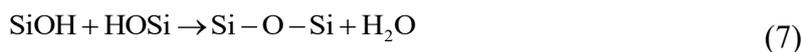
Reacción de condensación entre el recubrimiento de zirconia y Ti6Al4V:



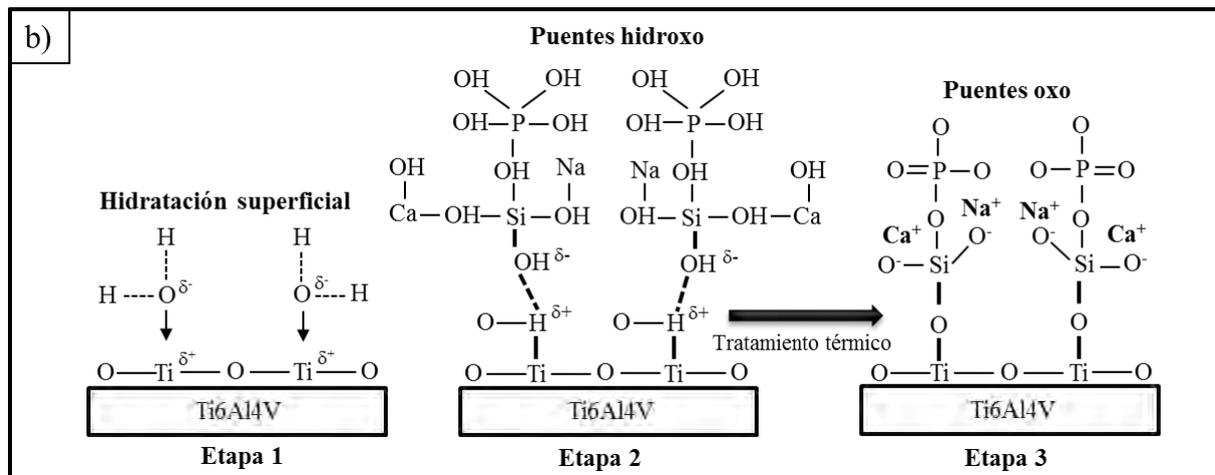
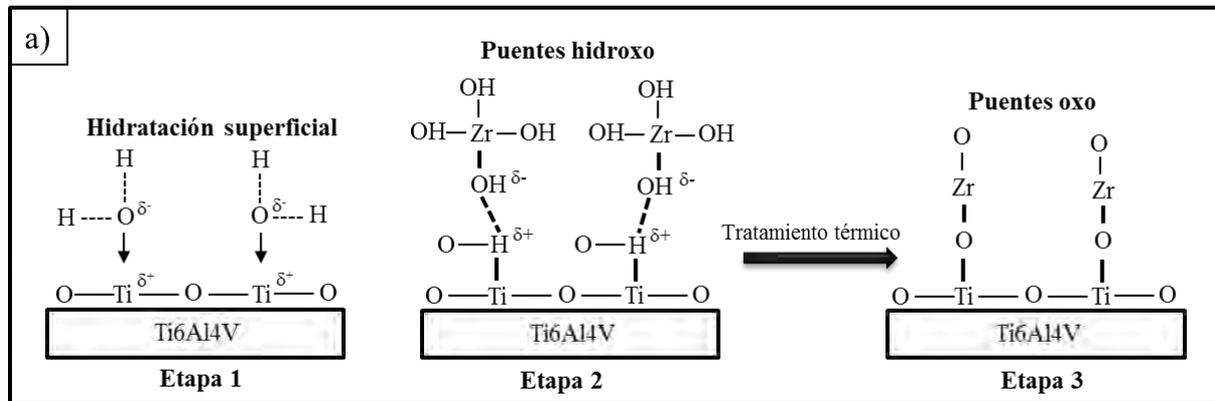
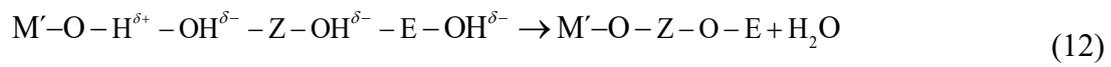
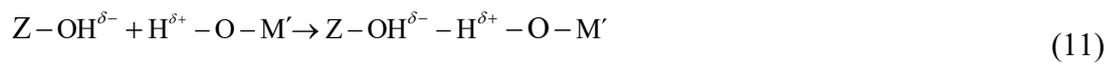
Reacción de condensación entre el recubrimiento de biovidrio 45S5 y Ti6Al4V:



Las reacciones de condensación entre dos moléculas de la misma especie del biovidrio 45S5 sobre el electrodo Ti6Al4V:



Reacciones de condensación entre el recubrimiento bicapa y Ti6Al4V:



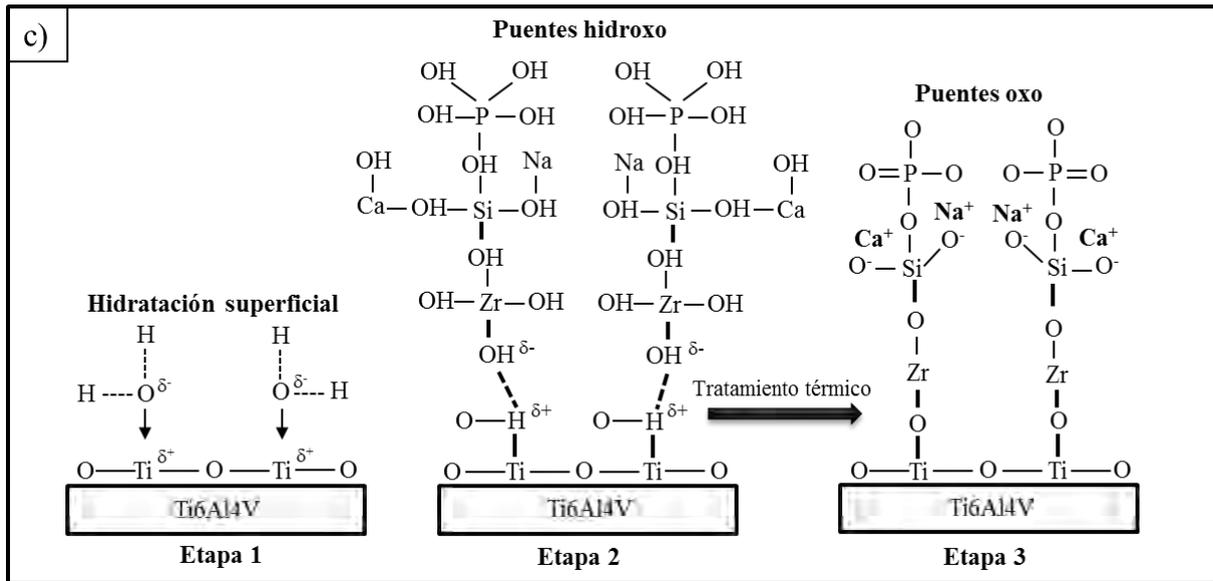


Figura 46. Modelo de anclaje químico. a) Recubrimiento ZrO_2 , b) Recubrimiento de biovidrio 45S5 y c) Sistema bicapa.

4.10. Pruebas potenciodinámicas

4.10.1. Extrapolación Tafel del recubrimiento de ZrO_2

Los resultados de las curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de ZrO_2 inmersos en la solución de saliva artificial a $37^\circ C$ se muestran en la Figura 47. Los resultados de las muestras ZR1 y ZR2 mostraron la menor i_{corr} en la región anódica en condiciones de OCP con valores de 0.008 y $0.019 \mu A/cm^2$, respectivamente. En este sentido, la aleación Ti6Al4V mostró una i_{corr} de $0.065 \mu A/cm^2$, mayor que estos dos recubrimientos. Este valor es similar al reportado por Terumi et al. [153], ya que en su estudio ensayaron tres implantes de titanio puro (grado: A, B y C) en la saliva artificial a $37^\circ C$ y mostraron valores en la i_{corr} de 5 , 0.6 y $0.06 \mu A/cm^2$, respectivamente. Alves et al. [154] en sus estudios sobre la aleación Ti6Al4V desnuda en solución de Hank a 25 y $37^\circ C$, observaron en la i_{corr} valores de 0.087 y $0.034 \mu A/cm^2$ a 5 minutos y 168 horas de inmersión, respectivamente. Un orden similar se observó en la muestra ZR2, pero mayor que la de la muestra ZR1. Los parámetros potenciodinámicos fueron obtenidos por el método de intercepción [123, 131] los cuales son mostrados en la Tabla 22. Los Valores más bajos en la i_{corr} los mostraron las muestras ZR1, ZR2 y ZR3 debido a la reducción de la actividad de la corrosión en la superficie de la aleación Ti6Al4V, mejorando la protección y la reducción de la liberación de iones de Al^+ y V^+ , que podrían interactuar con el cuerpo humano dentro de las aplicaciones biomédicas. Esa actividad podría aumentar debido a la rotura de la película pasiva delgada formada en la superficie de metal por el aumento de la concentración de cloruro [76]. Aunque, el recubrimiento ZR3 mostró un

valor menor en la i_{corr} , se observó un desplazamiento a valores de potencial más negativos y, en consecuencia presenta una mayor actividad en las primeras horas de inmersión. Por otro lado y de acuerdo con los resultados obtenidos (Figura 47 y Tabla 22), el aumento de la temperatura del tratamiento térmico aplicado a las muestras ZR4 y ZR5 no mejoró resistencia a la corrosión.

A diferencia de los valores más bajos de i_{corr} mostrados por los recubrimientos, los valores E_{corr} fueron más negativos, en particular para las muestras ZR1, ZR3 y ZR5, como una relación directa con la actividad electroquímica mostrando valores de -588, -597 y -827 mV, respectivamente. Una baja actividad electroquímica fue exhibida por la muestra ZR2 alrededor de -296 mV (Tabla 22). Sin embargo, aunque la muestra ZR1 mostró una mayor actividad en los inicios de la inmersión (-588 mV), se estabilizó debido a la película de óxido formada en la interfaz disminuyendo la densidad de corriente anódica (Figura 47) limitando el proceso de oxidación debido a la formación óxidos de estables (Figura 51). Por otro lado, la muestra ZR5 mostró la mayor i_{corr} y E_{corr} ($0,154 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y -827 mV), lo que indica mayor actividad en esta etapa temprana y una protección contra la corrosión en consecuencia inferior al sustrato Ti6Al4V. Ese comportamiento se asoció con la más alta densidad de defectos microestructurales originados por los esfuerzos térmicos durante el calentamiento y contracción en el enfriamiento (más separaciones de la capa superficial del recubrimiento) que se muestra después del tratamiento térmico a 700°C (Figura 41).

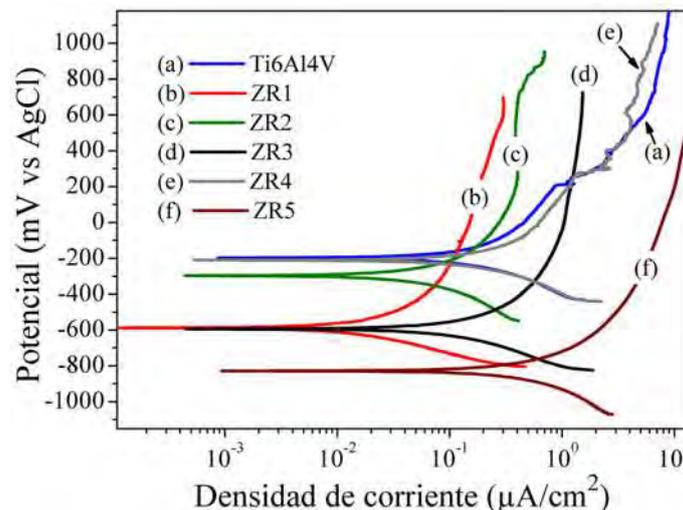


Figura 47. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de ZrO_2 en la solución de saliva artificial a 37°C .

Tabla 22. Parámetros potenciodinámicos en 0.5 horas de inmersión en saliva artificial a 37°C medidos por el método de intercepción de la Figura 47.

Muestra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV_{AgCl})	β_a $\text{mV}_{\text{decada}}$	β_c $\text{mV}_{\text{decada}}$
Ti6Al4V	0.065	-197	149	109
ZR1	0.008	-588	136	113
ZR2	0.019	-296	111	100
ZR3	0.039	-597	113	77
ZR4	0.082	-211	135	103
ZR5	0.154	-827	110	100

4.10.2. Extrapolación Tafel del biovidrio

El comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas con potenciales a circuito abierto cuando las muestras fueron sumergieron en solución de Hank's a 37°C se presenta en la Figura 48. Inicialmente, el revestimiento BG3 mostró una mejora en relación con el medio corrosivo, en comparación con la aleación Ti6Al4V y con el resto de los recubrimientos, ya que presentó el valor más bajo en la i_{corr} de $0.0067 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un comportamiento más noble en el E_{corr} con un valor de 33.71 mV. Alves et al. [154] evaluaron la aleación Ti6Al4V con un desbaste hasta la lija 600 de SiC en solución de Hank's a 25 y 37°C y encontraron una i_{corr} con valores de 0.0877 y $0.0309 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Valor similar al determinado en la aleación Ti6Al4V del presente trabajo, con un valor de $0.0720 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Con estos valores, se puede decir que el recubrimiento de biovidrio 45S5 inhibe el ataque electroquímico, lo que indicaría la prevención del desprendimiento de iones Al^+ y V^+ que entrarían directamente en el tejido óseo y, por consiguiente, en el torrente sanguíneo [32, 61]. Esta protección se observa por el desplazamiento hacia la izquierda de las curvas anódica y catódica. Este cambio en las curvas indica una reducción en la i_{corr} , lo que significa que hay menos reacciones electroquímicas que cause el deterioro de la aleación Ti6Al4V. La aleación Ti6Al4V tuvo un comportamiento menos noble, ya que presentó un E_{corr} de -585.16 mV con una mayor actividad. Esto significa que se llevó a cabo un proceso de activación que promueve la formación de una capa de pasivación [35, 58]. El recubrimiento BG4 presentó la mayor i_{corr} , obteniendo un valor de $0.133 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, debido que hubo un mayor crecimiento cristalino, dando como resultado una estructura más porosa, como se observó en la Figura 43d.

El recubrimiento BG1 presentó un buen comportamiento a la corrosión en solución de Hank's a 37°C, ya que obtuvo una i_{corr} de 0.0074 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que reduce el flujo eléctrico durante las reacciones que se llevaron a cabo al aplicar el sobrepotencial en el sistema y aumento de la resistencia a la corrosión, comparado con la aleación Ti6Al4V. El recubrimiento BG1 presentó valores similares a los del recubrimiento BG3, como se muestra en la Tabla 23, que se atribuye al hecho de que estos recubrimientos no tuvieron defectos estructurales. Tanto el BG1 y el BG3 presentan un buen comportamiento a la corrosión en la solución de Hank's a 37°C. Sin embargo, el recubrimiento BG1 posee una estructura amorfa de acuerdo con la línea de temperatura de la transformación estructural del biovidrio 45S5 (Figura 17). El patrón de XRD (Figura 31) y la morfología FESEM del recubrimiento BG3 (Figura 43c), mostraron un recubrimiento homogéneo y parcialmente cristalizada con una fina nanoestructura que podría asegurar un mejor comportamiento mecánico y, de acuerdo con Plewinski et al. [16], Peitl et al. [140] y Chen et al. [141], un recubrimiento de biovidrio 45S5 parcialmente cristalizado tendría una mejor bioactividad que un recubrimiento amorfo, como se observó en el recubrimiento BG1. El recubrimiento BG2 se comportó de manera similar a la aleación Ti6Al4V, presentando valores del mismo orden de magnitud con una i_{corr} de 0.0411 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y un E_{corr} de -456.97 mV. Esto puede explicarse por el hecho de que a esta temperatura solo estuvo a 20°C por encima de la línea de la transición T_s (Figura 17). La separación de la fase de vidrio se lleva a cabo la temperatura de transición de 580°C y todavía existen sitios activos aún presentes en el recubrimiento y, por lo tanto la aleación continúa interactuando con la solución de Hank's. Analizando los resultados obtenidos la i_{corr} presentó un comportamiento inverso a la R_p . El valor más alto en la R_p fue presentado por los recubrimientos BG3 y BG1, con valores de 1.687 y 1.154 $\text{M}\Omega$, respectivamente, en comparación con Ti6Al4V, que presentó un valor de 0.176 $\text{M}\Omega$, y el resto de los recubrimientos. El recubrimiento BG4 con la temperatura más alta tuvo un comportamiento menos resistivo, al obtener el valor más bajo en la R_p . Debido al hecho de que los niveles aceptados para biomateriales que son altamente resistentes a la corrosión en aplicaciones biomédicas son expresados en $\text{M}\Omega$ [155], el recubrimiento BG4 no sería un buen recubrimiento para la aleación Ti6Al4V. Estos valores se pueden ver en la Tabla 23.

Balamurugan et al. [89] reportó la obtención de recubrimientos de biovidrio con un espesor de 15 micra, además la morfología muestra un recubrimiento formado por partículas de tamaño micrométrico. Reportaron una buena adherencia con el método de desprendimiento, la cual fue mejor en el recubrimiento compuesto de HA-biovidrio, tratados a 800 y 900°C. En el presente trabajo los mejores resultados se obtuvieron a 700°C, lo que significa que no afectó a

la composición de fases de la aleación Ti6Al4V. Las pruebas de polarización potenciodinámicas en SBF realizadas por Balamurugan et al. mostraron una i_{corr} de 0.33 A/cm² para el recubrimiento y 0.32 A/cm² para el sustrato desnudo. Este resultado significa que el sustrato fue más resistente a la corrosión que el recubrimiento. En el caso del recubrimiento compuesto HA-biovidrio reportaron una i_{corr} inferior con un valor de 0.22 A/cm². Sin embargo, en la prueba de impedancia, los tres tipos de recubrimientos que reportaron mostraron mejor comportamiento a la corrosión que el sustrato desnudo, y el mejor fue el recubrimiento compuesto. En conclusión, en base a los diferentes órdenes de magnitud de la estructura de los recubrimientos (de tamaño micrométrico) descrito por Balamurugan et al. y los recubrimientos obtenidos en el presente trabajo (tamaño nanométrico), es difícil establecer una comparación real. Ellos depositaron partículas del óxido de biovidrio y en este trabajo mediante EDP se depositaron hidrogeles formados por los precursores complejos del biovidrio 45S5 y, una vez que se trataron térmicamente formaron recubrimientos nanoestructurados de biovidrio 45S5, distribuidos homogéneamente sobre toda la superficie del sustrato. Con respecto a la prueba de corrosión, el trabajo reportado por Balamurugan et al., y el presente trabajo se emplean diferentes medios, para las pruebas de corrosión, solución SBF y Hank's respectivamente, y por lo tanto los resultados son difíciles de comparar. En el caso de la aleación Ti6Al4V, del presente trabajo, la i_{corr} obtenida fue de 0.072×10^{-6} A/cm² en solución Hank's a 37°C. Lo único que se puede confirmar es que los recubrimientos descritos por Balamurugan et al. protegen la aleación de la corrosión en SBF y los recubrimientos nanoestructurados propuestos por este trabajo protegen la aleación de la corrosión en la solución de Hank's. En base a estas comparaciones lo que se podría esperar a diferencia de Balamurugan et al. es que el recubrimiento nanoestructurado de biovidrio sea más reactivo a los fluidos biológicos que un recubrimiento microestructurado favoreciendo una facilitando la formación de la capa de hidroxiapatita. Krzakala et al. [156] en su investigación anodizó la aleación Ti6Al4V en Ca(H₂PO₂)₂ y baños de NaOH, obteniendo películas bioactivas, y encontraron valores bajos en i_{corr} , así como una actividad reducida en el E_{corr} , con valores positivos y alta resistencia a la polarización, en comparación con la aleación.

Se calcularon la velocidad de corrosión y pérdida de masa, en base a la norma ASTM G102-89 (ASTM 1999) [131]. Los recubrimientos BG3 y BG1 presentaron la velocidad de corrosión más baja, con valores de 8.850×10^{-5} y 9.823×10^{-5} mm/año, respectivamente, en comparación con Ti6Al4V y el resto de los recubrimientos. También presentaron la menor pérdida de masa, con un valor de 7.025×10^{-4} y 7.797×10^{-4} gr/m², respectivamente, como se

muestra en la Tabla 24. Estos valores son directamente proporcionales a la intensidad de la corriente de corrosión (i_{corr}). De acuerdo con Popa et al. [157], se realizó una estimación de la tasa de liberación de iones (por sus siglas en inglés (IRR)) en ngr/cm^2 . (ecuación 9), directamente relacionado con la velocidad de corrosión, se hizo para cada una de las muestras. Los recubrimientos BG3 y BG1 y presentaron la menor tasa de liberación de iones con valores de 0.889×10^{-7} y 0.998×10^{-7} gr/cm^2 , respectivamente, estos valores se muestran en la Tabla 24.

$$\text{IRR} = 1.016 (V_{corr}) 10^5 \quad (9)$$

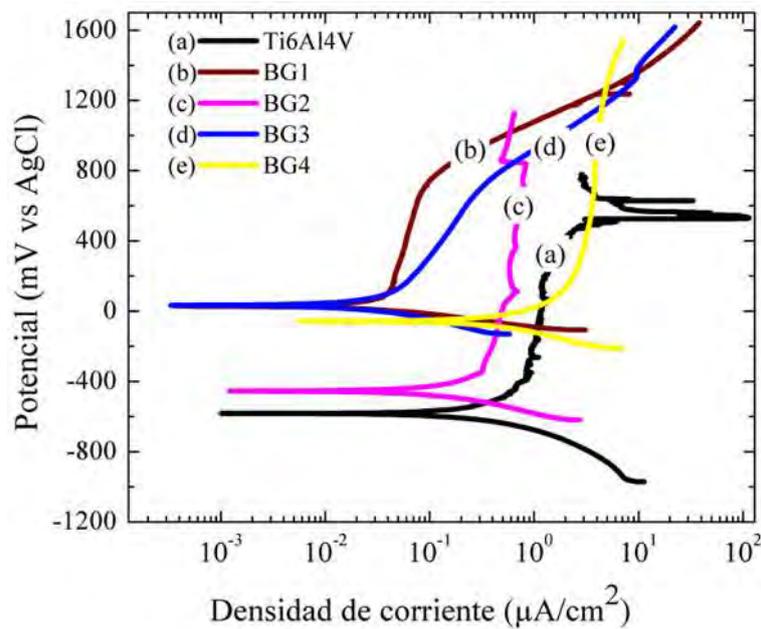


Figura 48. Curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de biovidrio 45S5 en solución Hank's a 37°C.

Tabla 23. Valores obtenidos a través del método de extrapolación Tafel.

Muestra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV vs. AgCl)	Ba mV/decada	Bc mV/decada	B mV	Rp $\text{M}\Omega$
Ti6Al4V	0.0720	-585.16	57.44	60.38	12.771	0.176
BG1	0.0074	30.703	46.36	34.822	8.625	1.154
BG2	0.0411	-456.97	71.07	55.62	13.53	0.328
BG3	0.0067	33.71	57.26	48.22	11.358	1.687
BG4	0.1330	-56.974	57.41	56.19	12.318	0.093

Tabla 24. Valores obtenidos de la velocidad de corrosión, de la pérdida de masa, y la liberación de iones de los recubrimientos en solución Hank's a 37°C.

Muestra	V_{corr} (mm/año)	Pérdida de masa (g/m ²)	IRR (g/cm ²)
Ti6Al4V	6.198×10^{-4}	7.515×10^{-3}	6.297×10^{-7}
BG1	9.823×10^{-5}	7.797×10^{-4}	0.998×10^{-7}
BG2	5.405×10^{-4}	4.292×10^{-3}	5.491×10^{-7}
BG3	8.85×10^{-5}	7.025×10^{-4}	0.899×10^{-7}
BG4	1.744×10^{-3}	0.0138	17.71×10^{-7}

4.10.3. Extrapolación Tafel del sistema bicapa

Los resultados de la comparación de las curvas potenciodinámicas del sistema bicapa BGZR3 con los recubrimientos ZR1, ZR2 y BG3 inmersos en la solución de saliva artificial a 37°C se muestran en la Figura 49. De acuerdo a los resultados obtenidos el sistema bicapa BGZR3 presentó la menor i_{corr} en la región anódica en condiciones de OCP con valor de $0.00097 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, el cual se muestra en la Tabla 25. Esto indica que el recubrimiento de biovidrio sobre el de zirconia incrementa la resistencia a la corrosión a la aleación Ti6Al4V, sin embargo aunque el recubrimiento bicapa presentó el valor más bajo en la i_{corr} presentó un valor en el E_{corr} más negativo. Una baja actividad electroquímica lo presentó el recubrimiento BG3 con un valor de 34.763 mV (Tabla 25). Sin embargo, aunque recubrimiento BGZR3 mostró una mayor actividad en los inicios de la inmersión (-588 mV), en comparación con el recubrimiento BG3, se estabilizó debido disminuyendo la i_{corr} limitando el proceso de oxidación debido a la a la capa de ZrO_2 que se encuentra por debajo de la del biovidrio. Este buen comportamiento se debe a el recubrimiento bicapa no presentó defectos en su estructura. Los valores comparativos obtenidos de la velocidad de corrosión, pérdida de masa y una estimación de la tasa de liberación de iones (ecuación 9), se muestran en la Tabla 26.

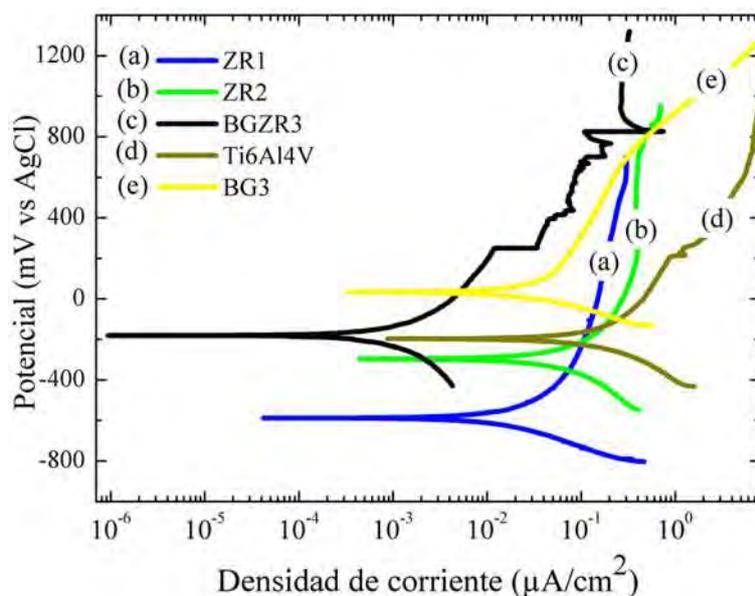


Figura 49. Comparación de las curvas potenciodinámicas de los recubrimientos de ZrO_2 , biovidrio 45S5 y sistema bicapa tratado a $700^\circ C$ en solución de saliva artificial a $37^\circ C$.

Tabla 25. Valores comparativos obtenidos a través del método de extrapolación Tafel.

Muestra	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	E_{corr} (mV vs. AgCl)	Ba mV/decada	Bc mV/decada	B mV	Rp M Ω
ZR1	0.00171	-558.08	26.57	27.78	5.753	3.353
ZR2	0.00590	-295.79	26.34	29.00	5.856	0.992
BG3	0.00657	34.763	42.603	46.811	9.683	1.473
BGZR3	0.00097	-93.63	47.46	61.43	10.613	6.362

Tabla 26. Valores obtenidos de la velocidad de corrosión, de la pérdida de masa, y la liberación de iones de los recubrimientos en saliva artificial a $37^\circ C$.

Muestra	V_{corr} (mm/año)	Pérdida de masa (g/m^2)	IRR (g/cm^2)
ZR1	6.88×10^{-5}	8.35×10^{-4}	0.067×10^{-7}
ZR2	1.63×10^{-4}	1.93×10^{-3}	0.165×10^{-7}
BG3	8.85×10^{-5}	7.025×10^{-4}	0.899×10^{-7}
BGZR3	0.83×10^{-5}	1.02×10^{-4}	0.008×10^{-7}

4.10.4. Resistencia a la polarización lineal (LPR)

La Figura 50 muestra la cinética de la R_p y la i_{corr} obtenida a partir de las mediciones de LPR. En las primeras etapas, el recubrimiento ZR2 mostró los valores más altos R_p alrededor de $1.23 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, seguido por la aleación Ti6Al4V y el recubrimiento ZR1, con valores de 0.881 y $0.739 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente. El comportamiento resistivo bajo los mostraron los recubrimientos ZR4 y ZR5, que fueron tratados térmicamente a más alta temperatura. De acuerdo a los datos cinéticos obtenidos de LPR siguieron cambios continuos durante el paso del tiempo y la R_p podría ser aproximada por los modelos logarítmicos y parabólicos:

$$R_p = K_i \log(at + b) \quad (10)$$

$$R_p = K_p + at + bt^2 \quad (11)$$

Donde, t es el tiempo transcurrido, k_i y k_p son las constantes de estado temprano en función de las propiedades de la muestra, a y b son constantes, como resultado de la respuesta fisicoquímicas que ocurre en las interfaces. Aunque estos modelos matemáticos no representan el comportamiento fisicoquímico real, podrían ser utilizados como comportamiento análogo como una herramienta de extrapolación, y los que se podrían utilizar para conseguir una aproximación del comportamiento de R_p después de 24 horas. El mejor ajuste de datos R_p se obtuvo por el modelo parabólico (ecuación 11), como se muestra en la Figura 50a, donde los valores k_p representan la resistencia inicial de los recubrimientos en las primeras horas de inmersión. Tabla 27 presenta los valores de las constantes ajustadas por la ecuación 11.

Para el sustrato Ti6Al4V, el valor de R_p aumenta rápidamente debido a la formación de un óxido protector en la primera hora de inmersión. A las 24 horas de inmersión, esa aleación mostró el valor más alto en R_p alrededor de $2.1 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, asociado a la formación de la película pasiva [64] nucleado en el estado estacionario, seguido un crecimiento constante hasta el máximo R_p , este valor fue más bajo que los reportados por Hsiung et al. [158] (Alrededor de $1.0 \times 10^7 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$); sin embargo, la película pasiva fue susceptible a las eventos de rompimiento, seguido de fluctuaciones, lo que resulta en variaciones de R_p , que comenzaron a las 20 horas de inmersión como se muestra en la Figura 50a. Comportamiento más estable con similar magnitud de R_p fue presentado por las muestras ZR2, seguido de ZR1, con valores de 1.96 y $1.59 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, después de 24 horas de inmersión. Sin embargo, se observó que la muestra ZR5 no mejoró el comportamiento protector durante todo el tiempo de inmersión, con valores fluctuantes de R_p entre 0.209 y $0.197 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Esto

fue debido a la estructura mesoporosa de este recubrimiento, observado en la Figura 42, y también a la presencia de una mayor cantidad de zirconia en fase monoclinica, que es menos resistente a la corrosión que la fase de zirconia tetragonal. Esta estructura mesoporosa no está ordenada ni interconectada través de todo el recubrimiento. La baja respuesta electroquímica del recubrimiento ZR5 tratado a 700°C puede estar asociada con el hecho de que este revestimiento tuvo el mayor número de separaciones en la capa superficial (Figura 41) y las reacciones electroquímicas se produjeron tanto en la capa superior e inferior, además este recubrimiento presentó la transformación más alta de zirconia tetragonal a monoclinica, la cual representa una mezcla de las fases, siendo la zirconia en fase monoclinica más susceptible a la corrosión [132]. Sin embargo, la existencia de una rotura en la capa inferior no pudo ser establecida en este recubrimiento ya que presenta buena adherencia al sustrato, debido a su unión por puentes oxo con los átomos del sustrato y un espesor delgado [68, 75, 159]. Dado que la respuesta de R_p fue presentado por la mezcla de las fases y las reacciones que ocurren dentro de los mesoporos de las capas, si en un dado momento se llegara a dar un rompimiento completo del recubrimiento de la capa inferior y la solución se introdujera directamente en la superficie del sustrato desnudo, comenzaría un mecanismo de corrosión formando una película de pasivación estable como producto de corrosión. También aumentaría la resistencia a la polarización, en un dado momento como se observó en el sustrato desnudo [35, 58]. Sin embargo, en el estudio de Camero et al. [160], observaron que a 0, 180 y 360 horas de exposición de la aleación Ti6Al4V en fluido corporal simulado a 37°C, el R_p aumentó a medida que el tiempo de inmersión incrementaba, sin embargo observaron, que el R_p posteriormente disminuyó a las 360 horas de inmersión, en la cual fue asociado con la disolución del óxido de vanadio inducida por la presencia de iones Cl^- de la solución, lo que resulta en la generación y la difusión de vacancias en la película pasiva de la aleación. Debido a esto, los revestimientos tratados en 450 y 500°C, ZR1 y ZR2, al presentar sólo la fase tetragonal y sin huecos en la capa superior, se puede asegurar un mejor comportamiento a la corrosión en 24 horas.

Como respuesta inversa de acuerdo con Stern y Geary; ecuación 1[123], hubo una disminución relacionada con el tiempo en la cinética de densidad de corriente de la aleación Ti6Al4V y recubrimientos hasta que llegaron a estados estables después de 12 horas de inmersión. La muestra ZR5 (Figura 50b) fue una excepción, mostrando un aumento de la densidad de corriente, que se atribuye a la separación del recubrimiento durante el tratamiento térmico (Figura 42) y a la transformación de fase cristalina (Figura 30). Aunque los valores de

R_p aceptados en aplicaciones biomédicas son alrededor de $10^6 \Omega\text{cm}^2$ [155], los valores que presentó la muestra ZR5, no es recomendable para estas aplicaciones. Bajos valores en i_{corr} lo presentaron las muestras ZR1, seguido por ZR2 y ZR3 con 0.0066, 0.0074 y 0.0081 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente, después de 24 horas de inmersión, como se observa en la Figura 50b y en la Tabla 28. Este comportamiento se debe a su mayor homogeneidad microestructural (Figuras 37, 38, 39), ya que además se observa una clara tendencia a la disminución de la i_{corr} conforme incrementa el tiempo de inmersión. Sin embargo, la muestra ZR4 presentó valores más altos de i_{corr} que la aleación Ti6Al4V desnuda con 0.0117 y 0.0092 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectivamente. Aunque la aleación Ti6Al4V mostró baja densidad de corriente después de 12 horas de inmersión, presentó un comportamiento inestable asociado con la falta de uniformidad de la película de óxido pasiva incrementando la disolución progresiva del óxido de vanadio por concentración de iones Cl^- , provocando la generación y difusión de las vacantes en la película pasiva. En estas condiciones, una alta concentración de Cl^- promueve la descomposición de la capa pasiva, lo que permite el contacto del electrolito sobre la superficie expuesta [76, 160].

Por otra parte, Demczuk et al. [137] encontró un comportamiento más estable de la aleación, a valores de pH casi neutro en soluciones de saliva artificial y Ringer a 37°C . Vasilescu et al. [161] reportó que los valores de i_{corr} disminuyen conforme aumenta el pH. Barao et al. [162] encontraron que los niveles de acidez de la solución de saliva artificial afectarán significativamente el comportamiento a la corrosión del titanio puro y la aleación Ti6Al4V, es decir, una solución con un pH de 3 promueve un aumento en el intercambio iónico perdiendo resistencia a la corrosión, pero no se observó susceptibilidad a la corrosión localizada en cualquier valor de pH de la solución de saliva artificial.

En el presente trabajo, el pH de la solución de saliva artificial fue de 7.4, casi neutral y similar al óptimo del cuerpo humano con un pH de 7.39 para todas las pruebas de corrosión, lo que resultó en valores bajos de i_{corr} en la aleación y los recubrimientos. Los resultados de i_{corr} más bajas lo presentó la muestra ZR1, lo que indica una mejor resistencia a la corrosión durante las 24 horas de tiempo de inmersión (Figura 50b), coincidiendo con los resultados de las curvas potenciodinámicas (Figura 47). Por otro lado, en relación con el efecto de la temperatura en el tratamiento térmico hasta 700°C , el recubrimiento ZR5 tuvo los valores más altos en i_{corr} alrededor de 0.0585 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 50b y Tabla 28), indicando la menor resistencia a la corrosión después de 24 horas de tiempo de inmersión. Empleando el modelo propuesto por Popa et al. [157], una estimación de la tasa de liberación de iones (ecuación 9) se realizó para cada muestra. Después de 24 horas de inmersión en saliva artificial, la muestra

ZR1 tuvo la IRR más baja, seguida por la muestra ZR2, en comparación con la aleación Ti6Al4V, que tuvo una IRR superior. El resto de los recubrimientos mostraron una IRR más alta que la aleación, específicamente la muestra ZR5. Este comportamiento está directamente relacionado con la microestructura y las fases presentes en los recubrimientos zirconia obtenidos. Estos valores se muestran en la Tabla 28, y existe una clara congruencia total en los valores de i_{corr} obtenidos, la velocidad de corrosión (por sus siglas en inglés (CR)) y la IRR (ecuación 9) en la saliva a 37°C, para cada uno de los recubrimientos, presentando una proporcionalidad directa. Estos valores de i_{corr} se calcularon basados en los resultados de R_p después de 24 horas de inmersión de acuerdo con la ecuación de Stern y Geary (ecuación 1) [123].

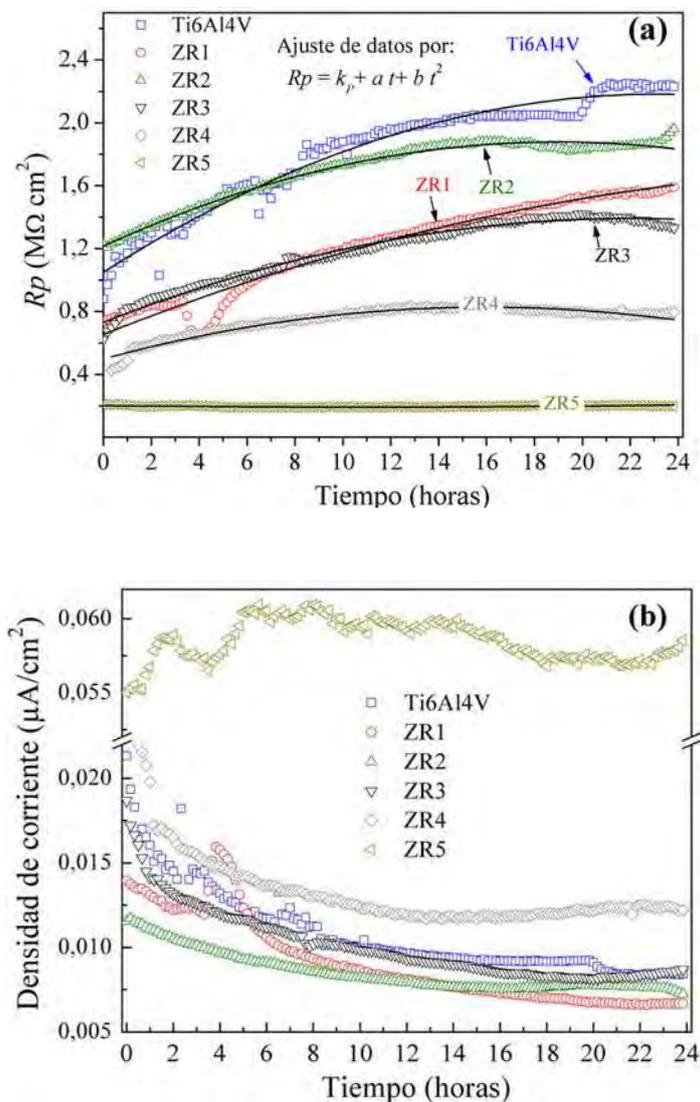


Figura 50. Mediciones de LPR de las muestras del recubrimiento de ZrO_2 en una solución de saliva artificial a 37°C durante 24 horas de inmersión. a) Datos cinéticos R_p y datos ajustados del gráfico, b) cinética de i_{corr} .

Tabla 27. Valores de las constantes obtenidas por el ajuste de los datos cinéticos de R_p usando el modelo parabólico (ecuación 11).

Muestra	k_p			a			b		
	Ajuste $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Error $\Omega \cdot \text{cm}^2$	%	Ajuste $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}$	Error $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}$	%	Ajuste $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$	Error $\Omega \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$	%
Ti6Al4V	1049840	17954.1	1.7	27.10	9.67E-01	3.6	-1.62E-04	1.09E-05	6.7
ZR1	654552	14414.3	2.2	16.83	7.76E-01	4.6	-6.72E-05	8.76E-06	13.0
ZR2	1215820	5794.4	0.5	19.39	3.12E-01	1.6	-1.42E-04	3.52E-06	2.5
ZR3	731313	6048.3	0.8	16.63	3.26E-01	2.0	-1.05E-04	3.67E-06	3.5
ZR4	499391	4975.6	1.0	11.42	2.64E-01	2.3	-9.93E-05	2.94E-06	3.0
ZR5	202186	801.9	0.4	-0.47	4.32E-02	9.2	5.93E-06	4.87E-07	8.2

Tabla 28. Velocidad de corrosión y tasa de liberación de iones de los valores de R_p a las 24 horas de inmersión.

Muestra	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)/24 hr	V_{corr} (mm/año)/24 hr	IRR (g/cm^2)/24 hr
Ti6Al4V	0.0084	0.0062	630×10^{-9}
ZR1A	0.0067	0.0050	508×10^{-9}
ZR2A	0.0072	0.0060	609×10^{-9}
ZR3A	0.0087	0.0069	701×10^{-9}
ZR4A	0.0122	0.0117	$1,189 \times 10^{-9}$
ZR5A	0.0585	0.0474	$4,816 \times 10^{-9}$

4.10.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

La respuesta de impedancia de Ti6Al4V y la interfaz de recubrimientos ZrO_2 /electrolito para los tiempos de inmersión de 0.5 y 24 horas se presenta en las Figuras 51 y 52, respectivamente. Los resultados de EIS a los 30 minutos de inmersión muestran altos valores para el comportamiento de impedancia de los recubrimientos y el sustrato (Figura 51c). En este sentido, la aleación Ti6Al4V y recubrimiento ZR3 mostraron bucles activos o semicírculos de mayor a frecuencias medias (de 10 kHz a 10 Hz; Figura 51b) alrededor de 18 y 15 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ de diámetro, respectivamente. Ellos fueron seguidos por un mecanismo de resistivo a frecuencias más bajas, con una magnitud 660 y 560 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ en el módulo de impedancia, respectivamente, como se ha sido reportado anteriormente [158, 163, 164]. Sin embargo, las muestras ZR1, ZR2 y ZR4 mostraron un comportamiento resistivo de altas a más bajas frecuencias con valores de módulo de impedancia de 506, 890 y 350 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$, respectivamente (Figura 51b). Un módulo de impedancia menor (alrededor de 220 $\text{k}\Omega\text{cm}^2$) fue presentado por la muestra ZR5. Solar et al. [164] encontró que la aleación Ti6Al4V, bajo

condiciones estáticas, debe soportar la exposición en solución fisiológica a temperatura corporal, por tiempo indefinido. Por lo tanto, en el presente trabajo, la respuesta de impedancia del sustrato Ti6Al4V y los recubrimientos de ZrO₂ se ensayó a 24 horas de inmersión y los resultados se presentan en la Figura 52. La aleación Ti6Al4V y la muestra ZR3 presentaron pequeños bucles o semicírculos con valores de impedancia inferiores (Figura 52a). La aleación Ti6Al4V mostró un bucle con un pequeño diámetro de 1.75 kWcm² y un comportamiento capacitivo a más altas frecuencias (104 a 102 Hz), seguido por una amplia bucle a bajas frecuencias ($f < 10$ Hz), que se asoció con un mecanismo difusivo. Del mismo modo, la muestra ZR3 presentó un pequeño bucle con un diámetro de 8.6 kΩcm² a altas frecuencias (104 a 101 Hz) así como un comportamiento capacitivo, y una amplio bucle difusivo a bajas frecuencias ($f < 2$ Hz) (Figura 52c), mientras que los recubrimientos ZR1 y ZR2 mostraron un tiempo constante (CPE_{ec}) con alto comportamiento resistivo de altas a bajas frecuencias aproximadamente de 1 Hz y 75° en el ángulo de fase, seguido por un mecanismo de difusivo en frecuencias más bajas. El ZR4 y ZR5 mostraron los valores más bajos del módulo de impedancia; el recubrimiento ZR5 presentó el módulo de impedancia más baja, que presenta dos tiempos constantes (CPE_{ec} , CPE_{cp}) en el ángulo de fase de 40°, que fue activo y capacitivo, y tuvo un comportamiento corto del mecanismo difusivo a frecuencias más bajas, característica de una capa porosa. Hsiung et al. [158] ensayo la aleación Ti6Al4V, pulida con polvo de alúmina de 1.0 micras, en saliva artificial con pH=5 a 37°C, y encontraron también la presencia de un semicírculo alargado en el diagrama de Nyquist después de ensayo de EIS.

Los mecanismos de corrosión de los recubrimientos ZR1 a ZR4 en el momento inicial y a las 24 horas de inmersión representados por los modelos de circuitos equivalentes análogos (por sus siglas en inglés (ECM)) que se muestran en la Figura 53a. El mecanismo de la corrosión del recubrimiento ZR5 está asociada con el ECM muestra en la Figura 53b. El mecanismo de corrosión del sustrato se asocia con el ECM se mostrado en la Figura 53c. El ECM de los recubrimientos (Figuras 53a y 53b) son sugeridos para representar los mecanismos de corrosión de las interfaces del electrodo recubierto por dos capas porosas súper impuestas [165]. En estos modelos, R_p o R_p en una serie con Z_D , actúan como impedancia farádica, incluyendo la impedancia de difusión en la interfaz el sustrato/recubrimiento hasta cierto punto; donde R_p es la resistencia a la polarización en la interfase metal/electrolito y Z_D representa la difusión no lineal por la impedancia de Warburg en una capa porosa. Hodgson et al. [163] evaluó la aleación Ti6Al4V en fluido corporal simulado (por sus siglas en inglés (SBF)) mediante EIS y encontró que había una interacción selectiva de iones Ca²⁺ y PO₄³⁻ con

una película de pasivación de TiO_2 después de la inmersión a 37°C . También encontraron que existió un engrosamiento de la película de pasivación al interactuar con la capa de iones en la primera hora de inmersión. Por lo tanto, se podría esperar que la película de pasivación TiO_2 de la aleación Ti6Al4V pudiera interactuar de una manera similar con los iones presentes en la saliva artificial en este caso. En los recubrimientos de ZrO_2 , la resistencia adicional R_{ec} , representa una protección al sustrato, evitando la interacción entre los iones de la saliva artificial y la película de pasivación TiO_2 .

En los modelos de circuitos equivalentes (Figura 53), R_S es la resistencia de la solución del electrolito; la disposición de CPE_{ec} paralelo a R_{ec} es la impedancia de la interface del recubrimiento externo, donde el elemento CPE_{ec} es la doble capa de la solución de recubrimiento/electrolito y R_{ec} es la resistencia de transferencia de carga del recubrimiento ZrO_2 . La capa se muestra en la Figura 53a y se considera que es porosa ante las reacciones electroquímicas que ocurren sólo en la superficie del electrodo expuesta al final del poro y en la capa porosa interior. Sin embargo, en el modelo cinético (dentro del poro), la concentración de las diferentes especies implicadas en la reacción puede diferir del volumen de la concentración. En la interfaz localizada en el extremo del poro, la impedancia correspondiente es la combinación en paralelo de R_p (o $R_p + Z_D$) con C_{dl} (capacitancia de la doble capa en la interface metal/electrolito). Dentro de la longitud de poro, la resistencia electrolito es R_{cp} , y la parte aislante del recubrimiento interior puede ser considerado como un capacitor CPE_{cp} , la cual está en paralelo con la impedancia en el poro. Para el segundo ECM (Figura 53b), la reacción electroquímica está limitado por el transporte de masa, por tanto, la impedancia de Faraday incluye la impedancia de difusión, como se muestra mediante la adición del elemento Z_D . El ECM (Figura 53c) propuesto para el sustrato desnudo indica que las reacciones electroquímicas están limitados por la impedancia de Warburg Z_D , que representa la difusión no lineal dentro de la capa porosa interna, así como una resistencia a la transferencia de carga R_p . Tablas 6 y 7 muestran el ajuste de los parámetros de EIS sobre los valores de los datos obtenidos en 0.5 y 24 horas de inmersión, respectivamente, utilizando los dos modelos de circuitos eléctricos equivalentes mostrados en la Figura 53, empleando el software Zview, y los valores del ajuste de los parámetros EIS obtenidos de los datos medidos en 0.5 y 24 horas de inmersión por el modelo de circuitos equivalentes análogos, se muestran en la Tabla 29 y Tabla 30, respectivamente.

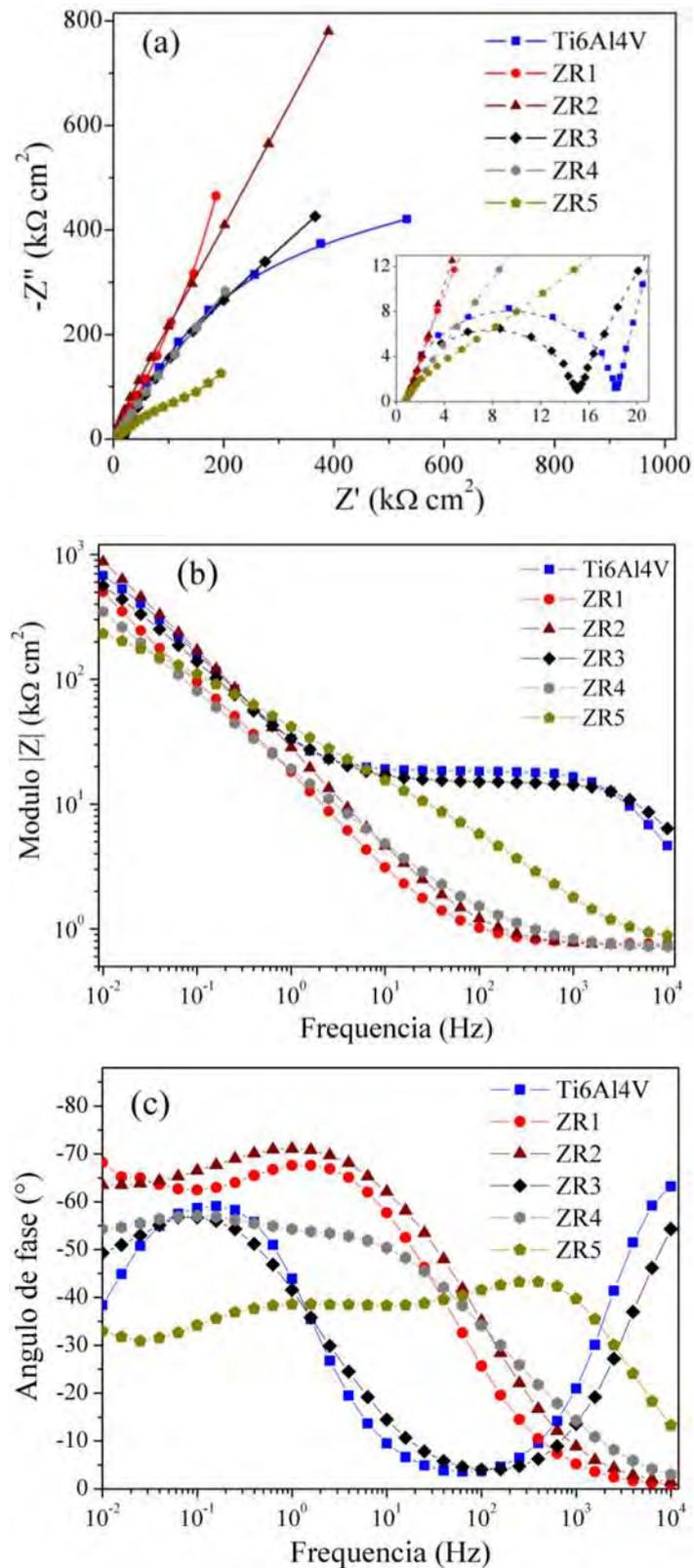


Figura 51. Resultados de la EIS de los recubrimientos de ZrO₂ en 0.5 horas de inmersión en una solución de saliva artificial a 37°C. Las líneas punteadas discontinuas son datos y valores de ajuste de: a) Diagrama de Nyquist, b) El módulo de impedancia y c) Angulo de fase, respectivamente.

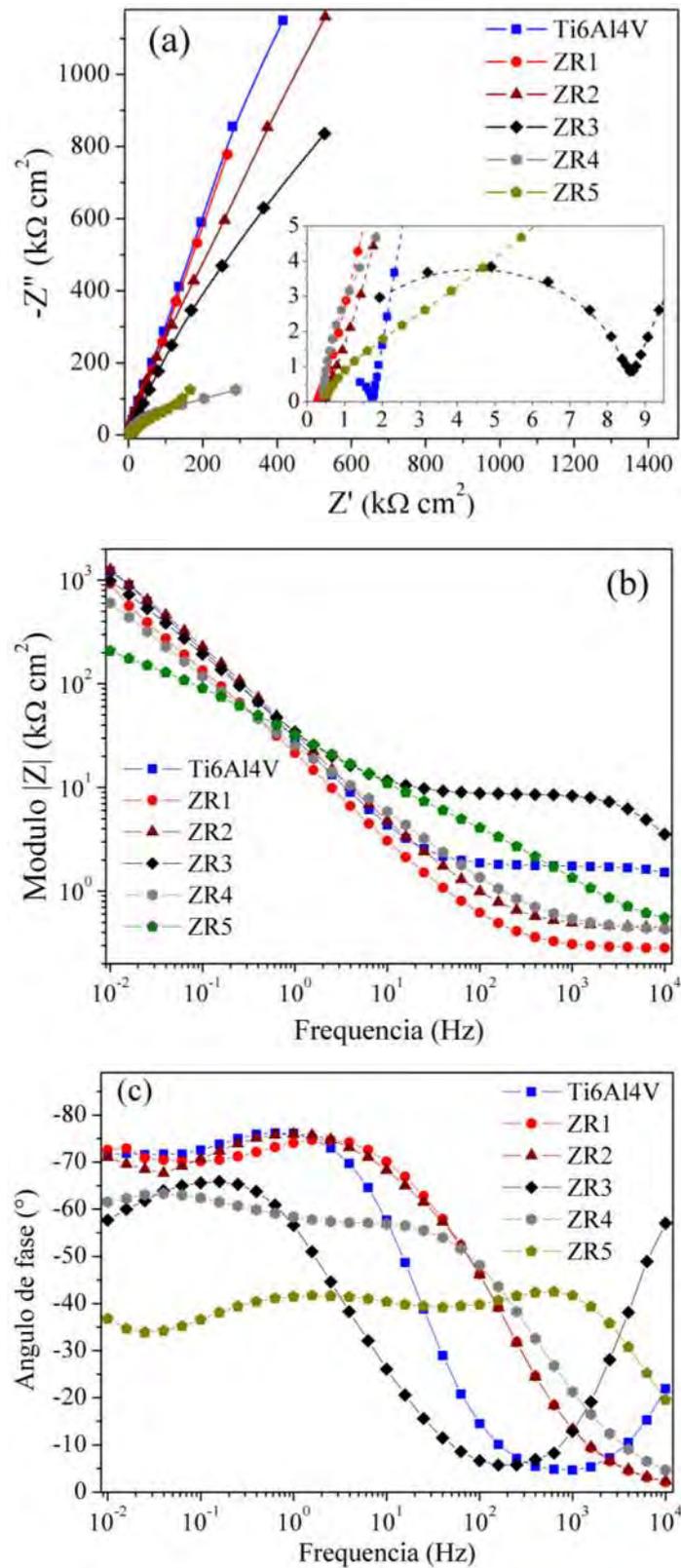


Figura 52. Resultados de la EIS de los recubrimientos de ZrO₂ en 24 horas de inmersión en una solución de saliva artificial a 37°C. Las líneas punteadas discontinuas son datos y valores de ajuste de: a) Diagrama de Nyquist, b) El módulo de impedancia y c) Angulo de fase, respectivamente.

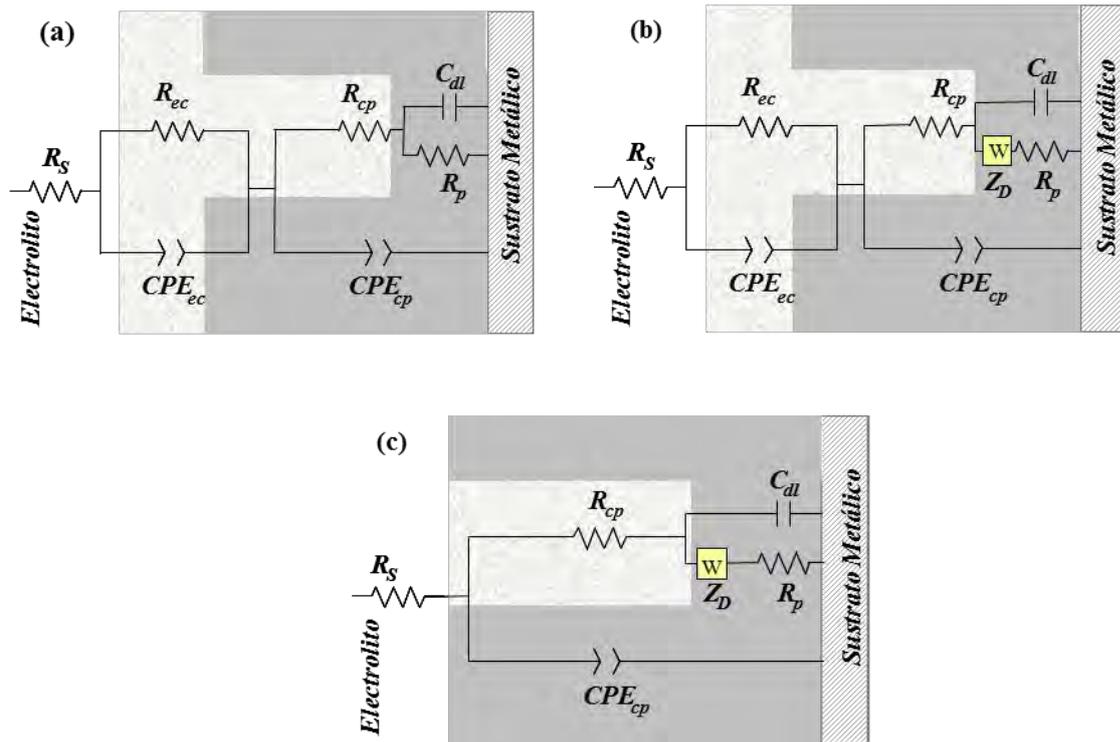


Figura 53. Circuito eléctrico equivalente de la impedancia para un electrodo recubierto por dos capas porosas súper impuestas: a) sin el elemento de difusión (recubrimientos ZR1-ZR4), b) con impedancia de difusión en la interface sustrato/recubrimiento (recubrimiento ZR5) y c) ECM para el sustrato Ti6Al4V sin recubrir.

Tabla 29. Ajuste de los parámetros EIS obtenidos de los datos medidos en 0.5 horas de inmersión por ECM que se muestran en Figure 53. ^a ECM en la Figura 53a, ^b ECM en la Figura 53b, y ^c ECM en la Figura 53c.

Parametro ECM		Muestra					
		Ti6Al4V ^c	ZR1 ^a	ZR2 ^a	ZR3 ^a	ZR4 ^a	ZR5 ^b
R_s , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		2000	758	728	1000	702	686
	Error %	Fijo	0.5	0.4	Fijo	Fijo	Fijo
CPE_{ec} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)		-	3.93×10^{-5}	3.25×10^{-5}	1.13×10^{-05}	2.21×10^{-4}	1.13×10^{-5}
	Error %	-	2.3	3.5	0.6	5.0	2.4
n		-	0.873	0.864	0.732	1	0.608
	Error %	-	1.5	0.9	0.3	Fijo	0.7
R_{ec} , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		-	25170	69681	722840	65000	122210
	Error %	-	7.3	8.5	6.2	Fijo	2.7
CPE_{cp} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)		4.45×10^{-9}	1.76×10^{-5}	9.78×10^{-6}	3.93×10^{-9}	6.00×10^{-6}	1.21×10^{-5}
	Error %	2.8	1.1	1.1	3.9	4.5	5.7
n		1	0.778	0.786	0.958	0.750	0.440
	Error %	Fijo	0.3	0.2	0.4	0.6	1.6
R_{cp} , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		16647	15000	14000	13896	2763	140
	Error %	1.5	Fijo	Fijo	0.4	6.4	5.6
C_{dl} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$)		5.12×10^{-6}	6.0×10^{-7}	7.10×10^{-7}	8.34×10^{-5}	9.64×10^{-7}	9.87×10^{-8}
	Error %	2.3	Fijo	5.9	7.8	3.8	4.2
R_D , ($\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)		879470	-	-	-	1067500	973730
	Error %	5.0	-	-	-	5.2	8.6
T_D , (s)		24.1	-	-	-	101.1	97.2
	Error %	9.5	-	-	-	7.3	8.8
P , ($0 < P \leq 1$)		0.500	-	-	-	0.557	0.676
	Error %	Fijo	-	-	-	0.4	3.3
R_p , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		18500	4×10^{-7}	$10.21 \times 10^{+6}$	5264500	5492	20036
	Error %	Fijo	Fijo	9.6	Fijo	8.2	5.0

Tabla 30. Ajuste de los parámetros EIS obtenidos de los datos medidos en 24 horas de inmersión por ECM que se muestran en Figura 53. ^a ECM en la Figura 53a, ^b ECM en la Figura 53b, y ^c ECM en la Figura 53c.

Parametro ECM		Muestra					
		Ti6Al4V ^c	ZR1 ^a	ZR2 ^a	ZR3 ^a	ZR4 ^a	ZR5 ^b
R_s , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		832	281	281	600	419	372
	Error %	Fijo	0.3	0.3	Fijo	Fijo	Fijo
CPE_{ec} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)		-	4.54×10^{-5}	4.54×10^{-5}	9.54×10^{-6}	2.59×10^{-4}	1.59×10^{-5}
	Error %	-	2.6	2.6	0.9	3.8	1.8
n		-	0.903	0.903	0.743	1	0.579
	Error %	-	0.8	0.8	0.3	Fijo	0.4
R_{ec} , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		-	22058	22058	$1 \times 10^{+6}$	$7 \times 10^{+4}$	96567
	Error %	-	5.4	5.4	Fijo	Fijo	3.0
CPE_{cp} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)		1.51×10^{-8}	1.12×10^{-5}	1.12×10^{-5}	4.72×10^{-9}	9.31×10^{-6}	1.06×10^{-5}
	Error %	4.4	0.5	0.5	5.2	1.2	6.9
n		1	0.826	0.826	0.997	0.695	0.500
	Error %	Fijo	0.2	0.2	0.5	0.4	1.9
R_{cp} , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		962	4000	4000	7815	10	117
	Error %	1.8	Fijo	Fijo	0.5	Fijo	Fijo
C_{dl} , ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$)		3.19×10^{-6}	1.04×10^{-6}	1.04×10^{-6}	2.92×10^{-5}	1.07×10^{-7}	9.6×10^{-8}
	Error %	1.7	4.1	4.1	2.5	6.3	3.0
R_D , ($\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)		$6.2 \times 10^{+6}$	-	-	-	$1.2 \times 10^{+7}$	$6.57 \times 10^{+5}$
	Error %	3.4	-	-	-	7.8	7.8
T_D , (s)		95.8	-	-	-	161.1	105.1
	Error %	4.5	-	-	-	7.1	7.7
P , ($0 < P \leq 1$)		0.710	-	-	-	0.713	0.570
	Error %	0.9	-	-	-	1.1	Fijo
R_p , ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		1750	$15.9 \times 10^{+6}$	$15.9 \times 10^{+6}$	$2.9 \times 10^{+6}$	69935	5985
	Error %	Fijo	7.2	7.2	Fijo	7.0	6.7

La evolución de la respuesta de impedancia de los recubrimientos de ZrO_2 desde las primeras etapas hasta 24 horas de inmersión se muestra en las Figuras 51 y 52. Los resultados de EIS en 24 horas mostraron valores de impedancia mayores que las de los recubrimientos en el momento inicial. Estos resultados están asociados a dos procesos se observados en el diagrama de Nyquist, que normalmente se atribuyen a gruesa, película porosa. El proceso a alta frecuencia es una respuesta capacitiva típica de la doble capa y el proceso a baja frecuencia es un proceso de difusión en todo el espesor de las dos capas porosas.

4.11. Nanodureza del recubrimiento ZrO₂

Las propiedades mecánicas fueron evaluadas por el método Oliver Pharr [126], la carga y descarga se realizó mediante un indentador piramidal tipo Berkovich, los resultados mostraron que la dureza (H) del sustrato de la aleación Ti6Al4V fue de 5.44 Gpa y un módulo de Young (E) de 138 Gpa, datos que proporciona el software del equipo al juntar los valores de las 6 indentaciones realizadas en el sustrato aplicando la carga de 5000 μN , en un área de 30 μm^2 . En la Figura 54, se presentan los resultados obtenidos en el ensayo para el sustrato de Ti6Al4V, las curvas presentan cierta similitud el hecho de que no hayan salido iguales se debe a la rugosidad que presentó el sustrato. En la Figura 54a, se indica la topografía e intensidad de la rugosidad del área del ensayo y realizando un promedio se obtuvo una rugosidad de 138.63 nm, como se observa en la imagen en 3D, lo cual genera alteraciones en los valores, fue por ello que se realizaron 6 indentaciones para obtener una tendencia en los valores de dureza. En la Figura 54c, se presenta la imagen de las 6 nanoindentaciones del sustrato Ti6Al4V, estas se encuentran marcadas con círculo en un área de 30 μm^2 , y fueron realizadas en las zonas más lisas del sustrato. La Figura 54b presenta la gráfica de nanodureza (H) vs profundidad de contacto (h_c), de las nanoindentaciones del sustrato de Ti6Al4V, donde cada curva representa una indentación en modo multicarga, la indentación 3 mostró un desplazamiento debido a que esa zona presento mayor rugosidad. Diamanti et al. [166] encontraron en su ensayo de nanodureza valores de dureza (H) y módulo de Young (E) de 5.18 Gpa y 132.32 Gpa, respectivamente, aplicando la función de multicarga al sustrato Ti6Al4V. La Figura 55 presenta los resultados obtenidos para el recubrimiento de ZrO₂ a 450°C. La Figura 55a muestra la topografía e intensidad de la rugosidad donde la zonas más claras son las más rugosas, realizando un promedio en el área de análisis se obtuvo un valor de rugosidad promedio de 81.2 nm, como se observa en la imagen 3D. En la Figura 55c se puede observar mediante un círculo las zonas donde se realizaron las 6 indentaciones y su morfología piramidal, tratando de encontrar las zonas más lisas para una mejor tendencia del valor de la dureza en el modo multicarga. En la Figura 55b, se muestra la gráfica de nanodureza (H) vs profundidad de contacto, (h_c), de las nanoindentaciones, donde cada curva representa una indentación en modo multicarga, observando que las indentaciones 1 y 4 se encontraron desplazadas del resto de las indentaciones debido a la mayor rugosidad que presentaron estas zonas de análisis. Aplicando el modelo de Korsunsky et al. [125] a las 6 indentaciones para despreciar el valor de la dureza del sustrato (H_s) se obtuvo un valor promedio de dureza (H_f) de 1.81 Gpa. La Figura 56, presenta los resultados para el recubrimiento a 500°C. La Figura 56a, presenta la topografía e

intensidad en la rugosidad obteniendo un valor promedio de 92.4 nm, además se presenta una aglomeración de partículas en el centro del área de análisis como se observa en la imagen 3D, cabe mencionar que fue el área más lisa. La Figura 56c, muestra la zonas donde se realizaron las indentaciones buscando las más lisas para obtener un menor desplazamiento en la tendencia de las curvas, donde se observa claramente las huellas de las indentaciones en forma piramidal. En la Figura 56b se muestra la gráfica de nanodureza (H) vs profundidad de contacto, (h_c) de las nanoindentaciones, en donde todas las indentaciones muestran un comportamiento homogéneo, esto debido a que se encontraron zonas lisas con menor rugosidad. A cada indentación generada en los recubrimientos se le aplicó el modelo de Korsunsky para obtener el valor de la dureza de cada indentación realizada, además obtuvo un promedio de dureza de 2.19 Gpa. Diamanti et al. [166] en su estudio obtuvieron una capa de TiO_2 anodizando la aleación Ti6Al4V y analizaron la nanodureza de la capa y obtuvieron valores de dureza (H) y módulo de Young (E) de 2.53 Gpa y 40.69 Gpa, respectivamente, aplicando el modelo de Korsunsky para obtener el valor de la dureza. Gaillard et al. [167] evaluaron las propiedades mecánicas de la zirconia estabilizada (2.8Y-TZP) densa a 1650°C con tiempos de 2 y 10 horas, mediante ensayos de nanodureza, y obtuvieron valores de dureza y módulo de Young de 17 Gpa y 254 Gpa, respectivamente, al aplicar una carga máxima de 65000 μN y una profundidad de penetración de 1.6 μm . Armas et al. [168] obtuvieron zirconia estabilizada (3Y-TZP) densa sinterizada la cual degradaron a una temperatura de 131°C por 10 y 60 horas, con el fin de evaluar sus propiedades mecánicas mediante ensayos de dureza y encontraron que a un tiempo de 10 horas obtuvieron valores de dureza de 15 Gpa, y en un tiempo de 60 horas una dureza 11 Gpa, por lo que concluyeron que el módulo de elasticidad en la superficie degradada disminuye en un 75%. Lu et al. [169] realizaron un recubrimiento de un material compuesto de zirconia estabilizada con itria (YSZ)/ Al_2O_3 sobre una aleación de Fe-Cr mediante electroforesis y encontraron mediante ensayos de nanodureza que los resultados son sensibles a la presencia de poros submicronicos en el material compuesto. Cabe mencionar que no se encontraron reportes de ensayos de nanodureza en películas delgadas de ZrO_2 y únicamente existen resultados reportados en zirconia estabilizada en volumen. En base a los reportes por diferentes autores el valor que coincide con los resultados de dureza de los recubrimientos de ZrO_2 del presente trabajo, el valor más aproximado es el reportado por Diamanti et al. [166].

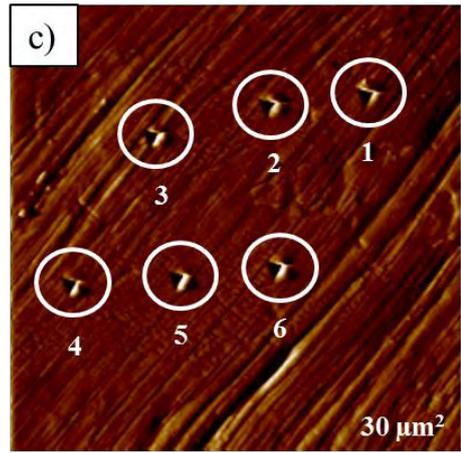
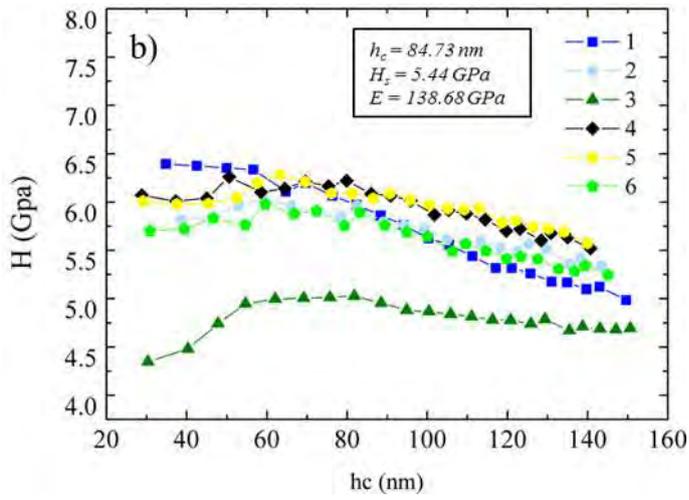
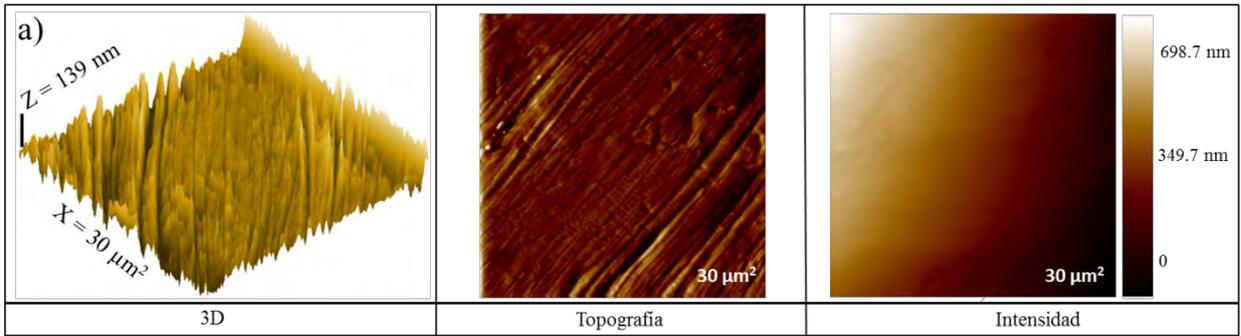
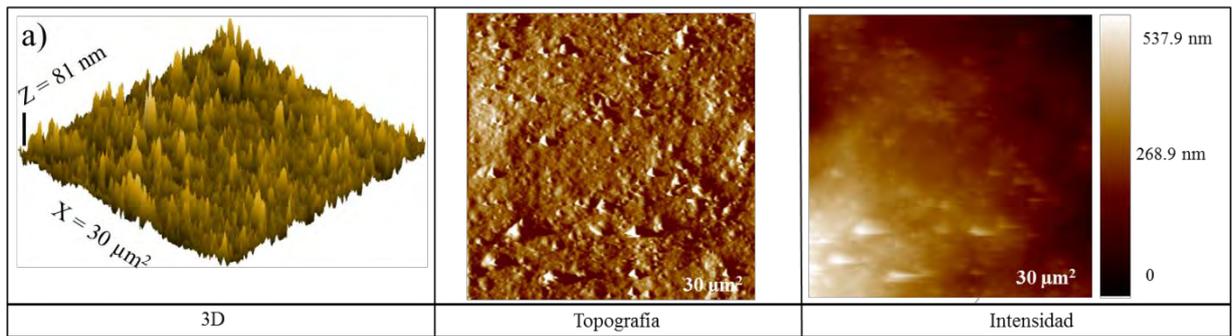


Figura 54. Dureza del sustrato Ti6Al4V. a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.



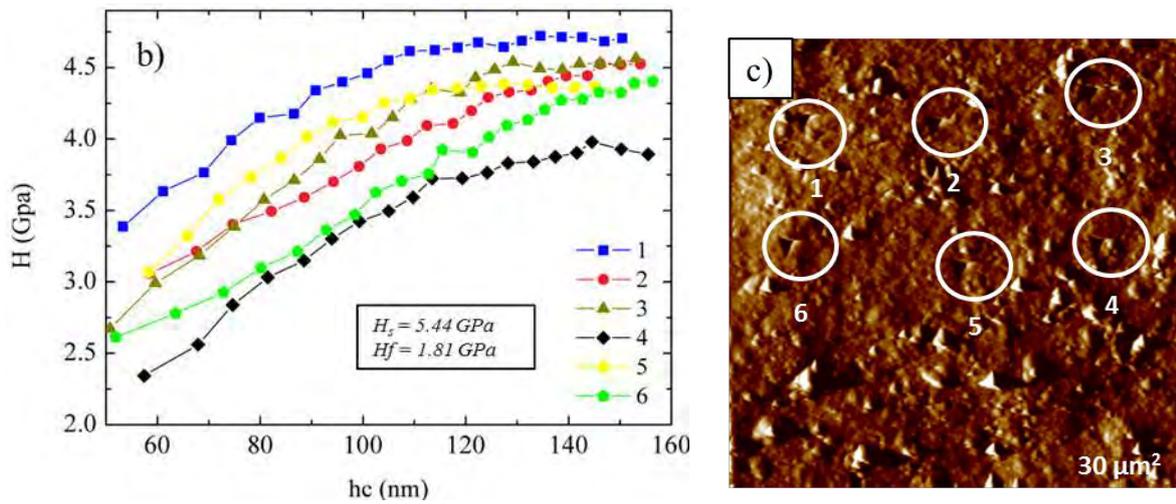


Figura 55. Dureza del recubrimiento de ZrO_2 a 450°C . a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.

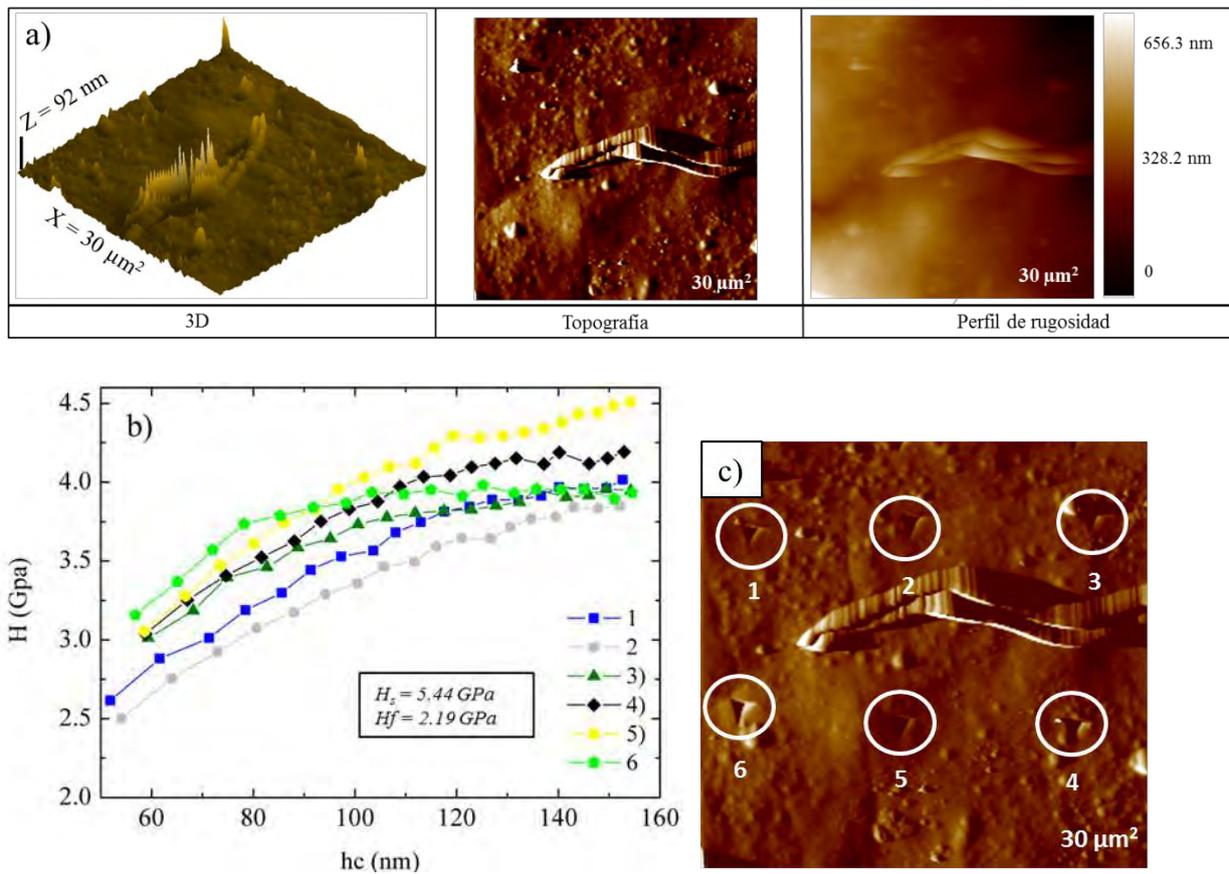
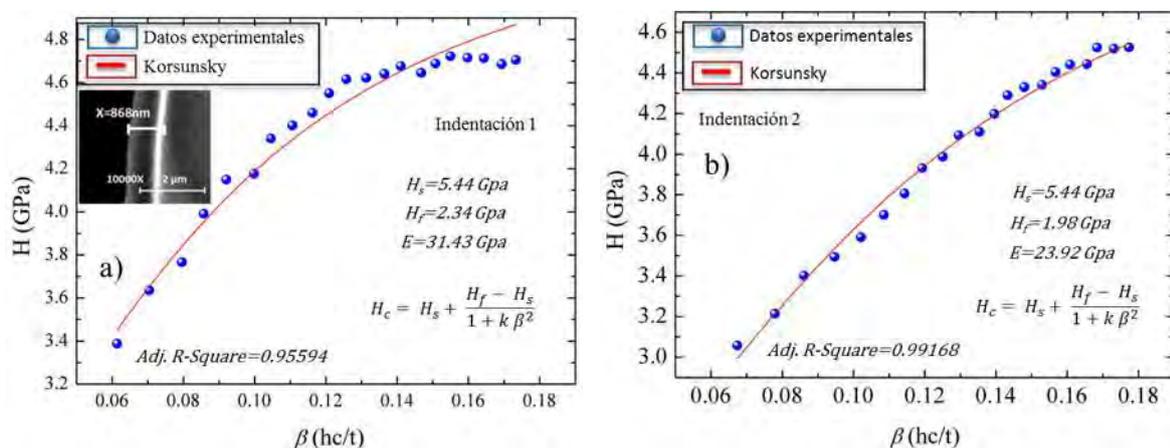


Figura 56. Dureza del recubrimiento de ZrO_2 a 500°C . a) Rugosidad, b) Curvas de H (GPa) vs h_c y c) Morfología de las indentaciones.

Para el análisis de la dureza de los recubrimientos se aplicó el modelo de Korsunsky [125], el cual se introduce en el software Origin Pro 8 para realizar el ajuste de cada indentación con relación a los valores de dureza y profundidad de contacto obtenido en las 6 indentaciones realizadas. En la Figuras 57 se presentan las gráficas de nanodureza (H) vs β (h_c /espesor) de las indentaciones de los recubrimientos de ZrO_2 tratados a $450^\circ C$, aplicando el modelo Korsunsky para obtener el valor de dureza del recubrimiento (H_f) y despreciando la dureza del sustrato (H_s). La Figura 57a presenta la curva de la indentación 1, generando como resultado un valor de dureza (H_f) de 2.34 Gpa, en un rango de confiabilidad (coeficiente de correlación) de 0.955 el cual es aceptable, ya que el rango debe de estar entre 0.95 y 1, con respecto al valor de dureza del sustrato que tiene una dureza de 5.44 Gpa. El módulo de Young se calculó una vez obtenido el valor de la dureza del recubrimiento [170], así como los valores de la carga máxima (P_{max}) y profundidad de penetración máxima (h_{max}), obteniéndose un valor del módulo de Young (E) de 31.43 Gpa (Tabla 31). En el inserto de la figura se puede observar a magnificaciones de una sección transversal del espesor del recubrimiento con un valor medido de 868 nm . El ajuste de cada indentación se muestra en las Figuras 57b-57f y sus valores correspondientes al promedio de la dureza y módulo de Young, carga máxima y profundidad de penetración se muestran en la Tabla 31. En la Figuras 58 se presentan las gráficas de nanodureza (H) vs β (h_c /espesor) de las indentaciones de los recubrimientos de ZrO_2 tratados a $500^\circ C$, aplicando el modelo Korsunsky para obtener el valor de dureza del recubrimiento (H_f) y despreciando la dureza del sustrato (H_s).

La Figura 58a presenta la curva de la indentación 1, generando como resultado un valor de dureza (H_f) de 2.40 Gpa, en un rango de confiabilidad (coeficiente de correlación) de 0.9864 y un módulo de Young (E) de 38.1 Gpa (Tabla 32). El ajuste de las indentaciones restantes se muestran en las Figuras 58b-58f y sus valores correspondientes se muestran en la Tabla 32.



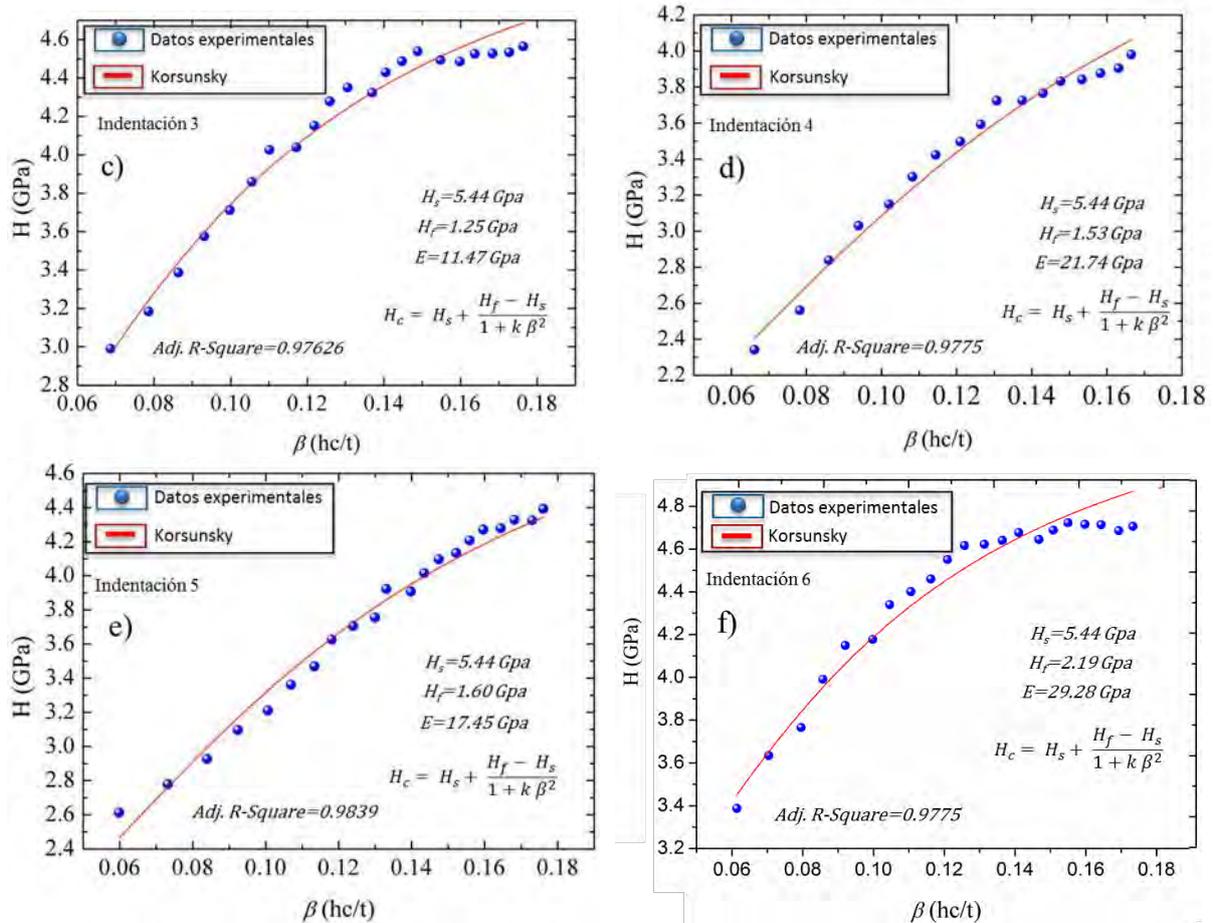


Figura 57. Ajuste de curvas mediante el modelo de Korsunsky aplicado a las indentaciones del recubrimiento de ZrO₂ a 450°C. a) Indentación 1, b) Indentación 2, c) Indentación 3, d) Indentación 4, e) Indentación 5 y f) Indentación 6.

Tabla 31. Valores obtenidos del ajuste de curvas de las nanoindentaciones en el recubrimiento tratado a 450°C.

Indentación	h_{max} (nm)	P_{max} (μN)	H_f (GPa)	E (GPa)
1	181.853	4979.87	2.34	31.4
2	184.9	4981.18	1.98	23.92
3	183.98	4981.15	1.25	11.47
4	194.4	4980.12	1.53	21.74
5	190.19	4980.73	1.6	17.45
6	187.71	4982.33	2.19	29.28
Promedio	187.17	4980.89	1.81	22.54

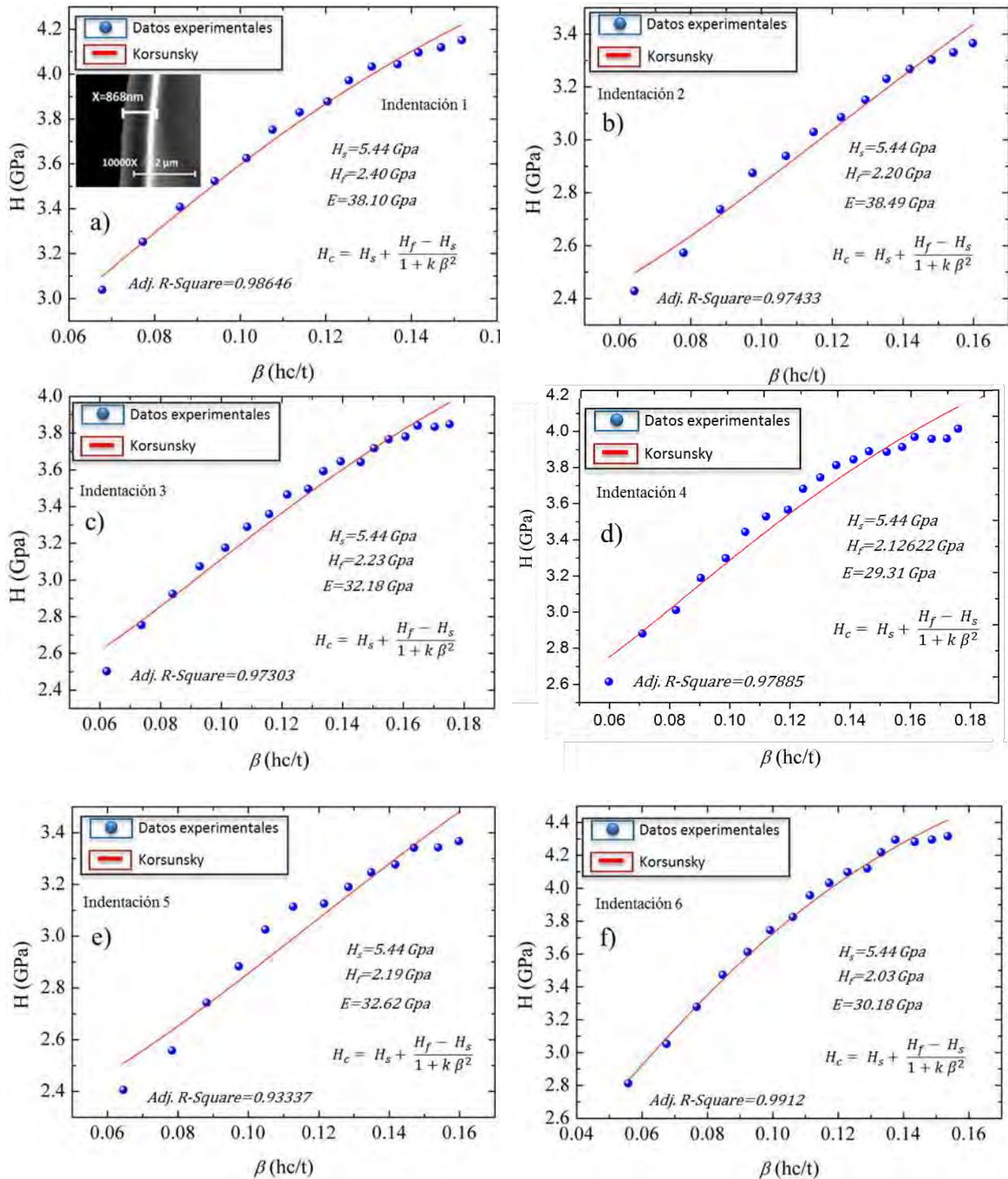


Figura 58. Ajuste de curvas mediante el modelo de Korsunsky aplicado a las indentaciones del recubrimiento de ZrO_2 a $500^\circ C$. a) Indentación 1, b) Indentación 2, c) Indentación 3, d) Indentación 4, e) Indentación 5 y f) Indentación 6.

Tabla 32. Valores obtenidos del ajuste de curvas de las nanoindentaciones en el recubrimiento tratado a 500°C.

Indentación	h_{max} (nm)	P_{max} (μN)	H_f (GPa)	E (GPa)
1	194.78	4981.53	2.4	38.13
2	211.48	4980.66	2.2	38.44
3	197.36	4979.87	2.23	32.18
4	193.65	4979.56	2.12	29.31
5	197.81	4980.32	2.19	32.62
6	186.511	4981.22	2.03	30.81
Promedio	196.93	4980.52	2.19	33.58

4.12. Nanorayado del recubrimiento de ZrO_2

La Figura 59, muestra las imágenes del ensayo de nanorayado del recubrimiento de ZrO_2 tratado a 450°C a una carga máxima de 10000 μN , además del coeficiente de fricción. La topografía del recubrimiento analizada en un área de 8 μm^2 , muestra una superficie homogénea observando que el nanorayado se encuentra ubicado en el centro de la imagen y la fuerza lateral se incrementa de la zona superior a la zona inferior de la imagen hasta alcanzar la carga máxima de 10 mN, sin presentar desprendimientos, además presenta una altura máxima de 34 nm del contorno del rayado como se observa en la imagen 3D. La imagen gráfica presenta su coeficiente de fricción ($\mu\text{N}/\mu\text{N}$) vs tiempo (segundos) con un valor de 0.14 en un tiempo de 40 segundos, similar al reportado por otros autores [166]. La Figura 60, muestra las imágenes del ensayo de nanorayado del recubrimiento de ZrO_2 tratado a 500°C en un área de análisis de 8 μm^2 a una carga máxima de 10000 μN , además del coeficiente de fricción. La topografía del recubrimiento muestra una superficie homogénea dado que el análisis fue a mayor profundidad comparado con el análisis de la nanodureza en un área de 30 μm^2 , observando un nanorayado en una superficie completamente lisa del recubrimiento sin desprendimientos. En la imagen en 3D se puede apreciar que la altura del contorno del nanorayado fue de 20 nm inferior que el del recubrimiento tratado a 450°C con una altura de 34 nm, esto indica que existe una mayor oposición al nanorayado existiendo una menor apertura y por lo tanto mayor dureza. La imagen gráfica de la figura se muestra el coeficiente de fricción el cual presentó un comportamiento constante y un valor de 0.16 en un tiempo de 40 segundos. Diamanti et al. [166] el mismo valor al analizar las propiedades mecánicas de una capa de TiO_2 formada mediante la anodización de un sustrato de Ti6Al4V obteniend un valor del coeficiente de fricción de 0.16 de la capa mediante la técnica

de nanorayado. En base a este análisis los recubrimientos tratados a 450 y 500°C resultaron ser menos duros que el sustrato de Ti6Al4V, sin embargo al presentar un coeficiente de fricción más bajo, se esperaría que los recubrimientos presenten una menor oposición al deslizamiento con otra superficie actuando en cierta forma como superficie lubricante, disminuyendo esfuerzo por fricción y por las imágenes de nanorayado se podría decir, que el recubrimiento de zirconia se encuentra muy bien adherido al sustrato ya que no presento desprendimiento, ya que la existencia de una falla resultaría al inicio del ensayo del nanorayado por lo cual fue homogéneo ya que no presentó fallas críticas.

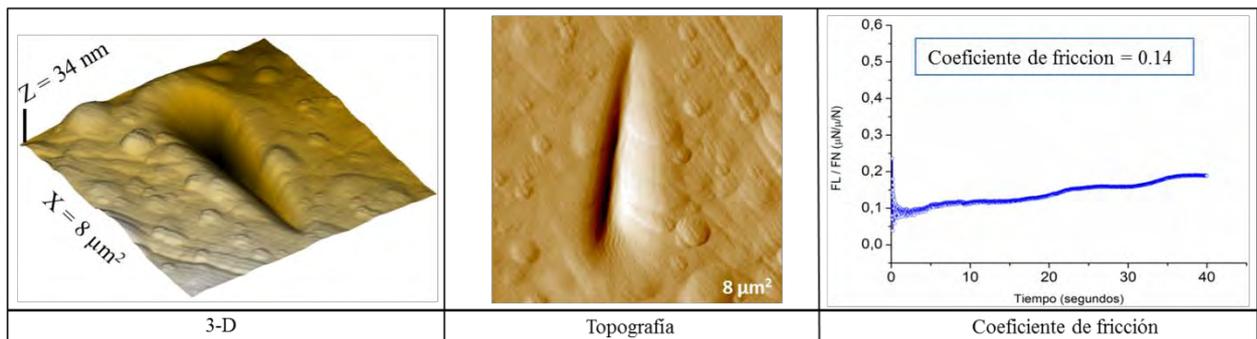


Figura 59. Recubrimiento de ZrO₂ a 450°C. a) Nanorayado con una carga de 10mN. b) Comportamiento del coeficiente de fricción.

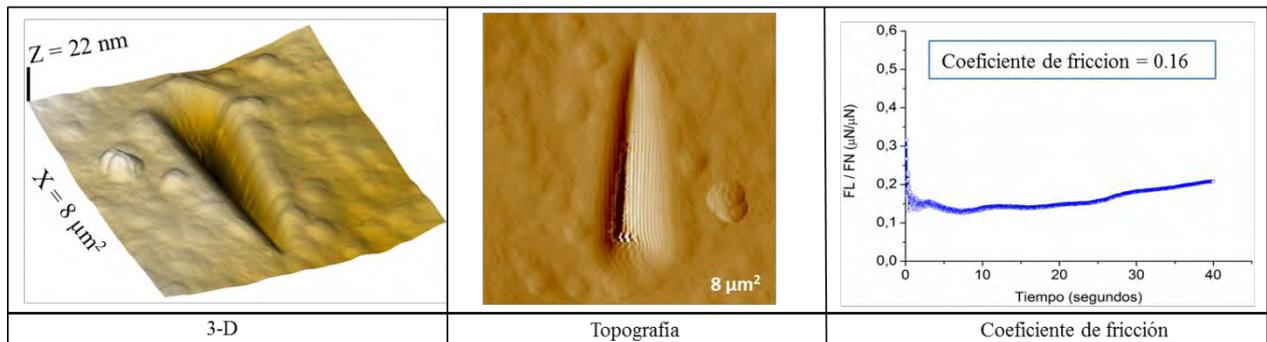
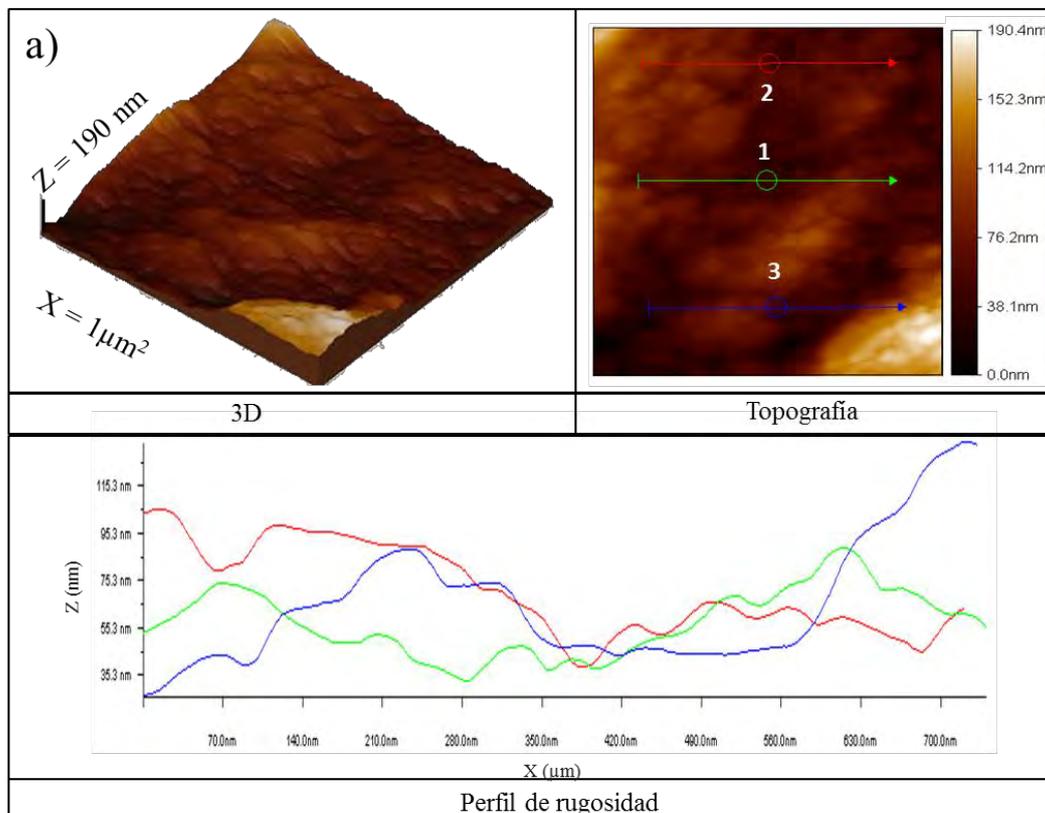


Figura 60. Recubrimiento de ZrO₂ a 500°C. a) Nanorayado con una carga de 10mN. b) Comportamiento del coeficiente de fricción.

4.13. Morfología superficial del recubrimiento de biovidrio 45S5

La Figura 61 muestra las imágenes obtenidas del análisis de la morfología superficial mediante microscopía de fuerza atómica en modo contacto en alta resolución con un escaneo de imagen de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. La Figura 61a muestra la topografía del recubrimiento BG2 en 2 y 3D, observando que la altura máxima de 190 nm se localiza en la parte inferior derecha de la imagen. En la topografía en 2D se observa que se realizaron 3 mediciones para estimar la rugosidad con valores de 16.6, 11.9 y 21.3 nm con un promedio de rugosidad en el área analizada de 24.6 nm. En el perfil de rugosidad se puede observar que la rugosidad más baja se encuentra en medio del recubrimiento y la más alta fue obtenida en la medición 3. La Figura 61b muestra la topografía del recubrimiento BG3 en 2 y 3D, donde se observa un aumento en la altura con un valor de 804 nm comparado con el recubrimiento BG2, además de un cambio en la rugosidad esto debido a que a esta temperatura se encuentra la primer fase del biovidrio en fase cristalina. De igual manera se observan las tres mediciones de rugosidad con valores de 141.15, 123.8 y 123.5 nm, con un promedio de rugosidad en el área analizada de 141.7 nm, lo cual se demuestra que el recubrimiento ya consolidado incrementa la rugosidad y con ello mejoraría el anclaje óseo.



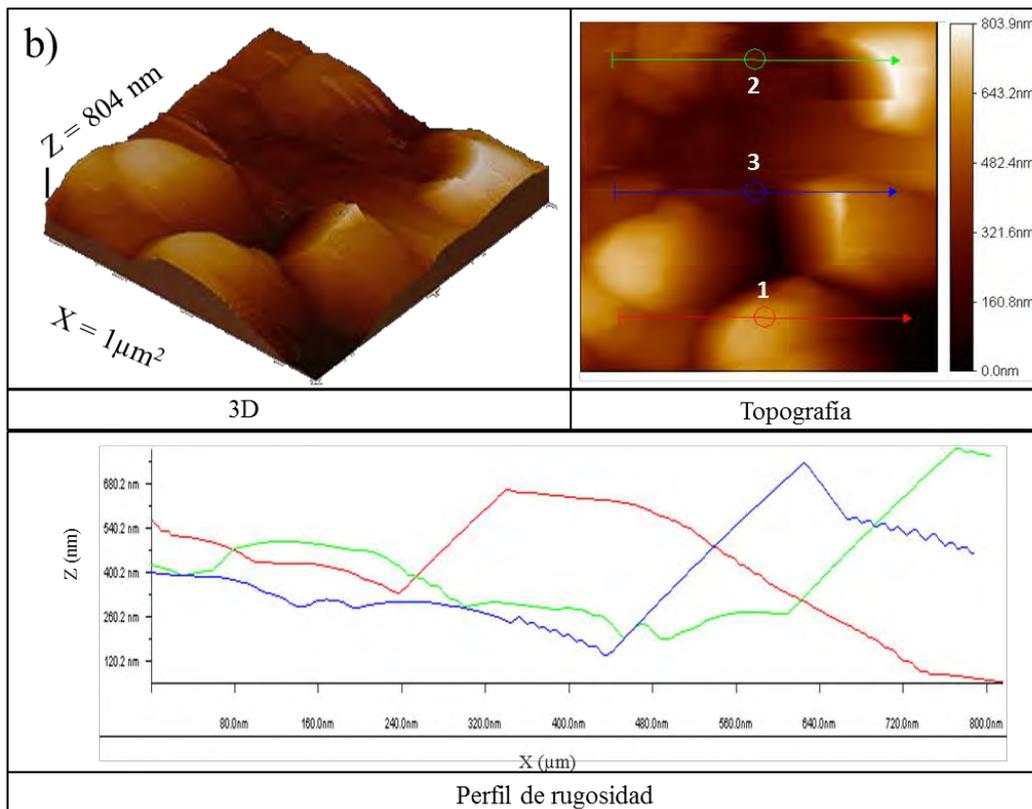
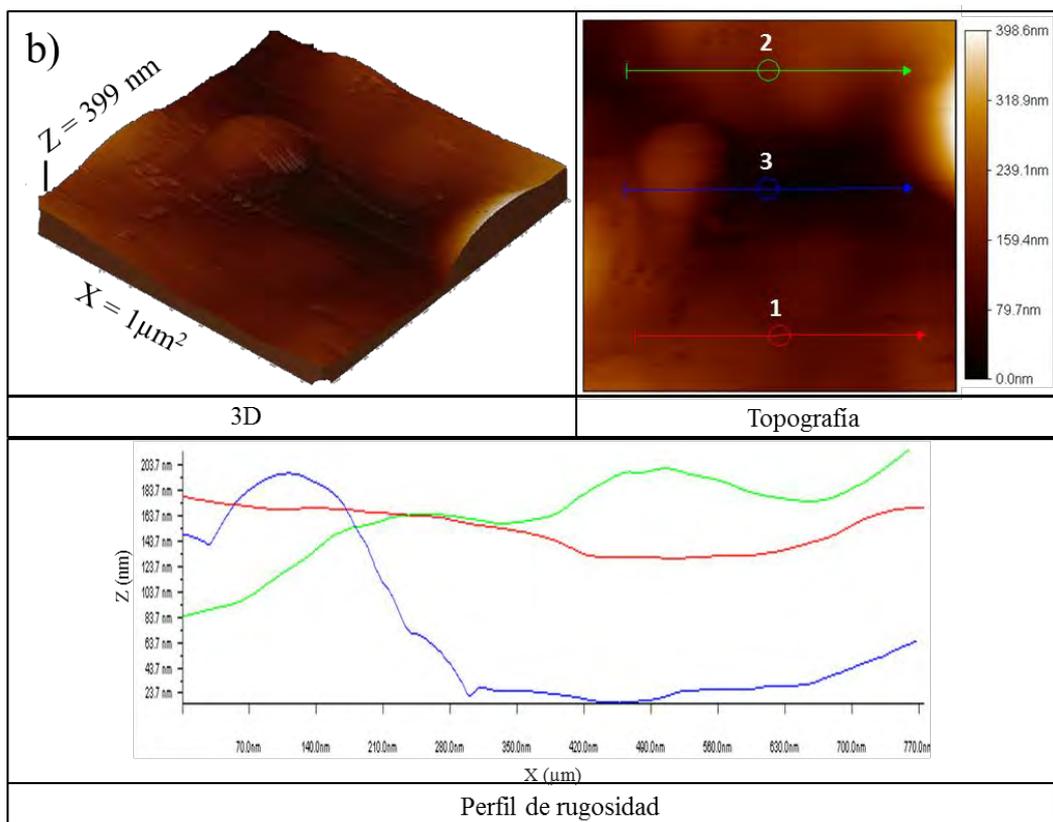
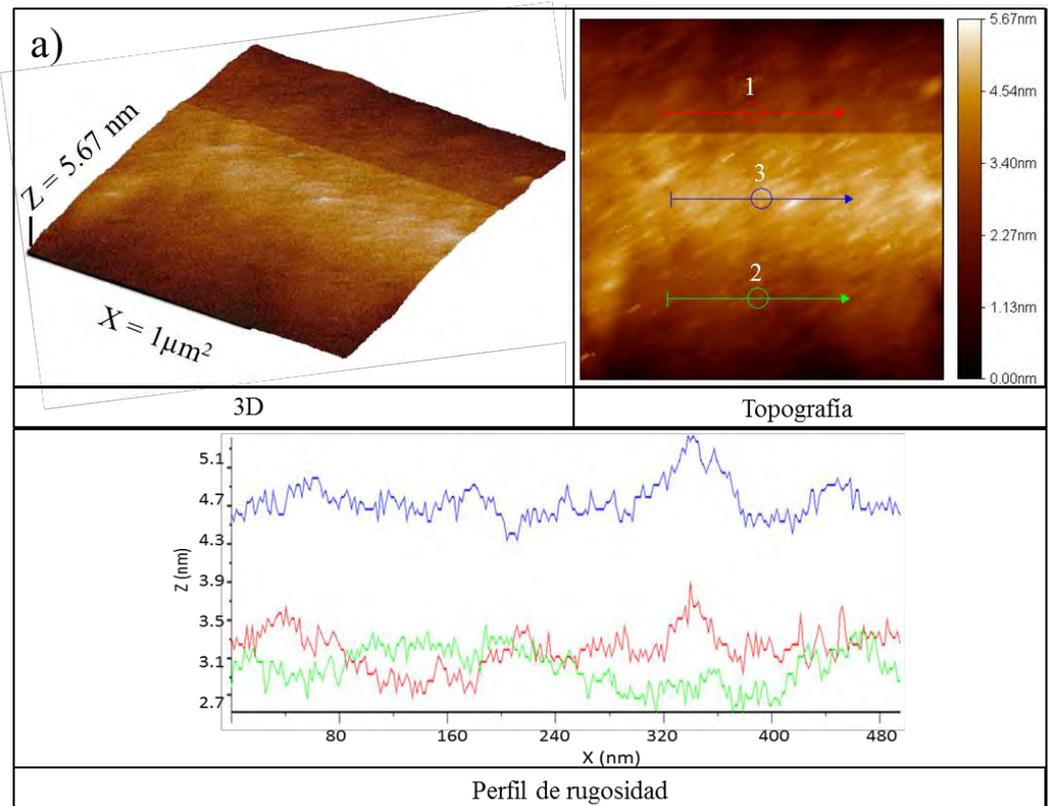


Figura 61. Topografía obtenida mediante MFA. a) Recubrimiento BG2 y b) Recubrimiento BG3.

4.13.1. Morfología superficial del sistema bicapa

La Figura 62 muestra las imágenes obtenidas del análisis de la morfología superficial mediante microscopia de fuerza atómica en modo contacto en alta resolución con un escaneo de imagen de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. La Figura 62a muestra la topografía del sustrato Ti6Al4V en 3D, observando una superficie uniforme con una rugosidad mínima, lo cual genera una textura más fina, esto es debido a que al sustrato se le realizó un desbaste y pulido mecánico hasta lograr el acabado a espejo. Se obtuvo un promedio de la rugosidad 1 nm , además se realizaron tres mediciones para analizar la rugosidad presente en tres zonas del sustrato obteniendo valores de 0.162 , 0.174 y 0.148 nm , y una altura máxima de 5.67 nm , lo cual demuestra que el sustrato por si solo es una superficie lisa quedando en desventaja para la aplicación como biomaterial ya que para un mejor anclaje óseo es necesario una superficie rugosa, ya que no existió cambios significativos en el perfil de rugosidad. La Figura 62b muestra la topografía del sistema bicapa BGZR1 en 3D, observando que la altura incremento en comparación con el sustrato a 399 nm , esto indica la presencia de un recubrimiento sobre la superficie del sustrato, sin embargo también se puede observar que aparentemente es una superficie lisa, pero presenta un cambio en el perfil de rugosidad, debido al proceso de

tratamiento térmico ya que a esta temperatura la ZrO_2 se encuentra en forma cristalina y el biovidrio en estado amorfo. En la topografía se muestran tres mediciones para analizar la rugosidad presente en tres zonas del recubrimiento obteniendo valores de 14.5 (zona 1), 24.7 (zona 2) y 54.8 nm (zona 3) y un promedio de la rugosidad 51.2 nm. La Figura 62c muestra la topografía del sistema bicapa BGZR2 en 3D, donde se observa una disminución en la altura comparado con el recubrimiento BGZR1, además de un cambio en la rugosidad y de formación de aglomerados pequeños debido al tratamiento térmico. De igual manera en la topografía se observan las tres mediciones de rugosidad con valores de 3.18, 7.80 y 6.68 nm con un promedio en la rugosidad de 15 nm. La Figura 62d muestra la topografía del sistema bicapa ZR-BG700 en 3D, observando que está formado por partículas pequeñas de forma esféricas y grandes distribuidas aisladamente, además se observa un cambio en el perfil de rugosidad aumentado la heterogeneidad, en comparación con el recubrimiento BGZR2. El promedio de la rugosidad del área escaneada fue de 26.1nm, esta rugosidad comparada con la obtenida en el recubrimiento BGZR1 es menor, esto es debido a que a esta temperatura de 700°C, se tiene además de la zirconia cristalina, la primera fase del biovidrio en fase cristalina, obteniendo así un recubrimiento bicapa más consolidado. De igual manera se realizaron tres mediciones para el análisis del perfil de rugosidad, obteniendo como valores 30, 16 y 21 nm y una altura máxima de 250 nm, lo cual demuestra que el recubrimiento ya consolidado aumento la rugosidad y con ello el área superficial específica obteniendo mayor factibilidad de anclaje óseo en sistema propuesto.



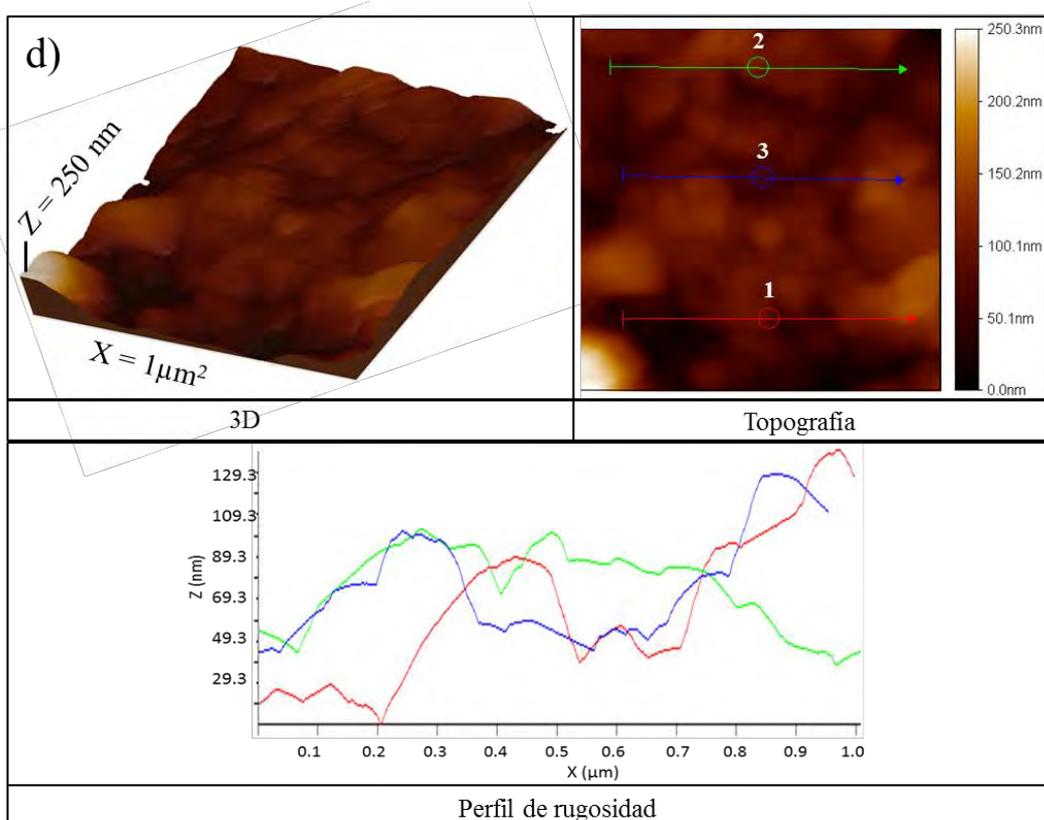
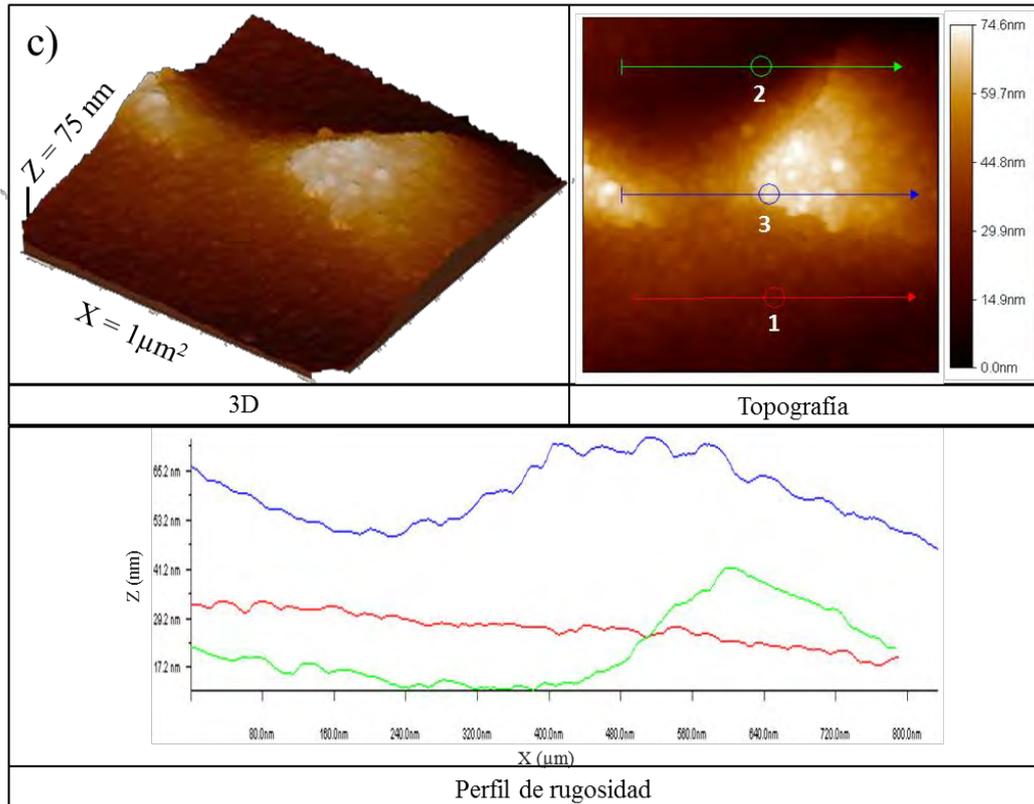


Figura 62. Topografía obtenida mediante MFA. a) Sustrato, b) Recubrimiento BGZR1, c) Recubrimiento BGZR2 y d) Recubrimiento BGZR3.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos del presente trabajo para la aleación Ti6Al4V y los sistemas ZrO₂/Ti6Al4V, 45S5/Ti6Al4V y bicapa 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V, se han llegado a las siguientes conclusiones:

El proceso de depositación electroforética empleada para obtener el recubrimiento bicapa ZrO₂/45S5/ Ti6Al4V es una técnica de bajo costo, sencilla ya que no ocupa condiciones extrema de vacío, altas temperaturas, tiempos prolongados de depósito como otras técnicas que han sido utilizadas por diversos autores. Además que se obtuvieron recubrimientos nanoestructurados de ZrO₂, biovidrio 45S5 y bicapa que fueron distribuidos de forma homogénea en toda la superficie de la aleación Ti6Al4V.

Los modelo del anclaje químico de los sistemas ZrO₂/Ti6Al4V, 45S5/Ti6Al4V y bicapa 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V fueron propuestos en este trabajo, con el fin de comprender la estabilidad de los recubrimientos debido al anclaje químico mediante puentes oxo y que asegure la viabilidad en las aplicaciones dentales.

De acuerdo con los datos de extrapolación de Tafel, comparando los recubrimientos con la mejor resistencia a la corrosión (ZR1, ZR2 y BG3) en solución Hank's y saliva artificial (37°C) el recubrimiento BGZR3 incremento aún más la resistencia a la corrosión de la aleación Ti6Al4V desnuda en saliva artificial a 37°C, presentando el valor más bajo en la i_{corr} , velocidad de corrosión, pérdida de masa y tasa de liberación de iones, comparado además también con el resto de los recubrimientos.

Por lo anterior el sistema bicapa tratado térmicamente a 700°C (BGZR3), en conjunto con el mejor comportamiento frente a la corrosión en medios fisiológicos de los recubrimientos que lo componen (ZrO₂ y biovidrio 45S5) es un buen candidato para utilizarse como biomaterial en la aplicación de mallas de soporte óseo e implantes dentales, por su homogeneidad sin presentar defectos en su estructura y por presentar la mejor resistencia a la corrosión en la solución de saliva artificial a 37°C. Además a esta temperatura que se logró la obtención del sistema bicapa BGZR3, el sustrato no presento cambios estructurales.

Referencias

- [1] E., Pedemonte, Estudio de la optimización del tratamiento quirúrgico y prostodóncico en odontología, Tesis doctoral en odontología, Barcelona (2003) 16 – 19.
- [2] <http://www.implantvision.net>.
- [3] M. Peuten, and A. Dunsche, The Implantologic Care of Circumscribed Upper Jaw Defects After Micromesh-Supported Bone Reconstruction, *Oral implantol.* 3 (2004) 1-3.
- [4] K.W., Higuchi, *Implantes oseointegrados*, Amolca, primera edición, (2002) 10-11.
- [5] C. A. García, and C. Paucar, Síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y Al_2O_3 para el desarrollo de sólidos porosos de interés biomédico, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, Facultad de Ciencias, Maestría en Ciencias, Química Medellín (2009) 1-2.
- [6] D.M., Chávez, Análisis microestructural de cinco sistemas de implantes de titanio comercialmente puro, *Av. Periodon. Implantol.* 22 (2010) 37-43.
- [7] H. L. Huang, Y. Y. Chang, M. C. Lai, C. R. Lin, C.H. Lai, and T. M. Shieh, Antibacterial TaN- Ag coating on titanium dental implant, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 1636.
- [8] J. A. Arismendi, L. P. Agudelo, J. E. Marín, A. Peláez, A. Echavarría, and C. M. Rojas, Caracterización electroquímica de cuatro biomateriales metálicos de uso odontológico, *Rev. Fac. Odont. Univ. Ant.* 17 (2006) 47.
- [9] J. L. Enciso, Densification and electrophoretic deposition (EPD) on Ti6Al4V substrate using bioglass®, *Scientia et Technica* 7 (2006) 243-248.
- [10] L. C. Córdoba, Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente, Tesis de maestría en materiales y procesos, universidad nacional de Colombia facultad de minas, Medellín (2009) 10-23.
- [11] Y. Yang, K. Serpersu, W. He, S. R. Paital, and N. B. Dahotre, Osteoblast interaction with laser cladded HA and SiO_2 -HA coatings on Ti-6Al-4V, *Mater. Sci. Eng.* 31 (2011) 1643–1644.
- [12] C. Pérez, A. Díaz-Parralejo, R. Caruso, P. Miranda, A. Pajares, and F. Guiberteau, Caracterización mecánica de recubrimientos sol-gel de zirconia, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos (2002) 621-622.

- [13] C. A. Oviedo, and L. E. Forero, Desarrollo y caracterización de un recubrimiento con cerámica bioactiva depositada mediante precipitación en solución acuosa sobre Ti6Al4V, Universidad tecnológica de Pereira, Scientia et Technica año XIII, N.o 36, septiembre (2007) 491-492.
- [14] S. Olate, G. R. De Oliveira, M. Jaimes, and J. R. Albergaria, Recuperación ósea en procedimientos de reconstrucción y colocación de implantes, Int. J. Morphol. 25 (2007) 649 – 651.
- [15] H. C. Li, D. Wang, J. Hu, and C. Chen, Crystallization, mechanical properties and in vitro bioactivity of sol–gel derived Na₂O–CaO–SiO₂–P₂O₅ glass–ceramics by partial substitution of CaF₂ for CaO, J. Sol-Gel Sci. Technol. 67 (2013) 56–65.
- [16] M. Plewinski, K. Schickle, M. Lindner, A. Kirsten, M. Weber, and H. Fischer, The effect of crystallization of bioactive bioglass 45S5 on apatite formation and degradation, Dent. Mater. 29 (2013) 1256-1264.
- [17] C.F. Gutiérrez, Nuevos materiales cerámica–niobio con aplicaciones biomédicas, doctorado en ciencias químicas, Instituto de ciencias en materiales de Madrid (2009) 5-31.
- [18] V. E. Annamalai*, S. Kavitha, and S. A. Ramji, Enhancing the Properties of Ti6Al4V as a Biomedical Material, TOMSJ 8 (2014) 1-4.
- [19] L. Chhuchar, H. Bagde, N. Lokhande, and A. Bezalwar, A New Horizon for Better Dental Implants-A Nanotechnological Approach, JMSCR 2 (2014) 654-658.
- [20] J. M. Recio, Obtención y caracterización de titanio poroso para implantes dentales, Tesis de ingeniería, ingeniería mecánica y de los materiales, Sevilla, Junio (2009) 5-8.
- [21] J. B. Park, and Y. K. Kim, Metallic Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press LLC (2000) 37.1-37.4.
- [22] J.G. Webster, Encyclopedia of medical devices and Instrumentation, Segunda Edición. Vol. 1, Wisconsin–Madison, A John Wiley & Sons, Inc. (2006) 104-108.
- [23] W.G. Billote, Ceramic Biomaterials, The Biomédical Engineering Handbook: Second Edition. Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press LLC (2000) 38.1-38.5.
- [24] H. Bang, G. Khang, and J. Ho, Polymeric Biomaterials, The Biomedical Engineering Handbook: Second Edition. Ed. Joseph D. Bronzino Boca Raton: CRC Press LLC (2000) 39.1-39.2.
- [25] Research and Development Engineering Department DePuy Orthopaedics Inc., Assessment of Materials for Fracture Fixation, USA (2006) 3-4.

- [26] E., Strandberg, Caracterización de aleaciones de titanio con bajo módulo elástico y memoria de forma para aplicaciones biomédicas, Tesis de maestría, Universidad Politécnica Catalunya, Departamento de ciencia en los materiales e ingeniería en metalurgia, Madrid, Febrero (2006) 22-24.
- [27] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=metals_crystal_structure.
- [28] J. L. Enciso, Comportamiento del recubrimiento bioglass (45S5®) sobre el titanio (Ti6Al4V), con y sin tratamiento de anodización, Revista: Cuadernos de investigación, Universidad de Ibagué 12 (2007) 21-26.
- [29] J.A. Picas, Caracterización y optimización de la aleación Ti-O, 2Pd para aplicaciones clínicas, Tesis doctoral en ciencias especialidad química, Universidad Politécnica Catalunya, Departamento de ciencia en los materiales e ingeniería en metalurgia, Madrid, Mayo (2000) 3-11.
- [30] R. Castillo, Ajuste de estructuras coladas para prótesis fija sobre pilares prefabricados de implantes dentales, Tesis doctoral, facultad de odontología, Departamento de Estomatología I, Madrid (2004) 26-33.
- [31] Titanium applications in dentistry, J. Ame. Den. 134 (2003) 347. doi:10.14219/jada.archive.2003.0165.
- [32] D. C. Estévez, E. G. Farfán, L. E. Forero, and F. Rincón, Caracterización de una aleación Ti-Nb-Zr para la fabricación de implantes dentales, Sci.Tec. 36 (2007) 157-161.
- [33] E. Cáceres, Alteraciones mucosas y de los maxilares: respuesta tras la aplicación de la terapéutica láser en el tratamiento con implantes, Tesis doctoral, Facultad de odontología, Departamento de Medicina y Cirugía Bucofacial, Madrid (2004) 13-27.
- [34] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Academic Press 3 (1996) 37-50.
- [35] C. E. B. Marino, S. R. Biaggio, R. C. Rocha, and N. Bocchi, Voltammetric stability of anodic films on the Ti6Al4V alloy in chloride medium, Electrochimica Acta 51 (2006) 6580-6583.
- [36] L. Guéhenec, A. Souidan, P. Layrolle, and Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration, Den. Mater. 23 (2007) 844-854.
- [37] S. Bauer, P. Schmuki, K. Von der Mark, and J. Park, Engineering biocompatible implant surfaces Part I: Materials and surfaces, Prog. Mater. Sci. 58 (2013) 270-274.

- [38] S. R. Paital, and N. B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *Mater. Sci. Eng. R* 66 (2009) 7-13.
- [39] C. Alagic, Z. Cvijovic, S. Mitrovic, V. Panic, and M. Rakin, Wear and corrosion behaviour of Ti-13Nb-13Zr and Ti-6Al-4V alloys in simulated physiological solution, *Corrosion Science* 53 (2011) 796-808.
- [40] E. King, B. J. Fernández, J. J. de Damborenea, and J. Ruiz, Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación TÍ6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste, *Revista de Metalurgia, Madrid* (2000) 403-404.
- [41] ASM Handbook, Alloys phase diagrams 3 (1992) 436.
- [42] S. I. Ortega, J. A. Royon, and O. Baudino, Análisis estructural y mecánico de implantes dentales, Facultad de ingeniería, Universidad nacional de San Juan (2000) 1-3.
- [43] <http://www.clinicacervera.net/Implantes.html>.
- [44] E. Gutiérrez, R. Gutiérrez, and R. Burgos, Diseño de nuevo sistema de implantes dentales funcionales, Congreso Internacional de Ingeniería Gráfica Santander, España, junio 14 (2002) 1.
- [45] M. Gaona, Recubrimientos biocompatibles obtenidos por Proyección Térmica y estudio in vitro de la función, Tesis doctoral en ciencias químicas, Universidad de Barcelona, Junio, (2007) 18-25.
- [46] M. P. Ginebra, Desarrollo y caracterización de un cemento óseo basado en fosfato tricálcico- α para aplicaciones quirúrgicas, Universidad politécnica de Catalunya, diciembre (1996) 2-13.
- [47] M. Mendez, Desarrollo de la porosidad en hidroxiapatita y en recubrimientos cerámicos para uso ortopédico, Tesis doctoral en tecnología avanzada, Instituto politécnico nacional, México (2006) 36–39.
- [48] S. Socransky, and A. D. Haffajee, Biofilms dentales: objetivos terapéuticos difíciles, *Periodontology 2000 (Ed Esp)* 3 (2003) 12-13.
- [49] U. Garitaonandia, and J. L. Alcaraz, Análisis mediante simulación numérica de implantes dentales con Microrrosca, *Asociación Española de ingeniería mecánica* 18 (2010) 1-3.

- [50] A. G. Rodríguez, Estudio de la interacción de bacterias implicadas en la formación de placa dento-bacterina con superficies de titanio comercialmente puro in vitro y su asociación con la peri-implantitis, Tesis Doctoral, Universidad politécnica de Catalunya, Barcelona (2009) 21-22, 32-34.
- [51] <http://www.clinicapardinas.com/que-son-implantes-dentales.html>.
- [52] A. M. Acosta, A. Hernández, A. Giraldo, and A. Duque, Vulnerabilidad de los implantes dentales y ortopédicos, Revista CES Odontológica 23 (2010) 91-95.
- [53] C. Arana, Melatonina estrés oxidativo y osteointegración en la cavidad oral, Tesis doctoral, Facultad de odontología, Granada (2006) 24-29, 39.
- [54] J. A. Arismendi, A. M. Ospina, and L. P. Agudelo, Osteointegracion una cascada de eventos, Revista Facultad de Odontología Universidad de Antiocha 12 (2000) 27-31.
- [55] K. Mediaswanti^{1*}, C. Wen¹, E. P. Ivanova, C. Berndt¹, F. Malherbe, V. T. Hong Pham, and J. Wang, A Review on Bioactive Porous Metallic Biomaterials, J. Biomim. Biomater. Tissue Eng. 18 (2013) 1-4.
- [56] S. L. Assis, S. Wolyneć, and I. Costa, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques Electrochimica Acta 51 (2006) 1815-1819.
- [57] S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, K. Asami, and Y. Oda, Corrosion mechanism of Ti-Cr alloys in solution containing fluoride, Dental materials 25 (2009) 467-472.
- [58] C. E. B. Marino, E. M. Oliveira, R. C. Rocha, and S. R. Biaggio, On the stability of Thin-anodic-oxide Films of Titanium in Acid Phosphoric Media, Corrosion Science 43 (2001) 1465-1476.
- [59] H. Ohmori, K. Katahira, J. Nagata, M. Mizutan, and J. Komotor, Improvement of Corrosion Resistance in Metallic Biomaterials using a New Electrical Grinding Technique Annals of the CIRP 51 (2002) 491-494.
- [60] A. Gutierrez, C. Munuera, M. F. Lopez, J. A. Jimenez, C. Morant, T. Matzelle, N. Kruse, and C. Ocal, Surface microstructure of the oxide protective layers grown on vanadium-free Ti alloys for use in biomedical applications, Surface Science 600 (2006) 3780-3784.
- [61] N. A. Mobarak, A. Swayih, and F. A. Rashoud, Corrosion Behavior of Ti-6Al-7Nb Alloys in Biological Solution for Dentistry Applications International Journal Electrochemical Science 6 (2011) 2031-2042.

- [62] N. T. Oliveira, E. A. Ferreira, L. T. Duarte, S. R. Biaggio, R. C. Filho, and N. Bocchi, Corrosion resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2068-2075.
- [63] W. C. Liu, D. Wu, A. D. Li, H. Q. Ling, Y. F. Tang, and N. B. Ming, Annealing and doping effects on structure and optical properties of sol-gel derived ZrO₂ thin films, *Applied Surface Science* 191 (2002) 181-187.
- [64] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, and A. Rajamanickam, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention-A Review, *Recent Patents on Corrosion Science* 2 (2010) 40-54.
- [65] A. Peláez, A. Pareja, C.P. García, M.E. Márquez, A. Toro, R. Castañeda, and P. Abad, Genotoxicity Effects of Ceramic Coatings Applied on Metallic Substrates using Single Cell Gel Electrophoresis Assay In Vitro, *Key Engineering Materials* 284 (2005) 593-596.
- [66] J. Serrano, J. Fuente, M. A. Álvarez, M. García, C. Hernández, A. Arellano, and J. L. Suárez, Caracterización y respuesta biológica de nanoceramicas de óxido de circonio sinterizado por el método de rocío pirolítico ultrasónico, *Superficies y Vacío* 23 (2010) 27-30.
- [67] I. Gurappa, Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316L stainless steel for biomedical applications *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 70-78.
- [68] F. Samiee, K. Raeissi, and M. A. Golozar, The effect of heat treatment temperature on the structure and barrier performance of a zirconia coating electrodeposited by pulse current, *Corrosion Science* 53 (2011) 1969-1975.
- [69] M. A. Dominguez, A. Garcia, A. M. Torres, C. Yañez, and F. de J. Carrillo, Electrochemical behaviour of ceramic yttria stabilized zirconia on carbon steel synthesized via sol-gel process, *Journal of alloys and compounds* 483 (2009) 437-441.
- [70] M. Hisbergues, S. Vendeville, and P. Vendeville, Review Zirconia: Established Facts and Perspectives for a Biomaterial in Dental Implantology, *J. Biomed. Mater. Res. B: Applied Biomaterials* 88 (2008) 519-523.
- [71] J. C. Matías, Preparación y caracterización de recubrimientos bioactivos sobre la superaleación MA-956, Centro de biomateriales, Universidad de la Habana, Junio (2005) 6-14.
- [72] A. Cruz, Ensayos mecánicos sobre circona dental esmaltada, Tesis de maestría, Universidad Politécnica Catalunya, Departamento de ciencia en los materiales e ingeniería en metalurgia, Madrid, Junio (2010) 9-14.

- [73] R. M. Jiménez, Estudio y simulación por elementos finitos del comportamiento de discos cerámicos, Escuela técnica superior de ingeniería aeronáutica de Terrassa, Universidad politécnica de Catalunya, Madrid (2010) 30-35.
- [74] E. Setare, K. Raeissi, M.A. Golozar, and M.H. Fathi, The structure and corrosion barrier performance of nanocrystalline zirconia electrodeposited coating, *Corrosion Science* 51 (2009) 1802-1808.
- [75] I. Espitia, H. Orozco, R. Torres, M. E. Contreras, P. Bartolo, and L. Martinez, Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behavior in corrosion resistance assessment, *Mater. Lett.* 58 (2003) 191-195.
- [76] S. K. Tiwari, J. Adhikary, T. B. Singh, and R. Singh, Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4502-4508.
- [77] X. Pang, I. Zhitomirsky, and M. Niewczas, Cathodic electrolytic deposition of zirconia films, *Surface & Coatings Technology* 195 (2005) 138-146.
- [78] J. Malzbender, and R. W. Steinbrech, Determination of the stress-dependent stiffness of plasma-sprayed thermal barrier coatings using depth sensitive indentation, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1975-1978.
- [79] R. K. Chintapalli, E. Jimenez-Pique, F.G. Marro, H. Yan, M. Reece, and M. Anglada, Spherical instrumented indentation of porous nanocrystalline zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2001) 123-125.
- [80] C. Y. Tang, C. P. Tsui, D. J. Janackovic, and P. S. Uskokovic, Nanomechanical properties evaluation of bioactive glass coatings on titanium alloy substrate, *J. Opt. Adv. Mater.* 8 (2006) 1194 - 1199.
- [81] A. G. Evans, D.R. Mumm, J. W. Hutchinson, G. H. Meier, and F. S. Pettit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 505.
- [82] B. C. Muddugangadhar, G.S. Amarnath, S. Tripathi, S. Dikshit, and D. M.S., Biomaterials for dental implants, *IJOICR* 2 (2011) 13-19.
- [83] S. K. Yen, S.H. Chiou, S.J. Wu, C.C. Chang, S.P. Lin, and C.M. Lin, Characterization of electrolytic HA/ZrO₂ double layers coatings on Ti-6Al-4V implant alloy, *Mater. Sci. Eng. C* 26 (2006) 65-77.

- [84] K. P. Ananth, S. Suganya, D. Mangalaraj, J.M.F. Ferreira, and A.Balamurugan, Electrophoretic bilayer deposition of zirconia and reinforced bioglass system on Ti6Al4V for implant applications: An in vitro investigation, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 4160–4166.
- [85] X. Wang, and P. Xiao, Residual stresses and constrained sintering of YSZ/Al₂O₃ composite coatings, *Acta Mater.* 52 (2004) 2591–2603.
- [86] K. A. Khor, Y. W. Gu, D. Pan, and P. Cheang, Microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed HA/YSZ/Ti–6Al–4V composite coatings, *Biomaterials* 25 (2004) 4009-4017.
- [87] B. Jacinto, Síntesis y caracterización de espumas bioglass® Tesis de maestría en ciencias en metalurgia y ciencias de los materiales, Universidad michoacana de san Nicolás de hidalgo, Morelia, Agosto (2011) 9-19.
- [88] M. Kutz, *Biomedical engineering and design handbook*, Second edition 1 (1998) 357-365.
- [89] A. Balamurugan, G. Balossier, J. Michel, and J.M.F. Ferreira, Electrochemical and structural evaluation of functionally graded bioglass-apatite composites electrophoretically deposited onto Ti6Al4V alloy, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 1192–1198.
- [90] M. Marín, L. S. Hipólito, C. Belarra, M. Gómez, and J. M. Martínez, Injertos sustitutos no óseos. Aportaciones del ácido poliláctico y poliglicólico, *Avances en periodoncia implantologica*, Universidad complutense de Madrid 21 (2009) 45-52.
- [91] A. I. Martín, Bioactividad y biocompatibilidad de materiales sol-gel con contenido constante en CaO, Tesis doctoral, Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica, Universidad complutense de Madrid (2004) 5-17.
- [92] M. G. Cerruti, Characterization of bioactive glasses. Effect of the immersion in solutions that simulate body fluids, Tesis doctoral en ciencias quimicas, Departamento de quimica, Universidad de Turin (2004) 3.
- [93] I. Farooq, Z. Imran, U. Farooq, A. Leghari, and H. Ali, Bioactive Glass: A Material for the Future, *World J. Dent.* 3 (2012) 199-201.
- [94] O. Bretcanu, X. Chatzistavrou, K. Paraskevopoulos, R. Conradt, I. Thompson, and Aldo R. Boccaccini, Sintering and crystallisation of 45S5 Bioglass powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3299–3306.
- [95] Q. Chen, and G. Thouas, Fabrication and characterization of sol–gel derived 45S5 Bioglass_–ceramic scaffolds, *Acta Biomater.* 7 (2011) 3616-3617.

- [96] L. L. Hench, The story of Bioglass, *J. Mater. Sci: Mater Med* 17 (2006) 967–978.
- [97] H. Sheng, J. Chang, L. Mingqiu, and N. Congqin, Study on antibacterial effect of 45S5 Bioglass, *J. Mater. Med.: Mater. Med.* 20 (2009) 281-283.
- [98] M. S. Bahniuk, H. Pirayesh, H. D. Singh, J. A. Nychka, and L. D. Unsworth, Bioactive Glass 45S5 Powders: Effect of Synthesis Route and Resultant Surface Chemistry and Crystallinity on Protein Adsorption from Human Plasma, *Biointerphases* 7 (2012) 1-3.
- [99] T. Kokubo, and H. Takadama, How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity, *Biomaterials* 27 (2006) 2907-2909.
- [100] A. S. Bakry, Y. Tamura, M. Otsuki, S. Kasugai, K. Ohya, and J. Tagami, Cytotoxicity of 45S5 bioglass paste used for dentine hypersensitivity treatment, *J. Dent.* 39 (2011) 599-603.
- [101] A. S. Bakry, H. Y. Marghalani , O. A. Amin, and J. Tagami, The effect of a bioglass paste on enamel exposed to erosive challenge, *J. Dent.* 42 (2014) 1458–1463.
- [102] A.S. Bakry, H. Takahashi, M. Otsuki, and J. Tagami, The durability of phosphoric acid promoted bioglass–dentin interaction layer, *Dent. Mater.* 29 (2013) 357–364.
- [103] A. S. Bakry, H. Takahashi, M. Otsuki, and J. Tagami, Evaluation of new treatment for incipient enameldemineralization using 45S5 bioglass, *Dent. Mater.* 30 (2014) 314–320.
- [104] L. Lefebvre, L. Gremillard, J. Chevalier, R. Zenati, and D. Bernache-Assolant, Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass, *Acta. Biomater.* 4 (2008) 1894–1903.
- [105] A. Balamurugan, G. Sockalingum, J. Michel, J. Fauré, V. Banchet c, L. Wortham, S. Bouthors, D. Laurent-Maquin, and G. Balossier, Synthesis and characterisation of sol gel derived bioactive glass for biomedical applications, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3752-3754.
- [106] L. Ding, Y. Fuqian, and J. Nychka, Indentation-induced residual stresses in 45S5 bioglass and the stress effect on the material dissolution, *Eng. Fract. Mech.* 75 (2008) 4898–4900.
- [107] B. Ferrari, and R. Moreno, EPD kinetics: A review, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1069-1078.
- [108] C. E. Wen, W. Xu, W.Y. Hu, and P.D. Hodgson, Hydroxyapatite/titania sol–gel coatings on titanium–zirconium alloy for biomedical applications, *Acta Biomaterialia* 3 (2007) 403-410.

- [109] R. D. Corpuz, L. M. Z. De Juan, H. D. Mendoza, and M. U. Ordillas, Electrophoretic Deposition of Silica on Stainless Steel, *International Journal of Scientific & Engineering Research* 3 (2012) 1-3.
- [110] X. Liu, A. Huang, C. Ding, and P. K. Chu, Bioactivity and cytocompatibility of zirconia (ZrO_2) films fabricated by cathodic arc deposition, *Biomaterials* 27 (2006) 3904-3911.
- [111] M. Y. Castro, Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel, Tesis doctoral en ciencias químicas, Universidad Autónoma de Madrid, Enero (2003) 22-24, 61-70.
- [112] O. Castaño, Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de $YBa_2Cu_3O_{7.5}$ obtenidas por M.O.D., Tesis doctoral en ciencias químicas, Universidad autónoma de Barcelona, Abril (2004) 10-11.
- [113] F. Pishbin, A. Simchi, M.P. Ryan, and A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass® composite coatings for orthopaedic applications, *Surf. Coat. Tech.* 205 (2011) 5260-5262.
- [114] O. Van Der Biest, S. Put, G. Anne, and J. Vleugels, Electrophoretic deposition for coatings and free standing objects, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 779– 785.
- [115] R. Jenkins, and R. Snider, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, A Wiley-Interscience Publications, John Wiley & Sons, Inc. USA (1996) 1-3.
- [116] J. I. Goldstein, *Scanning Electron microscopy and X- Ray Microanalysis*, a Text for biologists, Materials Scientist and Geologist. Plenum Press. U. S. A. , (1992)
- [117] <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/tem.htm>.
- [118] SPM, Techniques, Veeco Micra Ingeniería, Agosto de 2005,
- [119] Donald R. Askeland, and Pradeep P. Phulé, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, cuarta edición, Thomson, (1991) 946.
- [120] E. V. López, Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso, *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 34 (2010) 241-247.
- [121] M. H. Staia, L. Braganti, M. Suárez, M. R. Cruz, and B. Campillos, Caracterización Electroquímica Localizada de Recubrimientos Duros, *Rev. Fac. Ing. de U.C.V* 18 (2003) 83-89
- [122] F. J. Rodríguez, Técnicas electroquímicas de corriente directa para la medición de la velocidad de corrosión, Depto. Ing. Metalúrgica, Facultad Química, UNAM, México D.F. (2000) 1-3.

- [123] M. Stern, and A. L. Geary, Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 56-63.
- [124] J. L. Vazquez Gutierrez, Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo, Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias, Universidad Politecnica de Valencia, España (1997) 1-9.
- [125] A. M. Korsunsky, M.R. McGurk, S.J. Bull, T.F. Page, On the hardness of coated systems, *Surf. Coat. Technol.* 99 (1998) 171-183.
- [126] W. C. Oliver, and G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 4-6.
- [127] Nanoindentation Book. Anthony C. Fisher-Cripps. Mechanical Engineers Series. Editorial. Springer. 2º Edition., 215-217.
- [128] M. Metikos, A. Kwokal and J. Piljac, The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials* 24 (2003) 3765-3775.
- [129] Product information SIGMA-ALDRICH (<http://www.cuneyttas.com/HBSS-recipe-9269.pdf>).
- [130] ASTM Standard G5, 2004., “Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements” West Conshohocken, PA, 2004. DOI: 10.1520/G0005-94R04.
- [131] ASTM-G102-89, 1999, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements 1999 1-7.
- [132] C. Piconi, and G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20 (1999) 1-25.
- [133] C. Berbecarua, H. Alexandru, G. Stan, D. Marcov, I. Pasuk, and A. Ianculescu, First stages of bioactivity of glass-ceramics thin films prepared by magnetron sputtering technique, *Mater. Sci. Eng. B* 169 (2010) 101–105.
- [134] D. Krause, B. Thomas, C. Leinenbach, D. Eifler, E. Minay, and A. Boccaccini, The electrophoretic deposition of Bioglass particles on stainless steel and Nitinol substrates *Surf. Coat. Tech.* 200 (2006) 4835 – 4845.
- [135] L. Wen-Chao, W. Di, L. Ai-Dong, L. Qing, T. Yue-Feng, and M. Nai-Ben, *Applied Surface Science* 191 (2002) 181.

- [136] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn, and T. Okabe, Electrochemical characterization of cast titanium alloys, *Biomaterials* 24 (2003) 213-218.
- [137] A. Demczuk, B. Swieczko, and A. Ossowska, Corrosion resistance examinations of Ti6Al4V alloy with the use of potentiodynamic method in ringer's and artificial saliva solutions, *Advances in Materials Science* 11 (2011) 35-42.
- [138] S. Fagerlund, and L. Hupa, Crystallization of 45S5 during isothermal heat treatment, *Ceram. Mater.* 62 (2010) 349-354.
- [139] C. Berbecaru, H. Alexandru, G. Stan, D. Marcov, I. Pasuk, and A. Ianculescu, First stages of bioactivity of glass-ceramics thin films prepared by magnetron sputtering technique, *Mater. Sci. Eng. B* 169 (2010) 101–105.
- [140] O. Peitl, E. Dutra, and L. Rench, Highly bioactive $P_2O_5-Na_2O-CaO-SiO_2$ glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids.* 292 (2001) 115-117.
- [141] Q. Z. Chen, I. D. Thompson, and A. R. Boccaccini, 45S5 Bioglass-derived glass-ceramic scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials* 27 (2006) 2414-2425.
- [142] D. R. Bloyer, J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, J. M. Mcnaney, R. M. Cannon, and A. P. Tomsia, Fabrication and characterization of a bioactive glass coating on titanium implant alloys, *Acta mater.* 47 (1999) 4221-4224.
- [143] J. M. Gomez-Vega, E. Saiz, and A. P. Tomsia, Glass-based coatings for titanium implant alloys, John Wiley & Sons, Inc. (1999) 549-559.
- [144] J.M. Gomez-Vega, E. Saiz, A.P. Tomsia, G.W. Marshall, S.J. Marshall, Bioactive glass coatings with hydroxyapatite and Bioglass particles on Ti-based implants. 1. Processing, *Biomaterials* 21 (2000) 105-111.
- [145] J. Fauré, R. Drevet, S. Potiron, D. Margareta Gordin, H. Oudadesse, and T. Gloriant, Electrophoretic Deposition of Bioactive Glass Coatings on Ti12Mo5Ta Alloy, *Key Eng. Mater.* 507 (2012) 135-140.
- [146] S. M. Attia, J. Wang, W.U. Guangming, J. Shen, and M.A. Jianhua, Review on sol-gel derived coatings: Process, techniques and optical applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 18 (2002) 211-213.
- [147] S. Kaur, N. Bala, and C. Khosla, Preparation and Deposition of Hydroxyapatite on Biomaterials by Sol-Gel Technique-A Review *Chitkara Chem. Rev.* 1 (2013) 59-67.
- [148] C. Jeffrey Brinker, and George W. Scherrer, Sol-Gel science the physics and chemistry of sol-gel processing, academic press (1990) 21-53.

- [149] C. Gommaes, S. Blacher, B. Goderis, R. Pirard, B. Heinrichs, C. Alie, and J. P. Pirard, In Situ SAXS Analysis of Silica Gel Formation with an Additive, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 8983-8985.
- [150] A. Tilocca, and A. N. Cormack, Surface Signatures of Bioactivity: MD Simulations of 45S and 65S Silicate Glasses, *Langmuir* 26 (2010) 545–551.
- [151] H. Aguilar, J. Serra, P. González, and B. León, Structural study of sol–gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies, *J. Non-Cryst. Solids*. 355 (2009) 475–480.
- [152] A. Tilocca, Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations, *Proc. R. Soc. A* 465 (2009) 1003–1027.
- [153] N. Terumi, G. A. Santana, and A. Robin, Electrochemical Behavior of Three CP Titanium Dental Implants in Artificial Saliva, *Materials Research* 12 (2009) 363-366.
- [154] V. A. Alves, R.Q. Reis, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T.F. Goncalves, M.A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, and L.A. da Silva, In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C, *Corrosion Science* 51 (2009) 2473-2484.
- [155] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion 2nd ed., Upper Saddle River, Nj: Prentice-Hall (1996) 161-165.
- [156] A. Krzakala, K. Sluz, G. Dercz, A. Maciej, A. Kazek, J. Szade, A. Winiarski, M. Dudek, J. Michalska, G. Tylko, A. Osyczka, and W. Simka, Characterisation of bioactive films on Ti–6Al–4V alloy, *Electrochim. Acta*. 104 (2013) 425-438.
- [157] M. V. Popa, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, and S. I. Drob, Corrosion Resistance Improvement of titanium base alloys, *Quim. Nova* 33 (2010) 1892-1896.
- [158] H. Hsiung, and T. Hsin, Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti–6Al–4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin, *Dental Materials* 21 (2005) 749-755.
- [159] S. Sakka, Preparation and Properties of Sol-Gel Coating Films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994) 451-455.
- [160] S. Camero, I. Talavera, G. González, R. Réquíz, and A. Rosales, Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial, *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.* 23 (2008) 27-34.
- [161] E. Vasilescu, P. Drob, D. Raducanu, I. Cinca, D. Mareci, J. Calderon, M. Popa, C. Vasilescu, and J. Mirza, Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corrosion Science* 51 (2009) 2885-2896.

- [162] V. A. R. Barao, M. T. Mathew, W. G. Assuncao, J. C. C. Yuan, M. A. Wimmer, and C. Sukotjo, Stability of cp-Ti and Ti-6Al-4V alloy for dental implants as a function of saliva pH—an electrochemical study, *Clinical Oral Implants Research* 23 (2012) 1055-1062.
- [163] A.W.E. Hodgson, Y. Mueller, D. Forster, and S. Virtanen, Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions, *Acta Electroquimica* 47 (2002) 1913-1923.
- [164] R. J. Solar, S. R. Pollack, and E. Korostoff, In Vitro Corrosion Testing of Titanium Surgical Implant Alloys: An Approach to Understanding Titanium Release from Implants, *Journal of Biomedical Materials Research* 13 (2004) 217-221.
- [165] M. E. Orazem, and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2008) 155-162.
- [166] M. V. Diamanti, M. Sebastiani, V. Mangione, B. Curto, M. P. Pedeferrri, E. Bemporad, A. Cigada, F. Carassiti, Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances, *Surf. Coat. Technol.* 227 (2013) 19-27.
- [167] Y. Gaillard, E. Jimenez-Pique, F. Soldera, F. Mucklich, and M. Anglada, Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by Nanoindentation, *Acta Mater.* 56 (2008) 4206–4209.
- [168] Z. de Armas, F. G. Marro, E. Jiménez-Piqué, and M. Anglada, Estudio por nanoindentación de 3Y-TZP envejecida por degradación Hidrotérmica, *XIIPMS* (2010) 12-15.
- [169] X. J. Lu, X. Wang, and P. Xiao, Nanoindentation and residual stress measurements of yttria-stablized zirconia composite coatings produced by electrophoretic deposition, *Thin Solid Films* 494 (2006) 223 – 224.
- [170] *Nanoindentation Book*. Anthony C. Fisher-Cripps. Mechanical Engineers Series. Editorial. Springer. 2º Edition. , 215-217.

Propuestas de trabajos Futuros

Realizar un análisis electroquímico mediante las técnicas de resistencia a la polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica a los recubrimientos de biovidrio 45S5 y el sistema bicapa.

Realizar la caracterización de las propiedades mecánicas de los recubrimientos de biovidrio 45S5 y el sistema bicapa.

Evaluar la bioactividad en cultivos celulares a los sistemas propuestos en el presente trabajo.