



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRIA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Desarrollo del recubrimiento bicapa nanoestructurado de biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V para
implantes dentales mediante deposición electroforética

Tesis que para obtener el Grado de Maestro en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

L.C.F.M. LUIS FERNANDO CERVANTES BARRIGA

Director de Proyecto:

Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García

Co-asesor:

Joaquín De La Torre Medina

Investigador Titular, IIM Unidad Morelia - UNAM

Morelia, Michoacán, México, mayo 2023.



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIMM-ST-007-2023

DRA. MA. EUGENIA CONTRERAS GARCIA	(PRESIDENTE)
DR. JOAQUIN DE LA TORRE MEDINA	(CO-ASESOR)
DRA. ENA ATHENEA AGUILAR REYES	(VOCAL)
DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO	(VOCAL)
DRA. TZARARA LOPEZ LUKE	(VOCAL)
DR. ARIOSTO MEDINA FLORES	(SUPLENTE)

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado del **Ing. LUIS FERNANDO CERVANTES BARRIGA**, quien está inscrito en el programa de Maestría en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en **TRES SEMANAS** para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación del estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONACYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

Morelia Mich. a 17 de FEBRERO de 2023

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde
Sub-Director Técnico

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Edificio "U" Ciudad Universitaria
Morelia Mich. C.P. 58060
México.*

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento del proyecto de tesis como parte de proyecto de investigación de ciencia básica con el fondo del Proyecto de investigación No. A1-S-36506 y por la beca otorgada con número 000185. A la coordinación de investigación científica de la UMSNH por el financiamiento.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la UMSNH por darme la oportunidad de formarme en la ciencia de los materiales, por el acceso a los laboratorios y equipo.

Al instituto de ciencia de materiales de la UNAM campus Morelia, por darme la oportunidad de colaborar y las herramientas para desarrollar una parte del proyecto de investigación.

A la Dra. María Eugenia de la Salud Contreras García por su asesoría, por su amistad y apoyo constante, por su paciencia y dedicación en mi formación y crecimiento académico.

Al Dr. Joaquín de la Torre Medina por su asesoría, por su amistad, apoyo constante dentro del laboratorio y todo lo aprendido, por su paciencia y dedicación dentro de mi formación académica.

A mi comité tutorial. A la Dra. Ena Athenea Aguilar Reyes, Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, Dra Tzarara López Luke y el Dr. Ariosto Medina Flores por su apoyo, paciencia y guía durante la formación en estos años. Muchas gracias por sus enseñanzas y el conocimiento académico transmitido.

A los técnicos de laboratorio y doctores investigadores que me apoyaron en el proyecto, Victoria Luke Valdivia por las pruebas de DRX, José Antonio Rodríguez Torres por las pruebas de SEM y Héctor por asesorarme en los equipos en el laboratorio de cerámicos. Los doctores Arnoldo Bedolla Jacuind e Ignacio Mejía Granados por los consejos y apoyo en el proyecto de investigación.

A mis amigos de la toda la vida, que siempre han estado apoyándome, en especial a aquellos amigos que estuvieron y dejaron de estar en estos años de formación. A los amigos que encontré durante el camino transcurrido, con los cuales compartimos el mismo amor por la ciencia.

A mi familia, mis hermanos y padres por apoyarme y por su paciencia, a mi abuelita la cual siempre creyó en mí.

ÍNDICE

Oficio de asignación de sinodales	¡Error! Marcador no definido.
Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos.....	iii
Resumen	xii
Abstract.....	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Justificación.....	1
1.2. Objetivos	2
1.1.1. <i>Objetivo general:</i>	2
1.1.2. <i>Objetivos específicos:</i>	2
1.3. Hipótesis.....	2
Capítulo 2. Revisión bibliográfica.....	4
2.1 Biomateriales.....	4
2.1.1. <i>Biocompatibilidad</i>	4
2.1.2. <i>Biomateriales metálicos</i>	4
2.1.3. <i>Aceros inoxidables</i>	5
2.1.4. <i>Aleación cobalto-cromo</i>	5
2.1.5. <i>Titanio sin alear y aleaciones de titanio</i>	5
2.1.6. <i>Biomateriales cerámicos</i>	6
2.1.7. <i>Biomateriales poliméricos</i>	6
2.2. Clasificación según la reacción material-tejido orgánico.....	7
2.2.1. <i>Biotóxicos</i>	7
2.2.2. <i>Bioactivos</i>	7

2.2.3. <i>Biodegradables</i>	7
2.2.4. <i>Bioinertes</i>	7
2.3. Titanio	7
2.3.1. <i>Estructura cristalina del Ti cp</i>	8
2.3.2. <i>Aleación de titanio Ti6Al4V</i>	8
2.3.3. <i>Propiedades mecánicas de Ti6Al4V</i>	9
2.3.4. <i>Implante dental</i>	9
2.3.5. <i>Postes de titanio</i>	10
2.4. Histología del hueso	10
2.4.1. <i>Propiedades mecánicas del hueso</i>	11
2.5. Rugosidad.....	11
2.5.1. <i>La rugosidad en los implantes dentales</i>	12
2.6. Osteointegración y biología ósea en implantología oral	12
2.6.1. <i>Cicatrización y tipo de anclaje de los implantes dentales</i>	13
2.7. Biocerámicos	14
2.7.1. <i>Alúmina</i>	14
2.7.2. <i>Biovidrio 45S5</i>	16
2.8. Deposición electroforética.....	17
2.9. Corrosión	18
2.9.1. <i>Extrapolación Tafel</i>	19
2.10. Revisión del estado del arte.....	20
Capítulo 3. Desarrollo experimental.....	23
3.1. Materiales de estudio:	23
3.2. Primera etapa: Preparación del sustrato	23

3.3. Segunda etapa: Preparación de los recubrimientos	24
3.3.1. Preparación de los recubrimientos $Al_2O_3/Ti6Al4V$	24
3.3.2. Preparación de las suspensiones de biovidrio 45S5	26
3.3.3. Preparación de los recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/ $Al_2O_3/ Ti6Al4V$	27
3.4. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos.....	27
Capítulo 4. resultados y discusión	30
4.1. Caracterización estructural del poste de Ti6Al4V	30
4.2. Caracterización estructural del recubrimiento de alúmina	31
4.4. Caracterización estructural del recubrimiento bicapa biovidrio 45S5/ $Al_2O_3/Ti6Al4V$	53
4.5. Pruebas electroquímicas	64
Conclusiones.....	69
Referencias	70
Apéndice.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferentes tipos de implantes dentales propuestos por varias empresas. (A). ETK, implante AestheticaTM. (B). MIS, implante C1TM. (C).TBR, implante InfinityTM. (D). Anthogyr, implante AxiomTM. (E). Zimmer,implante Swiss plusTM. (F). Nobel Biocare, implante Acti [7].....	11
Figura 2.2. Las tres escalas de modificación en la superficie de un implante dental [10].	13
Figura 2.3. Curva Tafel para reacciones anódicas y catódicas ilustrando la densidad de corriente de corrosión en el potencial de corrosión.	20
Figura 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	24
Figura 3.2. Celda electroforética empleada en la síntesis de las películas de alúmina y biovidrio 45S5.....	25
Figura 3.3. Configuración del tratamiento térmico para los recubrimientos de Al ₂ O ₃	27
Figura 3.4. Configuración del tratamiento térmico para los recubrimientos de biovidrio 45S5.	29
Figura 4.1. Micrográfica SEFEM de la muestra de Ti6Al4V sin tratamientos de deposición o sinterizado térmico, magnificaciones de 1 000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación Ti, Al y V.....	31
Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de la aleación Ti6Al4V sin tratamientos de deposición o sinterizado térmico.	32
Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos de alúmina con sinterizado térmico a 500 y 600 °C.....	33
Figura 4.4. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83500, recubrimiento de Al ₂ O ₃ a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al ₂ O ₃	34
Figura 4.5. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83500 correspondiente.	35

Figura 4.6. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A53500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3	36
Figura 4.7. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A53500.....	38
Figura 4.8. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 5000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3	39
Figura 4.9. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83600.....	40
Figura 4.10. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A53600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3	41
Figura 4.11. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A53600.....	42
Figura 4.12. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 500X, las imágenes insertadas están a 10 000X y 100 000X. EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 de la zona 1 y 2.	43
Figura 4.13. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83600.....	44
Figura 4.14. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A53600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 5000X y la imagen insertada está a 10 000X.	45
Figura 4.15. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A85500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X, las imágenes insertadas están a 5000X, y 100 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 de la zona 1	46
Figura 4.16. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A85500.....	47

Figura 4.17. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A85600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X, las imágenes insertadas están a 5000X, y 40 000X.	49
Figura 4.18. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A55500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 10 000X y la imagen insertada está a 100 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 de la zona 1.	49
Figura 4.19. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A55500.....	50
Figura 4.20. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A55600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 5 000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 de la zona 1 y 2.	51
Figura 4.21. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A55600.....	52
Figura 4.22. Se muestra la variación de intensidad de corriente a voltajes de 3 y 5 V en la técnica EPD para el primer recubrimiento de Al_2O_3 en función del tiempo.	53
Figura 4.23 Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75750, con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X, Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del sistema $Al_2O_3/Ti6Al4V$ y del biovidrio 45S5 (Ti, Al, V, O, Si y Na).	55
Figura 4.24. Micrografías SEFEM de emisión de campo para mapeo químico EDS de la muestra B52.75750.	57
Figura 4.25 Micrográfica SEFEM de la muestra B53750 con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del biovidrio 45S5.	59
Figura 4.26 Micrografías SEFEM de emisión de campo para mapeo químico de la muestra B53750.	60
Figura 4.27 Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75600 con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del biovidrio 45S5.	61

Figura 4.28. Micrográficas SEFEM de emisión de campo para mapeo químico de la muestra B52.75600.	62
Figura 4.29. Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V con sinterizado térmico a 500, 600 y 750 °C.	63
Figura 4.30 Patrón de difracción de rayos X del recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V con sinterizado térmico a 750 °C.	63
Figura 4.31. Curvas potenciodinámicas, en la solución de saliva artificial a 37 °C, a) recubrimientos de Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V y biovidrio 45S5/Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V, b) recubrimientos de Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V y biovidrio 45S5/Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V tratados térmicamente a 600 °C y c) recubrimientos de biovidrio 45S5/Al ₂ O ₃ /Ti6Al4V.	67
Figura 4.32 Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75750 y A58500 a una magnificación de 20 000X, a) muestra B52.75750 antes de corrosión, b) muestra B52.75750 después de corrosión, c) muestra A83500 antes de corrosión y d) muestra A83500 después de corrosión.	68

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades de la aleación Ti6Al4V grado 5, de acuerdo a la norma ASTM B348 [5].	10
Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del hueso.....	12
Tabla 2.3. Propiedades de la alúmina [15].	15
Tabla 3.1. Diseño experimental factorial 2^3 para la deposición electroforética para la alúmina, las variables de entradas fueron: tiempo de depósito, voltaje y temperatura de sinterizado.....	26
Tabla 3.2 Diseño experimental factorial 2^3 para la deposición electroforética del biovidrio 45S5 sobre el sistema $Al_2O_3/Ti6Al4$, las variables de entradas fueron: tiempo de depósito, voltaje y temperatura de sinterizado.....	28
Tabla 4.1 Efecto de la temperatura en transformación de la estructura del biovidrio 45S5 [47].	58
Tabla 4.2 Valores obtenidos a través del método de extrapolación Tafel, velocidad de corrosión (CR) y de la pérdida de masa (MR), en saliva artificial a $37^\circ C$	66

RESUMEN

En la odontología es común el uso de biomateriales metálicos y cerámicos. Aunque el titanio y sus aleaciones (utilizados como biomateriales) presentan cierta resistencia a la corrosión y cierto grado de osteointegración, no es suficiente para promover una unión rápida y efectiva, entre el metal y el tejido óseo receptor. Para mejorar estas características se puede aumentar la resistencia a la corrosión y su bioactividad de la superficie del metal a través de recubrimientos de cerámica bioinerte y biovidrios.

El objetivo general consistió en desarrollar un recubrimiento bicapa de biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V, mediante la técnica de deposición electroforética a nivel coloidal, para obtener recubrimientos de Al_2O_3 y biovidrio 45S5/ Al_2O_3 sobre la superficie del sustrato de Ti6Al4V, en forma de cilindro, simulando un implante dental.

Para llevar a cabo el diseño de los recubrimientos del sistema bicapa se diseñó la celda adecuada para la geometría del sustrato (cilindro), se obtuvieron los siguientes sistemas por medio de la técnica de deposición electroforética: Al_2O_3 /Ti6Al4V y biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V. Se obtuvieron las variables adecuadas de deposición para un sistema homogéneo de Al_2O_3 /Ti6Al4V, fueron de 8 minutos con un voltaje de 3 V, las temperaturas que se utilizaron en los tratamientos térmicos fueron de 500 y 600 °C para el sistema Al_2O_3 /Ti6Al4V. Para el sistema biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V las variables adecuadas de deposición fueron 5 minutos con un voltaje de 2.75 V, los tratamientos térmicos fueron de 500, 600 y 750 °C. Para la caracterización estructural de los recubrimientos se utilizaron las técnicas microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. Se llevaron a cabo pruebas electroquímicas de, extrapolación Tafel, en solución de saliva artificial, en base a los resultados se determinó la velocidad de corrosión y pérdida de masa.

Se obtuvieron recubrimientos nanoestructurados del sistema Al_2O_3 /Ti6Al4V y sistema biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V, mediante la técnica de deposición electroforética a nivel coloidal con agregados nanoestructurados de alúmina y biovidrio 45S5. De las pruebas electroquímicas se obtuvo que el sistema Al_2O_3 /Ti6Al4V tratado térmicamente a 600 °C y sistema biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V tratado térmicamente a 600 y 750 °C mejora la resistencia de la corrosión en saliva artificial.

Palabras clave: recubrimientos, Ti6Al4V, alúmina, biovidrio 45S5, corrosión.

ABSTRACT

In dentistry, the use of metallic and ceramic biomaterials is common. Although titanium and its alloys (used as biomaterials) present a certain resistance to corrosion and a certain degree of osseointegration, it is not enough to promote a fast and effective union between the metal and the receiving bone tissue. To improve these characteristics, the resistance to corrosion and its bioactivity of the metal surface can be increased through coatings of bioinert ceramics and bioglasses.

The general objective was to develop a 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V bioglass bilayer coating, using the electrophoretic deposition technique at colloidal level, to obtain Al₂O₃ and 45S5/Al₂O₃ bioglass coatings on the surface of the Ti6Al4V substrate, in the shape of a cylinder, simulating a dental implant.

To carry out the design of the coatings of the bilayer system, the appropriate cell was designed for the geometry of the substrate (cylinder), the following systems were obtained by means of the electrophoretic deposition technique: Al₂O₃/Ti6Al4V and bioglass 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V . The appropriate deposition variables were obtained for a homogeneous Al₂O₃/Ti6Al4V system, they were 8 minutes with a voltage of 3 V, the temperatures used in the heat treatments were 500 and 600 °C for the Al₂O₃/Ti6Al4V system. For the 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V bioglass system, the appropriate deposition variables were 5 minutes with a voltage of 2.75 V, the thermal treatments were 500, 600 and 750 °C. For the structural characterization of the coatings, the scanning electron microscopy technique and X-ray diffraction were used. Electrochemical tests were carried out, Tafel extrapolation, in artificial saliva solution, based on the results the corrosion rate and mass loss.

Nanostructured coatings of the Al₂O₃/Ti6Al4V system and the 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V bioglass system were obtained using the electrophoretic deposition technique at the colloidal level with nanostructured aggregates of alumina and 45S5 bioglass. From the electrochemical tests, it was obtained that the Al₂O₃/Ti6Al4V system heat-treated at 600 °C and the 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V bioglass system heat-treated at 600 and 750 °C improves the resistance to corrosion in artificial saliva.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la implantología dental es una disciplina aceptada y practicada por odontólogos, consiste en el reemplazo de dientes perdidos mediante la colocación quirúrgica de un implante dental. Las personas que han perdido uno o varios dientes, lo único que tenían como alternativas eran los tratamientos clásicos como puentes fijos, dentaduras totales o puentes removibles, sin embargo en la mayoría de los casos no cumplían bien sus función; ya que después de la pérdida de los dientes (raíces) el hueso maxilar comenzará a reabsorberse o a contraerse y con el paso del tiempo haciéndose más delgado limitando opciones y posibilidades de reemplazar los dientes perdidos. 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. En la odontológica es común el uso de biomateriales metálicos y cerámicos como el titanio ya sea comercialmente puro o la aleación de titanio (Ti6Al4V), la alúmina o el zirconio entre otros [1-3]. Aunque el titanio y sus aleaciones presentan cierto grado de osteointegración, no es 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 biovidrio [4].

1.1. Justificación

La creciente popularidad de los implantes dentales para el reemplazo de piezas dentales perdidas, es el resultado de cambios de estilo de vida con expectativas de mayor calidad de la misma, ha surgido un gran interés para el avance en las técnicas quirúrgicas y tecnológicas, esto en la innovación en los biomateriales. Dentro de los avances tecnológicos se encuentran los implantes dentales que ha venido a revolucionar la rehabilitación dental, debido a que la pérdida de los dientes implica cambios psicológicos, estéticos y funcionales para el paciente. De los aspectos más importantes para el éxito del implante 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. Una alternativa es la utilización de la aleación Ti6Al4V para la fabricación de implantes dentales. Sin embargo, es necesario un recubrimiento bioinerte y otro bioactivo para

favorecer la osteointegración entre el tejido óseo y el implante dental. Se han realizado diferentes estudios para lograr ese objetivo como Machado y col. [4], quienes investigaron un recubrimiento del sistema bicapa de biovidrio 45S5/ZrO₂ sobre placas de aleación Ti6Al4V, quienes obtuvieron buenos resultados a las propiedades como buena resistencia a la corrosión y adherencia. La alúmina es un material bioinerte, inhibe la degradación del implante al estar en contacto con fluidos tales como la saliva y la sangre y es más barato que la zirconia. A causa de ello en el presente trabajo de investigación se estudió la caracterización estructural y la resistencia a la corrosión en medios fisiológicos de los recubrimientos de alúmina y el sistema bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃ depositados en sustratos con forma de implante dental y cilíndrica de aleación Ti6Al4V. Se elaboró un diseño óptimo de la celda para la deposición electroforética de acuerdo a la simetría del sustrato. (Tipo de impacto: científico, tecnológico, social).

1.2. Objetivos

1.1.1. Objetivo general:

Desarrollar el recubrimiento bicapa de biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V, mediante la técnica de deposición electroforética a nivel coloidal, para obtener un recubrimiento homogéneo y nanoestructurado sobre la superficie del implante de aleación Ti6Al4V.

1.1.2. Objetivos específicos:

- Obtener los sustratos cilíndricos, simulando un implante dental de aleación Ti6Al4V.
- Encontrar las condiciones para obtener los recubrimientos nanoestructurados homogéneos del sistema Al₂O₃/Ti6Al4V mediante deposición electroforética.
- Encontrar las condiciones para obtener los recubrimientos nanoestructurados homogéneos del sistema bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V mediante deposición electroforética.
- Caracterizar morfológica y estructuralmente el sistema Al₂O₃/Ti6Al4V y el sistema bicapa biovidrio 45S5/ Al₂O₃/Ti6Al4V.
- Determinar el comportamiento a la corrosión mediante pruebas electroquímicas en solución de saliva artificial a 37 °C.

1.3. Hipótesis

Argumentos:

- Los implantes dentales de titanio son utilizados debido a sus características de biocompatibilidad y propiedades mecánicas. El éxito clínico depende, entre otras causas, de la superficie, del diseño del implante, principalmente de la corrosión en el medio fisiológico que contempla sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas y topográficas. Sin embargo, estas aleaciones de titanio a largo plazo pueden presentar desprendimiento de iones ligantes como aluminio y vanadio, los cuales provocarían citotoxicidad, inflamación y afecciones nerviosas en el cuerpo humano.
- Los recubrimientos de alúmina son excelentes candidatos por ser un material biocerámico inerte y uno de los más utilizados en el área de implantología por sus excelentes propiedades y biocompatibilidad.
- El vidrio bioactivo debido a su excelente bioactividad y biocompatibilidad presenta mayor integración con los tejidos óseos, además facilita la aceptación del implante debido a la generación de hidroxiapatita, biocompatible para la integración del tejido óseo.

Proposición:

En este proyecto se desarrolló el recubrimiento bicapa de biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V, mediante la técnica de deposición electroforética a nivel coloidal, se obtuvo un recubrimiento homogéneo y nanoestructurado sobre la superficie del implante. La intercapa de alúmina actúa como una capa pasiva, proporcionando una mejor resistencia a la corrosión y se desempeña como una intercapa previa al recubrimiento de biovidrio que mejore la unión entre ambos así mismo se espera que la capa de biovidrio 45S5 proporcione al implante una mayor biocompatibilidad, facilitando la osteointegración.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biomateriales

Los biomateriales son materiales adaptados para una aplicación médica, por mencionar algunas aplicaciones encontramos válvulas para el corazón, implantes de cadera recubiertos de hidróxido de apatita, agentes portadores de fármacos, y de especial interés, en implantes en odontología. La forma más adecuada para definir a los biomateriales es "cualquier material, natural o artificial, que sustituye o reemplaza la totalidad o parte de una estructura viva o bien, dispositivo biomédico que realiza, aumenta o reemplaza una función natural". Sin embargo en el 2018 se redefinió en una conferencia en Chengdu, China, por expertos en biomateriales como: "Un material diseñado para tomar una forma que pueda dirigir, a través de interacciones con sistemas vivos, el curso de cualquier procedimiento terapéutico o diagnóstico" [1,3].

Las características más importantes que debe tener un biomaterial para su éxito es la biocompatibilidad y en segundo lugar sus propiedades mecánicas [3].

2.1.1. *Biocompatibilidad*

La biocompatibilidad, se define como la capacidad de un material para actuar con una respuesta adecuada en el medio biológico, y depende de reacciones fisicoquímicas, como la corrosión que es la reacción química no deseada de un metal con su entorno, lo que resulta en una degradación continua a óxidos, hidróxidos u otros compuestos. El líquido tisular del cuerpo humano contiene agua, oxígeno disuelto, proteínas y varios iones como cloruros e hidroxilos, lo que provoca un entorno muy agresivo para los implantes metálicos, por lo tanto, la resistencia a la corrosión de un implante metálico es un aspecto importante de su biocompatibilidad. Otra de las propiedades que debe tener en cuenta en un implante para su biocompatibilidad son sus propiedades mecánicas, el implante puede requerir tener alta resistencia a la tensión, a la compresión, al desgaste o a la flexión, dependiendo de la parte que vaya a sustituir, y debe tener un módulo elástico cercano al del hueso, por ejemplo el hueso cortical y trabecular con un módulo elástico entre 4 a 39 GPa y 0.2 – 2 GPa correspondientemente [2].

2.1.2. *Biomateriales metálicos*

Los metales más comúnmente utilizados para fabricar implante son los aceros inoxidable que contienen elementos aleantes como: Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo y W, que pueden ser tolerados por el

cuerpo en cantidades mínimas, incluso algunos de estos elementos metálicos puros son necesarios para el funcionamiento de las células, pero en cantidades grandes pueden acumularse en los tejidos e intoxicar el organismo [2].

2.1.3. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones en base a hierro, el primer acero inoxidable utilizado para implantes fue el 18-8 (tipo 302 en la clasificación moderna) más fuerte y resistente a la corrosión que el acero, en la actualidad el acero inoxidable más utilizado en implantología es el 316L, su composición de acuerdo a ASTM, es: 17 a 19 % de cromo, 13-15.5 % de níquel y al menos 0.03 % de carbón. El cromo en la aleación le da una buena propiedad a la corrosión, el níquel sirve para estabilizar la fase austenítica a temperatura ambiente y, además, para mejorar la resistencia a la corrosión. La adición de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión por picaduras [2].

2.1.4. Aleación cobalto-cromo

La aleación cobalto-cromo, consiste en dos tipos de aleaciones principalmente utilizadas en los biomateriales metálicos estos son; la aleación CoCrMo y CoNiCrMo, de acuerdo con ASTM se tienen cuatro tipos de aleaciones sin embargo los antes mencionados son los más utilizados en implantes quirúrgicos. La aleación CoCrMo es moldeable, utilizado por décadas en la odontología. La aleación forjada CoNiCrMo es más común encontrarla para fabricar prótesis para articulaciones muy cargadas (como rodillas y cadera). Los elementos básicos (Cr,Co) conformado por el 65 % de Co y el resto de Cr además el molibdeno es agregado para obtener granos más finos, lo que otorga una mayor resistencia después de fundir o forjar. El módulo elástico de la aleación cobalto-cromo varía de 220 a 234 GPa valores superiores a los valores de los aceros inoxidables, esto puede tener implicaciones para los diferentes modos de transferencia de carga al hueso, aunque no se establece claramente cuál es el efecto del aumento del módulo elástico [2].

2.1.5. Titanio sin alea y aleaciones de titanio

El titanio puro y las aleaciones de titanio se consideran mejor material para los biomateriales esqueléticos, implantes dentales y ortopédicos debido a sus propiedades estos incluyen alta resistencia específica, alta tenacidad a la fractura, bajo módulo elástico y biocompatibilidad. La formación de una capa pasiva de óxido sobre la superficie del titanio hace que el material sea resistente a la corrosión [3].

El titanio y sus aleaciones son menos densas en comparación con el acero inoxidable 316L, con la aleación CoCrMo y con la aleación de CoNiCrMo; ya que presenta una diferencia en la densidad específica que es 4.5 g/cm^3 , en comparación con 7.9 g/cm^3 , 8.3 g/cm^3 , y 9.2 g/cm^3 para las otras aleaciones respectivamente, además de su ligereza tiene buenas propiedades mecano-químicas que son características destacadas para su aplicación en implantes.

De acuerdo a ASTM (2000,F67) hay 4 grados de titanio sin alear (grado 1, grado 2, grado 3 y grado 4) de uso en aplicaciones de implantes, algunas de sus propiedades como la resistencia a la tracción mínima son de 240 MPa, 345 MPa, 450 MPa y 550 MPa [5] respectivamente, la elongación son del 24 %, 20 %, 18 % y 15 % respectivamente, la diferencia de impurezas del oxígeno, hierro y nitrógeno los distingue y tiene una gran influencia en la ductilidad y la resistencia [2].

2.1.6. Biomateriales cerámicos

Los materiales cerámicos en su mayoría son compuestos refractarios, policristalinos, generalmente inorgánicos, que incluyen silicatos, óxidos metálicos, sulfuros, carburos y varios hidruros, los cerámicos como Al_2O_3 , MgO , SiO_2 contienen elementos no metálicos y metálicos. Algunos carburos son usados como implantes en especial en implantes de interconexión sanguínea, como válvulas cardíacas. Debido a su alta resistencia específica como fibras y su biocompatibilidad, se utilizan como material compuesto en implantes y aplicaciones de carga de tracción como remplazo de ligamentos y tendones artificiales. En general tienen buena biocompatibilidad y facilidad de fabricación [2].

2.1.7. Biomateriales poliméricos

Los polímeros son macro moléculas compuestas de moléculas pequeñas (meros) unidas por enlaces covalentes primarios en la cadena principal de la cadena molecular con C, N, O, Si, etc. La unidad de repetición (n) debe estar por encima de 1000, por ejemplo, en el polietileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) su peso molecular es superior a 28,000 gramos por mol por debajo de este peso molecular el material se comporta como una cera y con un peso molecular aún más bajo se comporta como aceite o gas. La cadena principal puede estar formada completamente por diferentes átomos.

Una de las aplicaciones de los polímeros son los polímeros biodegradables, que son los que se reabsorben en el cuerpo, Además los materiales poliméricos tienen una amplia variedad de aplicaciones por su fácil fabricación y sus muchas formas como fibras, textiles, películas, varillas y líquidos viscosos [2].

2.2. Clasificación según la reacción material-tejido orgánico

La clasificación de los biomateriales según su reacción entre el material y el tejido orgánico vivo, se menciona a continuación:

2.2.1. Biotóxicos

Los biotóxicos son materiales que son rechazados, produciendo el fracaso del implante, llegan a matar las células del tejido que rodea al implante, este tipo de materiales producen atrofas, cambios patológicos, como resultado de procesos químicos o bioquímicos, algunos materiales que presentan estas características son aleaciones que contiene cadmio, vanadio, entre otros [4,6].

2.2.2. Bioactivos

Los materiales bioactivos son aquellos que provocan la aceptación del implante se caracterizan por formar enlaces directos, entre el tejido y el material, estos de carácter bioquímico, permitiendo el crecimiento del tejido sobre el material, entre los materiales bioactivos más comunes están el biovidrio, el grupo de fosfatos de calcio sintético que incluyen la hidroxiapatita (HAP) [4,6].

2.2.3. Biodegradables

Aceptación del implante, reemplazando por el tejido autólogo, el organismo produce una disolución del mismo sin presentar ningún tipo de toxicidad ni rechazo, entre éstos se encuentran los materiales como la hidroxiapatita porosa, las sales de fosfato cálcico, algunos vidrios y el poliuretano [4,6].

2.2.4. Bioinertes

Son los materiales que no producen cambios dentro del organismo tanto en las proximidades del tejido como en el resto del cuerpo. La respuesta más común del organismo es la formación de una capa de recubrimiento de tejido fibroso con diferentes espesores, según el material, el ejemplo de estos materiales son la alúmina, la circonia, en el caso de cerámicos y metales como Nb [4].

2.3. Titanio

Para procesar y obtener el titanio pasa por diferentes pasos, primero el mineral de titanio se reduce a una forma porosa llamada esponja, la esponja se funde para formar lingotes, los lingotes se convierten en productos de molienda y la fabricación de productos terminados se realiza mediante troquelado, extrusión, conformado, mecanizado, fresado químico y unión en caliente y en frío. La

forja y los procesos termo mecánicos se utilizan para alterar la microestructura y las propiedades de las aleaciones [6].

2.3.1. Estructura cristalina del Ti cp

El titanio (Ti en la Tabla periódica) es un material alotrópico (cambia de una forma cristalográfica a otra), a una temperatura de 882 °C el titanio tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (α -Ti) y una estructura cúbica centrada en el cuerpo (β -Ti) por encima de esa temperatura. La adición de elementos (intersticialmente) al titanio le permite tener una amplia gama de propiedades:

- Los elementos Al, O, N tiende a estabilizar la fase α (estabilizadores α), es decir, aumenta la temperatura de transformación de la fase α a la β
- Los elementos V, Mo, Nb, Fe, Cr funcionan como estabilizadores de la fase β (estabilizadores beta) la adición de estos elementos reduce la temperatura de transformación de α a β [2,3].

Tipos de aleaciones de titanio dependiendo de su estructura cristalina:

- Las aleaciones que contienen del 1 al 2% de estabilizadores β y aproximadamente del 5 al 10 % de la fase β se le denomina aleaciones cercanas a α .
- Las aleaciones que contienen cantidades más altas de estabilizadores β que dan como resultado un 10 a 30 % de la fase β en la microestructura se conoce como aleaciones $\alpha + \beta$.
- Las aleaciones con aun mayores cantidades de estabilizador β , en la que la fase β es retenida mediante un enfriamiento rápido, se le conoce como aleaciones β metaestable, cabe mencionar que al envejecer se transforma en una fase $\alpha + \beta$.

Actualmente se utiliza para el componente acetabular, femoral y tibial en caso de artroplastia de cadera y rodilla, y en fijación de fracturas [6].

2.3.2. Aleación de titanio Ti6Al4V

A pesar de que la aleación de titanio Ti6Al4V se desarrolló para la industria aeroespacial, su alta resistencia a la corrosión y su excelente biocompatibilidad son de gran utilidad para la industria biomédica.

La microestructura juega un papel importante para las propiedades mecánicas de los implantes, como es la resistencia, ductilidad y tenacidad a la fractura, factores como la temperatura,

composición química y forma de producir o trabajar el material afectan la microestructura, por ejemplo:

- Aplicando procesos termo-mecánicos por arriba de la temperatura *transus* β a la aleación de titanio con fase $\alpha + \beta$ da como resultado una estructura laminar. Con diferentes velocidades de enfriamiento encontramos diferentes estructuras laminares.
- Aplicando velocidades rápidas de enfriamiento se observa un patrón Widmanstätten y un patrón de martensita en el enfriamiento con agua.
- Aplicando procesos termo-mecánicos por debajo de la temperatura *transus* β a la aleación de titanio con fase $\alpha + \beta$ la microestructura consiste en una fase α (primaria) globular equiaxial, que se mantiene a temperatura ambiente en la matriz β transformada, la estructura resultante se denomina equiaxial.

El refinamiento del grano es uno de los enfoques comúnmente utilizados para mejorar la resistencia de las aleaciones. Las estructuras de grano equiaxial fino se consideran importantes porque mejoran la conformabilidad (capacidad para sufrir una deformación plástica sin dañarse) de los implantes de titanio a bajas temperaturas [6].

2.3.3. Propiedades mecánicas de Ti6Al4V

La aleaciones de titanio tienen un módulo de Young de 110 GPa, un límite de fluencia de 860 MPa con una resistencia a la fatiga de 520 ciclos presenta 10^7 MPa, en la Tabla 2.1 se muestran algunas propiedades de la aleación de titanio grado 5, de acuerdo a la norma ASTM B348 [2].

2.3.4. Implante dental

La odontología moderna data del siglo XX con la posibilidad de reemplazar un diente faltante aparecieron los primeros puentes. La implantología moderna fue posible gracias a los estudios de Bränemark en la década de 1960 en Suecia. Él propuso el concepto de osteointegración de un biomaterial metálico implantado en el hueso [7].

Tabla 2.1. Propiedades de la aleación Ti6Al4V grado 5, de acuerdo a la norma ASTM B348 [5].

Propiedades	Aleación de Ti Grado 5 (ASTM B348)
Resistencia a la tracción min (MPa)	895
Resistencia a la cadencia (compensación del 0.2%) mínimo o rango (MPa)	828
Elongación en 4D min, %	10
Reducción de área min (estricción), %T	25

El titanio es uno de los biomateriales más utilizados en cirugía oral y maxilofacial. La implantología dental es ahora un reconocido tratamiento para la pérdida parcial o completa de los dientes. La técnica es confiable y sustituye el uso de dentaduras postizas fijas o removibles, que con periodo de tiempo altera los dientes adyacentes [7].

2.3.5. Postes de titanio

Los postes dentales son similares a tornillos como se muestra en la Figura 2.1. Son usados ampliamente en la implantología moderna, el sitio más importante para el proceso del implante oral es el sitio óseo preimplantario, esto debido a la osteointegración del implante-hueso, para estabilidad a largo plazo.

Para colocar el implante comúnmente se utiliza anestesia local, aunque también se puede usar anestesia general, y por lo tanto el paciente no está expuesto a dolor alguno, primero se utiliza un taladro calibrado con el aumento del tamaño hasta obtener la anchura adecuada del implante, este paso finaliza con un bloqueo del implante en el hueso con una llave dinámica [7].

2.4. Histología del hueso

El esqueleto humano se puede dividir en dos tipos de tejidos óseo, el cortical y trabecular [6].

La calidad del hueso es importante en implantología dental, debido que es un indicador de viabilidad para un tratamiento, esto debido a mayor densidad y menor porosidad del hueso cortical, tras la inserción del implante dental las calidades de hueso presentan mayor estabilidad y mayor

anclaje. Sin embargo, el hueso cortical requiere un mayor tiempo de cicatrización respecto al hueso trabecular esto debido por su cercanía con la médula ósea y el tejido hematopoyético. De acuerdo a esto es conveniente que el sitio de implantación tenga una calidad de hueso trabecular [8].

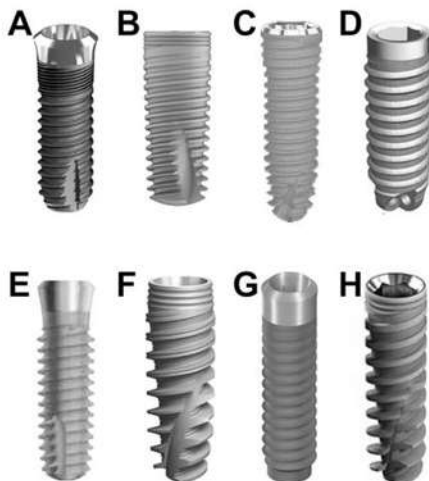


Figura 2.1. Diferentes tipos de implantes dentales propuestos por varias empresas. (A). ETK, implante AestheticaTM. (B). MIS, implante C1TM. (C).TBR, implante InfinityTM. (D). Anthogyr, implante AxiomTM. (E). Zimmer,implante Swiss plusTM. (F). Nobel Biocare, implante Acti [7].

2.4.1. Propiedades mecánicas del hueso

El hueso cortical muestra una alta resistencia a la compresión debido a su alta masa por unidad de volumen y baja porosidad (10%).

El hueso trabecular, muestra una alta porosidad, alrededor del 50-90%, está formado por poros [9]. Por lo que presenta un bajo módulo de Young y máxima resistencia a la compresión, se muestra en la Tabla 2.2 algunas propiedades mecánicas de los huesos cortical y trabecular.

2.5. Rugosidad

La rugosidad de la superficie influye en el “poder de adhesión” (PA) un parámetro utilizado para evaluar la adhesión a largo plazo en las células en superficies con diferente rugosidad. En las superficies con alta rugosidad favorecen la deposición de matriz extracelular y un alto PA, mientras que en superficies lisas encontramos un bajo PA [3].

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del hueso.

	Hueso cortical	Hueso trabecular
Modulo elástico (GPa)	4-39 GPa	0.2-2 GPa
Resistencia a la tracción (GPa)	68.9 MPa	3.5 MPa
Esfuerzo de compresión (GPa)	205-219 longitudinal 131-153 transversal	1.5-9.3
Esfuerzo de tensión (GPa)	172 longitudinal 52 transversal	1.6-2.42

2.5.1. La rugosidad en los implantes dentales

Los contactos entre el tejido biológico y el implante dental se relaciona con las características topográficas superficial o la rugosidad de estos mismos, éstos los podemos clasificar dependiendo del tamaño como se muestra en la ilustración de la Figura 2.2 [10]:

- Dimensiones menores a un micrómetro: Influye en la morfología, orientación, y adhesión celular.
- Uno a cien micrómetros: Se relaciona con la formación de hueso.
- Mayor a cien micrómetros: Especialmente la topografía roscada, se relaciona con el soporte y estabilidad del implante frente a la acción mecánica.

2.6. Osteointegración y biología ósea en implantología oral

La osteointegración “es la aceptación y adaptación fundamental de un implante insertado en el hueso” Branemark introdujo el término osteointegración en la década de los 60. El éxito dependerá de dos procesos previos: la osteoinducción y la osteoconducción.

La deposición de nuevo hueso por parte de las células osteogénicas se le llama osteogénesis.

- Osteoinducción: Proceso en la cual se transforman las células precursoras en células osteogénicas.
- Osteoconducción: Proceso de formación de hueso sobre la superficie del implante.
- Osteogénesis: Proceso en el que las células osteogénicas forman sitios de deposición de nuevo hueso.

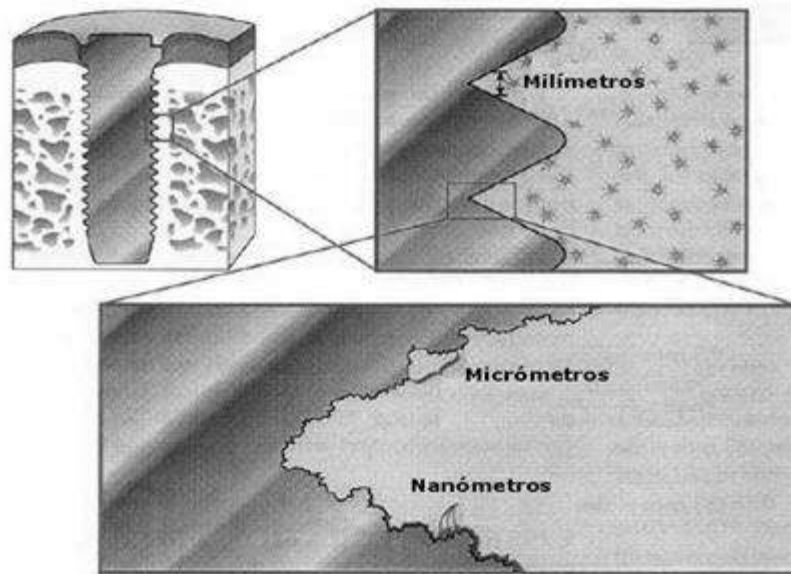


Figura 2.2. Las tres escalas de modificación en la superficie de un implante dental [10].

La osteogénesis se clasifica por:

- Osteogénesis a distancia: El tejido óseo se va formando desde la superficie del hueso.
- Osteogénesis de contacto: El tejido óseo se va formando desde la superficie del implante.

Es decir, la formación del hueso sucede en dos direcciones, desde la superficie del hueso hacia el implante y desde la superficie del implante hacia el hueso circundante.

La colonización por las células de origen mesenquimal, sobre la superficie del implante, esta colonización (denominada osteoconducción) corresponde a la formación de hueso sobre una superficie de material bioactivo (dependiendo de la biocompatibilidad y sus características superficiales) [10].

2.6.1. Cicatrización y tipo de anclaje de los implantes dentales

Debido a las células osteoprogenitoras que colonizan la superficie del implante, se forma una interfase entre los tejidos que lo rodean y el implante.

Este contacto puede ser de dos tipos:

- El contacto con el tejido duro o hueso: Este contacto forma una matriz extracelular de unión que incrementa con el tiempo, promueve la fijación del implante gracias a su mineralización.
- El contacto con el tejido fibroso suave: Las células epiteliales forman un collar alrededor del implante y crea una capa de tejido conectivo pero vascularizada en las cercanías de la superficie del implante y a partir de la cual comienza la regeneración tisular.

La macrotopografía, es decir, el diseño acanalado del cuerpo del implante se relaciona con la resistencia esfuerzos y la estabilidad inicial.

La microtopografía (tratamiento superficial) proporciona a la superficie del implante un sistema similar al dejado por el frente de reabsorción de osteoclastos en la superficie del hueso. Este sistema superficial permite que la línea de cementación producida por los precursores osteoblásticos se entrelaza con la superficie del implante y asegure la formación del nuevo hueso [10].

2.7. Biocerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos refractarios, policristalinos, generalmente inorgánicos, que incluyen silicatos, óxidos metálicos, carburos y varios hidruros, sulfuros y seleniuros refractarios. Dentro de los biocerámicos encontramos la alúmina, la circonia, vidrio bioactivo, hidroxiapatita, fosfatos de calcio reabsorbibles, estos materiales se utilizan para rellenar defectos óseos, materiales de reparación de raíces, materiales de relleno apical, sellado de perforaciones, etc. Los biocerámicos tienen ventajas como biocompatibilidad, no toxicidad y también son bioinertes aparte de ser antibacterianos, tienen capacidad para funcionar como tejido humano o ser reabsorbibles y estimular la regeneración de los tejidos naturales [11].

2.7.1. Alúmina

La alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3) tiene una fase α y su red cristalina es una estructura hexagonal compacta de iones de oxígeno en la red, cada catión de aluminio (Al^{3+}) está rodeado por aniones de oxígeno (O^{2-}), éstos forman dos triángulos regulares en ambos lados. También encontramos la alúmina en fase γ metaestable con una estructura cristalina cúbica, se forma por cristalización de soluciones acuosa o deshidratación de hidróxido de aluminio [12].

Para convertir la alúmina γ en alúmina α se necesita una temperatura superior de 1000 °C con temperatura de 1450 °C para completar la recristalización, algunas de sus propiedades se pueden encontrar en la Tabla 2.3.

La alúmina es un cerámico con propiedades de alta dureza y resistencia a la abrasión, algunos óxidos comunes pueden estar en la alúmina como como contaminantes y aditivos [3].

Tabla 2.3. Propiedades de la alúmina [15].

Propiedades	α-Al₂O₃
Densidad (g/cm³)	3.99
Punto de fusión (T_m)(°C)	2054
Resistencia máxima, (MPa)	282
Módulo elástico (GPa)	365-393
Dureza Vickers (HV)	20.6-29.4
Dureza Mohs (HM)	9

La alúmina dentro del campo de los biomateriales con respecto a sus propiedades cuenta con excelentes propiedades mecánicas para aplicaciones odontológicas y ortopédicas, los biomateriales a base de alúmina han logrado un gran interés entre los especialistas biomédicos. Las propiedades mecánicas de la alúmina dependen de la presencia de defectos [13], las propiedades de flexión tienen una dependencia no lineal, inversa de la porosidad, la cantidad y la interconectividad de los poros son factores que influyen en la fatiga de la alúmina [12], otros factores son los aditivos que juegan un papel importante en la estabilidad mecánica en los biomateriales a base de alúmina. El óxido de calcio reduce la resistencia de los biomateriales a base de alúmina, la sílice previene la densificación y promueve el crecimiento de granos durante el proceso de sinterización, lo que aumenta la fractura por fatiga [14].

2.7.2. *Biovidrio 45S5*

El biovidrio 45S5 tiene una capacidad sobresaliente para adherirse a huesos y tejidos blandos, su conjunto único de propiedades, como una biocompatibilidad, un comportamiento bioactivo excepcional y características antibacterianas lo hacen un material eficiente para aplicaciones médicas. El primer vidrio bioactivo, fue inventado por el profesor Larry Hench en 1969 este vidrio, conocido como vidrio bioactivo 45S5 con la composición química de 45% SiO₂, 24.5% Na₂O, 24.5% CaO y 6% P₂O₅, en peso se une químicamente a los tejidos circundantes [3].

En cuanto a la bioactividad, el vidrio 45S5 es insuperable en comparación con otros vidrios bioactivos, varios estudios han apuntado ampliamente a destacar su interacción con moléculas y células en condiciones biológicas [3,16].

La bioactividad del vidrio 45S5 es debida principalmente a la composición química que incluye bajo contenido de SiO₂ (menor que 60 mol %), alto contenido de Na₂O y CaO con una proporción controlada de CaO/P₂O₅. El vidrio expuesto en condiciones biológicas, muestra la formación de una capa de carbonato de hidroxiapatita sobre la superficie del vidrio estimula las conexiones entre la superficie del y los tejidos duros y blandos circundantes, a su vez la formación de la capa de carbonato de hidroxiapatita es causada por reacciones consecuentes en la superficie de vidrio bioactivo implantado. Las etapas de la formación de la capa de apatita son:

- En la primera etapa, los iones alcalinos y alcalinotérreos (Na⁺ y Ca²⁺) se difunden desde la estructura del vidrio al medio circundante gracias a un proceso de intercambio iónico, como resultado el, H⁺ o H₃O⁺ entra en el vidrio (su estructura) desde el medio. En ese estado, un aumento en el pH ocasiona una disociación gradual de los enlaces de Si-O-Si.
- En la segunda etapa, ocurre la liberación de iones de silicio al medio y sucede también la formación de silanoles (grupo de Si-OH) en la superficie del vidrio.
- En la tercera etapa se forma una capa de gel de sílice en la superficie del vidrio causada por la condensación de los grupos silanol.
- En la cuarta etapa la difusión simultánea de iones Ca²⁺ y (PO₄)³⁻ proporciona una capa amorfa de fosfato de calcio y carbonato cálcico sobre la capa de gel de sílice.
- En la quinta etapa la capa amorfa antes mencionada cristaliza y tanto el fosfato cálcico (generalmente como hidroxiapatita carbonatada) y el carbonato cálcico (generalmente como calcita) comienza a cristalizar en la superficie del vidrio.

Gracias a la formación de la capa de apatita sobre la superficie del vidrio se activan los factores de crecimiento y las consiguientes respuestas de las células.

La disolución gradual de los vidrios bioactivos va acompañada de la formación de una matriz extracelular que se encarga de formar tanto la fase cristalina como el colágeno en la superficie del vidrio [3].

2.8. Deposición electroforética

Para la obtención de recubrimientos de materiales cerámicos por métodos de electrodeposición en la mayoría de los casos se utiliza dos métodos; electroforesis (EPD) o electrolítico (ELD), que se definen de la siguiente manera:

- EPD: Mecanismo que a través de un campo eléctrico creado por dos electrodos, partículas cargadas de una suspensión coloidal son transferidas a uno de los electrodos para su deposición.
- ELD: Mecanismo que produce partículas coloidales en reacciones catódicas para su posterior deposición.

Para el método EPD el equipo necesario no requiere grandes inversiones, consiste en una celda electroforética conformada por un recipiente en el cual se introduce la suspensión coloidal o electrolitos, y dos electrodos, un contraelectrodo y un electrodo de trabajo en el cual se deposita la película.

Una suspensión para EPD es un sistema complejo, en el que cada componente tiene un efecto importante sobre la eficiencia de la deposición. Es muy importante obtener suspensiones bien dispersas y estables [17].

Dentro de las variables de proceso en la EPD tenemos dos tipos de parámetros: 1) de la suspensión y 2) los parámetros que califican todo el proceso [18].

1) Parámetros de suspensión:

- Tamaño de partícula.
- Constante dieléctrica, conductividad y viscosidad de la suspensión.

2) Parámetros que califican todo el proceso:

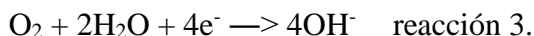
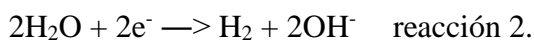
- Efecto del campo eléctrico aplicado.
- Efecto del tiempo de deposición.
- Conductividad del sustrato.

La superficie de las partículas de la suspensión coloidal puede estar cargadas, la carga depende de gran medida del pH del medio. Para valores bajos de pH (ácidos) se tiene una carga positiva, mientras que para valores altos (bases) se tiene cargas negativas. En medios ácidos las partículas se cargan de acuerdo a la reacción 1.



Estas reacciones producen iones hidroxilos necesarios para la hidrolisis.

Las reacciones catódicas son de las reacciones químicas más importantes que se lleva a cabo en el proceso, que incluye la reducción del agua y la formación de moléculas de oxígeno.



Principalmente se generan dos tipos de fuerzas en el mecanismo de deposición, fuerzas de repulsión de la doble capa y atracción van der Waal. Sin embargo fuerzas de otros orígenes (campo eléctrico, las reacciones de los electrodos, etc.) también pueden actuar entre las partículas coloidales, que influyen en la estabilidad de la película [17].

En la técnica ELD y en algunos casos en la técnica EPD, en las reacciones catódicas a pH bajos, varias especies catiónicas son hidrolizadas para formar partículas coloidales de óxidos, hidróxidos o peróxidos. Las reacciones de hidrolisis dan como resultado la acumulación de partículas coloidales cerca del electrodo, la formación del depósito es causada por el proceso de hidrolisis y condensación [17].

El interés en la técnica EPD se debe a que los recubrimientos se obtienen con un espesor muy uniforme y la velocidad de depósito es constante.

2.9. Corrosión

En el estudio de los biomateriales metálicos, excepto los metales biodegradables, ha sido “*cuanto más resistentes a la corrosión, más biocompatibles*” [19]. Diversos mecanismos de corrosión pueden provocar el aflojamiento y el fracaso del implante [20]. Es ampliamente estudiado el comportamiento frente a la corrosión de los materiales de implantes metálicos, para asegurar su calidad, en el análisis de recuperación de implantes y el análisis de fallas. Los componentes más influyentes en la corrosión de los implantes “*in vivo*” son las sales disueltas. Los iones de cloruro

(y otros haluros) aumentan la corrosión de casi todos los metales e interfieren con muchos métodos de protección contra la corrosión [19].

Dos factores importantes que afectan el comportamiento frente a la corrosión en los materiales son la temperatura y el pH. Los fluidos corporales tienen una temperatura de 37 °C en condiciones normales. Se puede considerar como una temperatura constante a lo largo de la vida de un implante con respecto a la corrosión [21].

Un gráfico de potencial-corriente se conoce como curva de polarización. La aplicación de la técnica de polarización, es muy exitosa para la evaluación de la velocidad de corrosión, en el caso límite (aproximaciones) se produce la ecuación para las pruebas de corrosión, la extrapolación de Tafel [21].

2.9.1. Extrapolación Tafel

La extrapolación Tafel nos permite determinar la densidad de corrosión (I_{corr}), es directamente proporcional a la velocidad de corrosión por otro lado el potencial de corrosión (E_{corr}) es el potencial de circuito abierto (representa el estado estacionario pero no el de equilibrio). Cuanto mayor sea E_{corr} y menor I_{corr} , mejor será el comportamiento frente a la corrosión del material. Las curvas de polarización potenciodinámicas (LSV por sus siglas en inglés “Linear Sweep Voltammetry”) contienen un segmento anódico y otro catódico, como se observa en la Figura 2.3 a), el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión se determinan a través de la extrapolación de Tafel de la porción de línea recta, que se muestra en la Figura 2.3 b) y c).

La cantidad de metal eliminado por la corrosión se calcula a partir de la Ley de Faraday ecuación 2.1:

$$w = j_{corr}AtMnF \quad (2.1),$$

donde w es la masa corroída (g), M es la masa atómica del metal (g mol^{-1}), t es el tiempo (s), A es el área superficial expuesta (cm^2), F la constante de Faraday.

También se puede calcular la intensidad de corrosión (IC) se expresa en unidades de $\text{gcm}^{-2} \text{s}^{-1}$ como se muestra en la ecuación 2.2

$$CI = j_{corr}MnF \quad (2.2).$$

2.10. Revisión del estado del arte

Se ha realizado varios estudios sobre las complicaciones relacionadas con los implantes dentales, de las complicaciones más frecuentes, se encuentran la pérdida del implante, esto debido a mayor parte por el desgaste del material protésico, seguido por la fractura de la estructura, el material más elegido para los implantes dentales son de titanio [22,23].

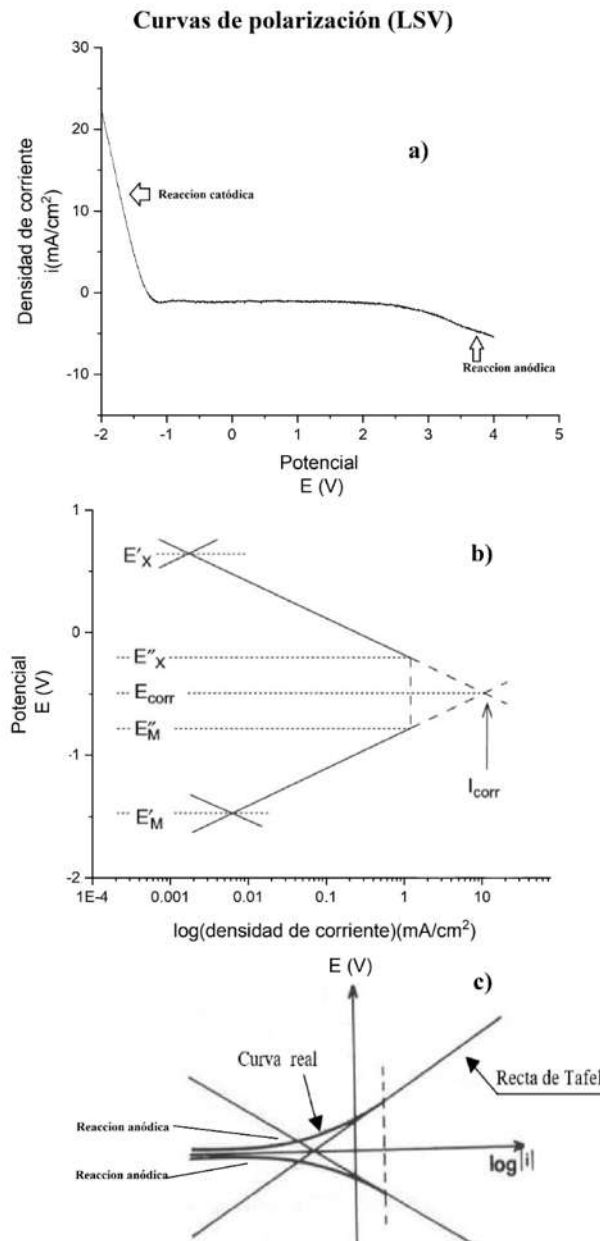


Figura 2.3. Curva Tafel para reacciones anódicas y catódicas ilustrando la densidad de corriente de corrosión en el potencial de corrosión.

Una de las importancias que es elegido el titanio como material para implantes dentales aparte de sus propiedades, por su biocompatibilidad y su bajo costo, es por la capa pasiva estable de óxido, que ofrece una resistencia a la corrosión, sin embargo se han realizado estudios de recuperación de implante [24] de titanio y aleación de titanio indicando que la película pasiva de óxido (4-6 nm de grosor) poseen propiedades mecánicas deficientes y podrían romperse a muy bajas temperaturas, tensiones de cizallamiento, o por frotamiento contra los tejidos blandos [25] lo que podrían provocar el aflojamiento y falla del implante.

La preocupación de las prótesis de titanio y sus aleaciones es la lixiviación de V y Al que podría causar diversos problemas de salud cuando la concentración de estos iones supera el nivel umbral [26].

Se han realizado estudios para mejorar las prótesis de titanio y sus aleaciones desde mejorar su capa pasiva con tratamientos térmicos [27], hasta recubrimientos para mejorar sus propiedades mecánicas o/y darle un carácter biocompatible, entre algunas técnicas de recubrimientos se encuentran, inmersión sol-gel, deposición de capa atómica (ALD), pulverización de plasma, deposición electrolítica de plasma catódica, deposición electroforética, entre otros [28-37], cada una de las técnicas tiene sus propios méritos y limitaciones.

Para mejorar las propiedades como la resistencia a la corrosión o inhibir la liberación de átomos de la aleación de titanio, se ha optado por recubrimiento de materiales bioinertes como la alúmina, al ser un material de bajo costo y por sus propiedades, se han optado para alargar la vida del implante, incluso en aleaciones de NiTi con memoria de forma (SMA) utilizados en los campos biomédicos debido a su excelente efecto de memoria de forma, superelástica, propiedades biomédicas y rendimiento frente a la fatiga [31, 32]. Sin embargo se han realizado estudios sobre recubrimiento de alúmina para determinar su bioactividad, comprobando una nula propiedad de bioactividad [33].

Se han realizado recubrimientos bioactivos, para mejorar la bioactividad de los implantes, en específicos recubrimientos biocerámicos, como recubrimientos de hidroxapatita, biovidrio 45S5 entre otros, para modificar la superficie y mejorar la osteointegración, incluso obteniendo una mejora en el aumento a la resistencia a la corrosión [28,35].

Otra alternativa para mejorar las propiedades como la resistencia a la corrosión o inhibir la liberación de átomos de la aleación de titanio y mejorar la osteointegración, es con un doble

recubrimiento, utilizando como capa intermedia un biocerámico inerte, y sobre esta superficie realizaron un recubrimiento bioactivo como el biovidrio 45S5 o hidroxiapatita [4,29].

La deposición electroforética es una técnica versátil y ofrece varias ventajas, como un aparato simple, tiempo de procesamiento corto, pocas restricciones en la forma del sustrato y procesamiento a temperatura ambiente. Se tienen muchos estudios para obtener recubrimientos por deposición electroforética sobre varios sustratos metálicos. Pero se tienen pocos estudios que hablen del mecanismo de electrodeposición usando electrolitos acuosos de sales basados en electrosíntesis de partículas de hidróxidos metálicos [28,36].

El modelo de anclaje químico de acuerdo a Machado y de Azevedo Lopez [4,28,36], inicia desde reacciones de hidrólisis y condensación que se llevan a cabo entre la suspensión precursora de los recubrimientos y el sustrato metálico (M), por otro lado el sustrato está cubierto por una capa pasiva para el caso del titanio y sus aleaciones, la capa pasiva de TiO_2 , esta capa pasiva reacciona con el agua debido a la atracción del OH^- y el titanio por diferencia de densidad de cargas, formando una monocapa de hidróxido sobre el sustrato. Por otro lado los grupos hidroxilos ligados a los elementos Z (Z elemento químico) presentes en la suspensión coloidal son ligados a la superficie del metal por medio de la película de TiO_2 , formando un hidrogel de hidróxido de Z, durante el secado y el tratamiento de sinterización térmica, reacciones de condensación se lleva a cabo. Puentes oxo (Z-O-M) son creados por la eliminación del agua, lo que lleva a la formación de la película que está anclada químicamente al sustrato, lo que resulta en un recubrimiento bien adherido. Las reacciones catódicas y la tasa de generación de OH^- son determinantes en los procesos de electrodeposición, así como la evolución de hidrogeno, pueden complicar e inervir la deposición del recubrimiento.

En lo anterior se ha resaltado la importancia sobre el estudio de los biomateriales para implantes dentales y de algunos trabajos que se han realizado en los últimos 5 años. Los recubrimientos de alúmina son buenos candidatos para mejorar la resistencia a la corrosión, pero carece de bioactividad. La técnica utilizada para el recubrimiento es ideal para un recubrimiento homogéneo sobre el sustrato en forma y simulando un poste dental. No se encontró trabajos donde se estudie recubrimiento bicapa nanoestructurado de biovidrio 45S5/ Al_2O_3 .

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental que se realizó para obtener los sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ y $45\text{S5}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ se muestra mediante el diagrama de la Figura 3.1, que se explica detalladamente en 4 etapas.

3.1. Materiales de estudio:

Como sustrato se utilizó una varilla de titanio Gr 5, ASTM B348, aleación Ti6Al4V.

Para el biovidrio 45S5 se utilizaron los siguientes reactivos:

- Tetraetil ortosilicato, TEOS ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$, ALDRICH) con un peso molecular de 208.33 g/mol una densidad de 0.933 g/ml y una pureza del 99.0 %.
- Tretilfosfato ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_4\text{P}$, ALDRICH) con un peso molecular de 182.15 g/mol una densidad de 1.072 g/ml y una pureza del 99.8 %.
- Nitrato de sodio (NaNO_3 , J.T.BAKER) con un peso molecular de 84.99 g/mol y una pureza del 99.0 %.
- Nitrato de calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, MEYER) con un peso molecular de 236.15 g/mol y una pureza del 99.0 %.
- Ácido nítrico (HNO_3 , SIGMA ALDRICH) con un 68% de pureza una densidad de 1.423 g/mol.
- Agua ionizada.

Se utilizaron los siguientes reactivos como precursores de la alúmina:

- Como precursor orgánico se usa el tri-sec-butoxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, Sigma-Aldrich).
- Alcohol butílico ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, Sigma-Aldrich).
- Ácido nítrico (HNO_3 , Sigma-Aldrich).

3.2. Primera etapa: Preparación del sustrato

De la varilla de Ti6Al4V, se obtuvieron cilindros (postes) con dimensiones de 1.5 cm de largo por 6 mm de diámetro.

Para cada muestra, se limpió su superficie de manera rigurosa, con jabón industrial, acetona, para después tratarlo a baño ultrasónico en NaOH a 10 M durante 30 min, posteriormente se dejó 24 h en solución (NaOH a 10 M), antes de usarse se trató a baño ultrasónico (15 min) para eliminar cualquier especie indeseada y se enjuagó en agua desionizada.

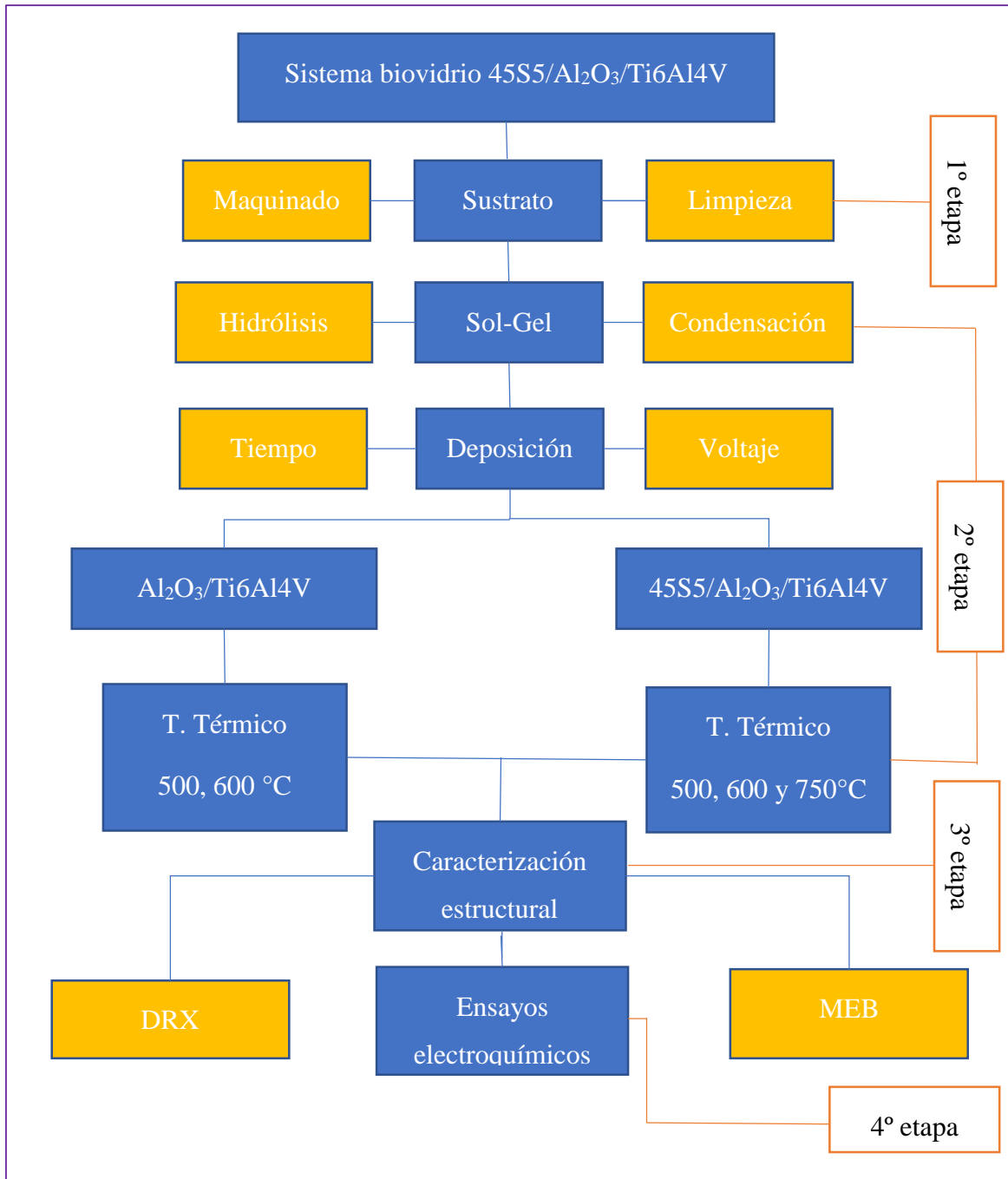


Figura 3.1. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

3.3. Segunda etapa: Preparación de los recubrimientos

3.3.1. Preparación de los recubrimientos $Al_2O_3/Ti6Al4V$

Para las mediciones del potencial zeta se utilizó el equipo NanoBrool 90Plus Zeta para el análisis de la estabilidad de la suspensión coloidal. La suspensión se utilizó para hacer los recubrimientos

mediante deposición electroforética coloidal, utilizando bajos voltajes y tiempos cortos de deposición, se fabricó una celda como se muestra en la Figura 3.2 que consta de un cilindro hueco de Ti6Al4V como contra electrodo (ánodo), mientras el poste de Ti6Al4V funciona como electrodo de estudio (cátodo), la celda cuenta con un tornillo que hace de conexión con el poste, siguiendo un diagrama común para una celda EPD como se ha descrito en investigaciones previas de equipo de trabajo [4,37].

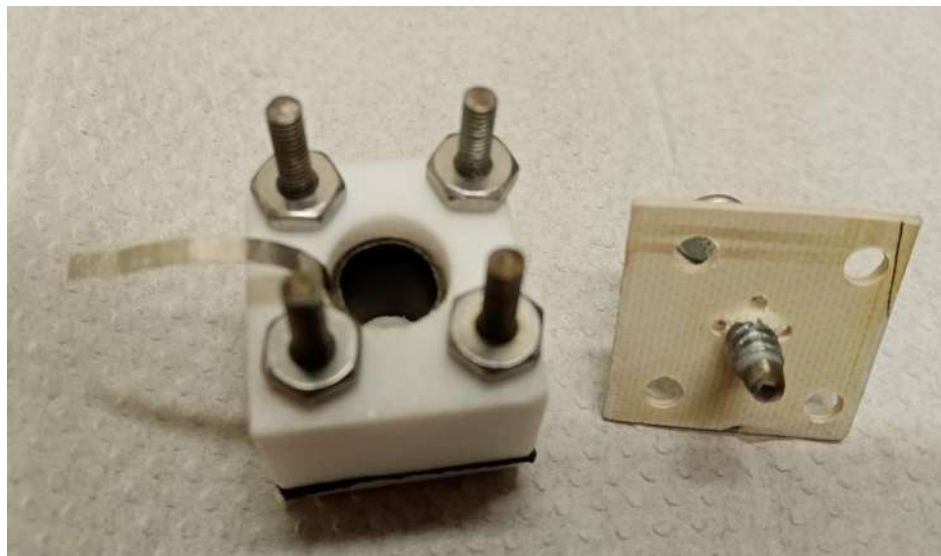


Figura 3.2. Celda electroforética empleada en la síntesis de las películas de alúmina y biovidrio 45S5.

La suspensión coloidal tiene una concentración de 0.8 M y pH de 6 aproximadamente, se agregó HNO_3 (al 36%) para obtener un pH aproximado de 2, después se transfirió de inmediato a la celda electroforética para electro sintetizar los agregados coloidales donde la primera capa de recubrimiento fue creada por el método electrolítico por el complejo hidrogel cercano a la interfaz del sustrato después los agregados coloidales más lejanos migraron al electrodo (cátodo) de acuerdo al método EPD, donde el complejo (hidrogel) se condensó y se depositó electroquímicamente sobre el poste de Ti6Al4V. Los electrodos se conectaron a una fuente de alimentación Keithley 2220G-30-1, que tiene una capacidad de hasta 30 V, con una densidad de corriente de 1.5 A, los tiempos de electrodeposición fueron 5 y 8 min. Una vez que se depositaron los recubrimientos de complejo hidróxido de aluminio, las muestras fueron tratadas térmicamente a 500 y 600 °C, en la Tabla 3.1 se muestran las variables y números de experimentos. Para todas las muestras, el calentamiento y la velocidad de enfriamiento fueron de 5 °C/min. 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, la configuración del tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.3.

Tabla 3.1. Diseño experimental factorial 2³ para la deposición electroforética para la alúmina, las variables de entradas fueron: tiempo de depósito, voltaje y temperatura de sinterizado.

Variables	Nivel bajo (-1)		Nivel alto (+1)
A = Tiempo de depósito	5 min.		8 min.
B = Voltaje	3 V		5 V
C = Temperatura de sinterizado	500 °C		600 °C
Experimentos			
Combinaciones	A	B	C
A53500	-1	-1	-1
A83500	+1	-1	-1
A55500	-1	+1	-1
A85500	+1	+1	-1
A53600	-1	-1	+1
A83600	+1	-1	+1
A55600	-1	+1	+1
A85600	+1	+1	+1

3.3.2. Preparación de las suspensiones de biovidrio 45S5

Se preparó la solución precursora del biovidrio como sigue; a partir de una solución acuosa de ácido nítrico a 0.1 M como catalizador a un pH aproximado de 1, se disolvieron los precursores de la siguiente manera: 45% tetraetilortosilicato, 6% de trefosfato, 24.5% nitrato de sodio y 24.5% de nitrato de calcio, fueron añadidos a la solución de uno a uno con intervalo de 45 minutos como se ha descrito anteriormente por equipo de trabajo. Después de las reacciones de hidrólisis y condensación, se forman complejos hidroxilos permitiendo la obtención de la suspensión coloidal.

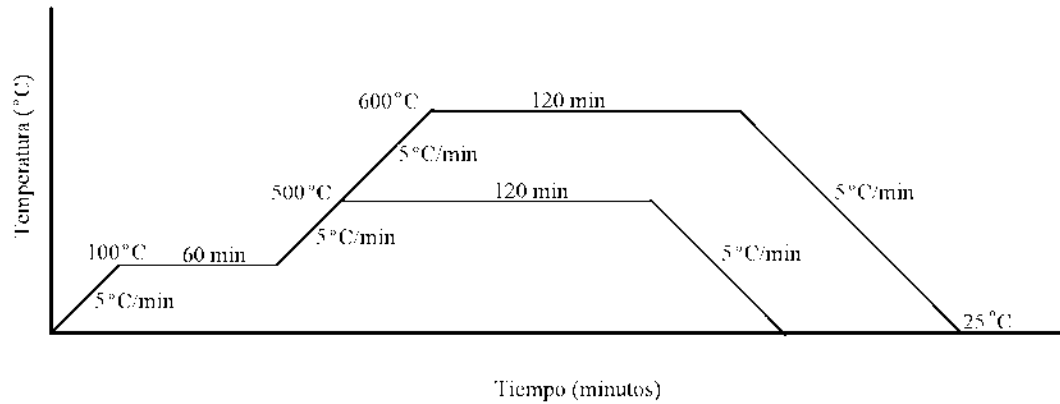


Figura 3.3. Configuración del tratamiento térmico para los recubrimientos de Al_2O_3 .

3.3.3. Preparación de los recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/ Al_2O_3 /Ti6Al4V

La deposición a temperatura ambiente se llevó a cabo en una celda electroforética (Figura 3.2), conectada a una fuente de poder Keithley 2220G-30-1. Una vez realizado el depósito del hidrogel de aluminio se secó a 100°C por una hora, y se obtuvo una estructura amorfa. La obtención de la segunda capa sobre los grupos Al-OH, partió de la suspensión coloidal precursora del biovidrio 45S4 colocada en la celda electroforética mientras que el depósito se realizó a diferentes condiciones. Se realizó un diseño experimental fraccionario 2^3 para determinar las mejores condiciones del depósito. Las variables de entrada fueron el tiempo y voltaje de depósito, así como la temperatura de tratamiento térmico de la sinterización de los depósitos bicapa. Las variables de salida fueron: morfología y uniformidad del depósito. Los recubrimientos bicapa de las muestras obtenidas fueron realizados mediante tratamiento térmico a 500, 600 y 750°C en la Tabla 3.2 se muestra las variables y números de experimentos. La velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia y la velocidad de enfriamiento fueron constantes para todas los postes como se muestra en la Figura 3.4 [4].

3.4. Tercera etapa: Caracterización estructural de los recubrimientos

- Para la obtención de difractogramas de rayos-X, se utilizó un difractómetro modelo D2 PHASER de la marca BRUKER, con un ángulo de 20-100° dos teta, tiempo de barrido 1s y con un incremento de 0.02° y una radiación monocromática de Cu $K\alpha$.

- Para la microscopia electrónica de barrido, se utilizó un microscopio JEOL modelo JSM 7600F, con un voltaje de 1.5 y 15 kV ACC. En los sistemas de $Al_2O_3/Ti6Al4V$ y $45S5/Al_2O_3/Ti6Al4V$, tratados térmicamente a las temperaturas y tiempos antes mencionados.

Tabla 3.2 Diseño experimental factorial 2^3 para la deposición electroforética del biovidrio 45S5 sobre el sistema $Al_2O_3/Ti6Al4$, las variables de entradas fueron: tiempo de depósito, voltaje y temperatura de sinterizado.

Variables	Nivel bajo (-1)	Nivel alto (+1)	
A ₂ = Tiempo de depósito	3 min	5 min	
B ₂ = Voltaje	2.75 V	3 V	
C ₂ = Temperatura de sinterizado	500 °C	600 °C	
C ₃ = Temperatura de sinterizado		750 °C	
Experimentos			
Combinaciones	A ₂	B ₂	C ₂
B32.75500	-1	-1	-1
B52.75500	+1	-1	-1
B33500	-1	+1	-1
B53500	+1	+1	-1
B32.75600	-1	-1	+1
B52.75600	+1	-1	+1
B33600	-1	+1	+1
B53600	+1	+1	+1
B32.75750	-1	-1	+1
B52.75750	+1	-1	+1
B33750	-1	+1	+1
B53750	+1	+1	+1

3.5. Cuarta etapa: Pruebas Electroquímicas

La resistencia a la corrosión se realizó mediante ensayos electroquímicos en una celda configurada con tres electrodos con un potencióstato “potentiostat SRS EC301” conectada a una computadora. Se utilizó un electrodo de platino como electrodo auxiliar, un electrodo de cloruro de plata saturado

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar si un recubrimiento sobre un sustrato es adecuado, es necesario conocer sus propiedades físicas y químicas, como es el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato o el módulo elástico de los materiales de estudio.

La expansión térmica de los materiales de estudio son:

- Ti6Al4V: $10.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: van desde $8.5\text{--}10 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.
- Biovidrio 45S5: $14\text{--}15 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

La forma de adhesión del recubrimiento sobre el sustrato por el método utilizado en esta investigación, comienza con el proceso sol-gel, donde el complejo precursor hidróxido de aluminio (hidrogel) se condensa y se deposita electroquímicamente sobre el sustrato (Ti6Al4V). La formación del recubrimiento consiste en la formación de capas donde hay una capa muy fina por debajo de la capa superior llamada capa inferior, esta capa es de grosor nanométricas, de acuerdo a la literatura su estructura tiene un gran número de límites de grano que disipan tensiones residuales provocadas por esfuerzos residuales [4,38].

4.1. Caracterización estructural del poste de Ti6Al4V

Por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) de emisión de campo (por sus siglas en inglés SEFEM) se obtuvieron las micrografías del sustrato de aleación de titanio Ti6Al4V, los recubrimientos de alúmina (Al_2O_3) y biovidrio 45S5/ Al_2O_3 sobre los postes (Ti6Al4V). En la Figura 4.1 se muestra la micrografía del sustrato de referencia (Ti6Al4V) y los picos característicos de la aleación (Ti, Al, V) mediante microanálisis EDS, el sustrato de referencia no tiene tratamiento de deposición o sinterizado térmico, a magnificaciones de 1 000X y 40 000X, se muestra una superficie no lisa, con líneas paralelas en su mayoría. Todo sustrato o pieza, tiene un tratamiento riguroso de limpieza que consiste en una limpieza con jabón industrial, acetona y baño ultrasónico en NaOH con una concentración de 10 M durante 30 min. Esto debido a la importancia y la influencia de la superficie en el momento de adherencia de los recubrimientos y las condiciones de electroforesis.

Los resultados de difracción de rayos-X (DRX) de la aleación Ti6Al4V se muestran en la Figura 4.2, el patrón correspondiente a la Figura 4.2 pertenece a los picos característicos de la fase hexagonal de la aleación con ficha técnica JCPDS #74-4578.

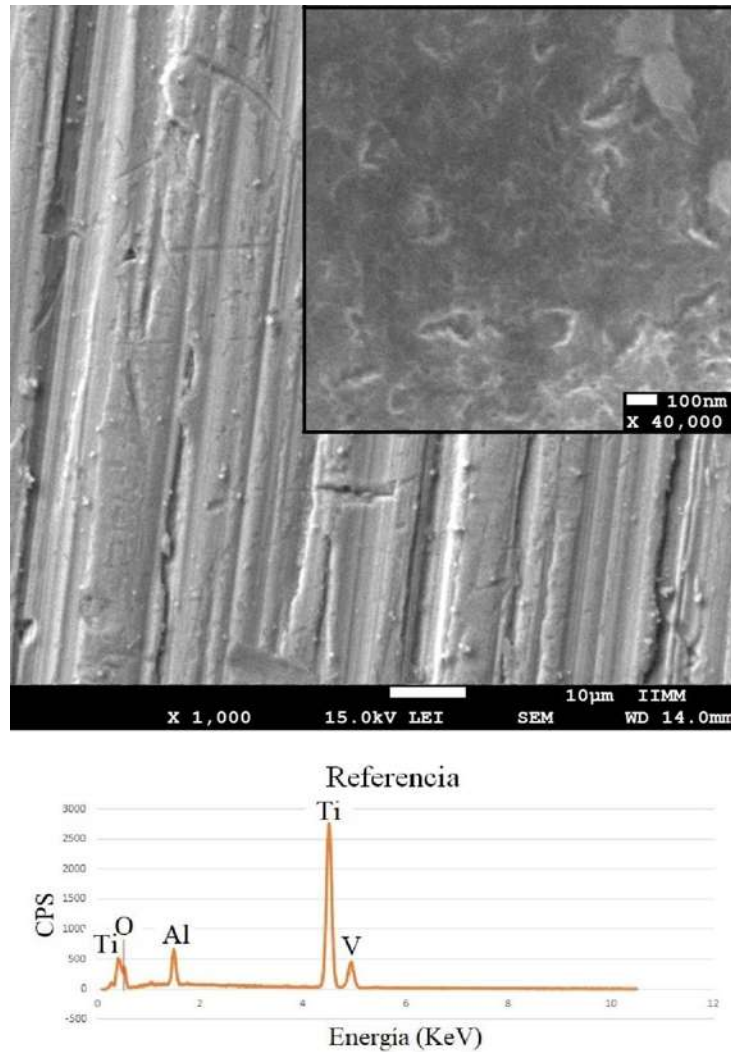


Figura 4.1. Micrografía SEFEM de la muestra de Ti6Al4V sin tratamientos de deposición o sinterizado térmico, magnificaciones de 1 000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación Ti, Al y V.

4.2. Caracterización estructural del recubrimiento de alúmina

Se utilizan tres clases de precursores para la formación de alúmina por medio de la técnica sol-gel, para la preparación de soles cristalinos son utilizados: (1) sales de alúmina inorgánica y (2) hidróxido de aluminio (bayerita) o hidróxido de óxido de aluminio (boehmita), y (3) alcóxidos de aluminio, estos últimos fueron empleados en este trabajo para la suspensión coloidal, utilizada para la deposición electroforética. La consecuencia de una alta reactividad de los alcóxidos de aluminio,

trae a menudo la adición de agentes quelantes para controlar tanto la tasa de hidrólisis como la de policondensación, el isopropóxido de aluminio y el sec-butóxido de aluminio son frecuentemente utilizados para obtener geles monolíticos de gran área superficial con estructura cristalina [39]. La importancia de la suspensión para la técnica EPD, es cuestión de compromiso, la influencia del tiempo después de la preparación de la suspensión y antes de la deposición es un factor importante (2-5 minutos), incluso el control de la humedad en el ambiente es un factor a considerar a la hora de preparar la suspensión para la deposición electroforética. La importancia de las variables de deposición electroforética que dependen de todo el proceso, son el voltaje y el tiempo de depósito, siendo el voltaje el que controla el campo eléctrico generado entre los electrodos.

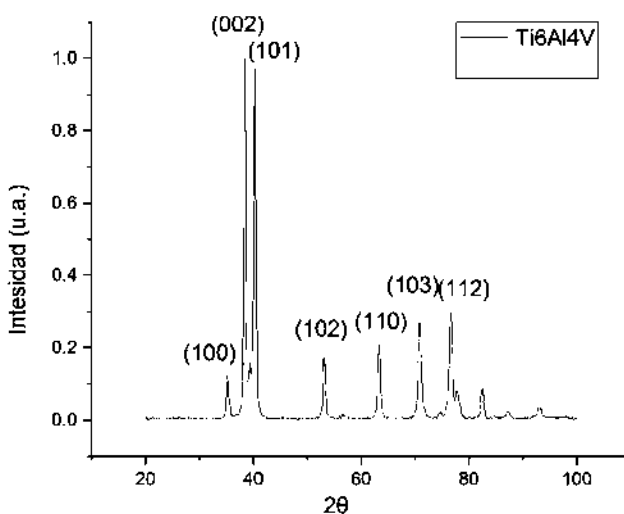


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X de la aleación Ti6Al4V sin tratamientos de deposición o sinterizado térmico.

Los resultados de difracción de rayos X para los recubrimientos de alúmina tratados térmicamente a 500 y 600 °C se muestran en la Figura 4.3. Los patrones obtenidos por los recubrimientos A85500 y A85600 indican que a temperaturas de 500 y 600 °C, la estructura cristalográfica del recubrimiento corresponde a γ -Al₂O₃. Se han reportado dificultades a la hora de identificar las fases de la alúmina tratadas térmicamente a diferentes temperaturas por medio de DRX por el método sol-gel [40], considerando la dificultad de percibir los patrones de DRX para recubrimientos con espesores delgados, en la Figura 4.3 se muestra un cambio en la intensidad de los picos, con el pico

de mayor intensidad a 38.4 y otro de menor intensidad 42.5° , para los recubrimientos de alúmina tratadas a 500 y 600°C [40].

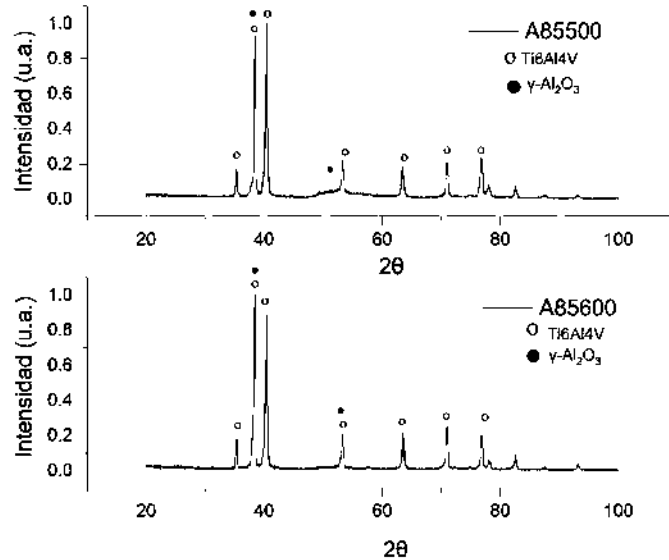


Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos de alúmina con sinterizado térmico a 500 y 600°C .

En las Figuras 4.4 y 4.5 se muestra micrografías a través de MEB de emisión de campo, composición química mediante un microanálisis EDS y mapeo químico por EDS para la muestra A83500, la cual tiene como variables de depósito 8 minutos con un voltaje de 3 V , con un sinterizado térmico de 500°C . En la Figura 4.4 se observa a magnificación de $1\ 000\times$, un depósito uniforme y bien adherido, siguiendo la morfología del sustrato. En la parte superior derecha de la Figura 4.4 se observa a magnificación de $40\ 000\times$ una superficie sin características y sin granos bien definidos, una capa superficial sin defectos estructurales y homogénea, en la composición química mediante un microanálisis EDS, se muestran los picos característicos de la aleación y el recubrimiento de Al_2O_3 , debido a que para la aleación los picos característicos coinciden con los picos característicos del recubrimiento de Al_2O_3 (A, O), no se distingue una diferencia y es muy similar al microanálisis EDS de la Figura 4.1 correspondiente al sustrato sin recubrimiento. La Figura 4.5 se observa un mapeo químico por EDS (mapeo elemental por EDS) de la muestra A83500, con magnificación de $20\ 000\times$, no se distingue el recubrimiento, esto debido que se

notaría mayor intensidad para el elemento Al y O, y menos intensidad para los otros elementos (Ti, V), lo que pronostica un recubrimiento de grosor nanométrico.

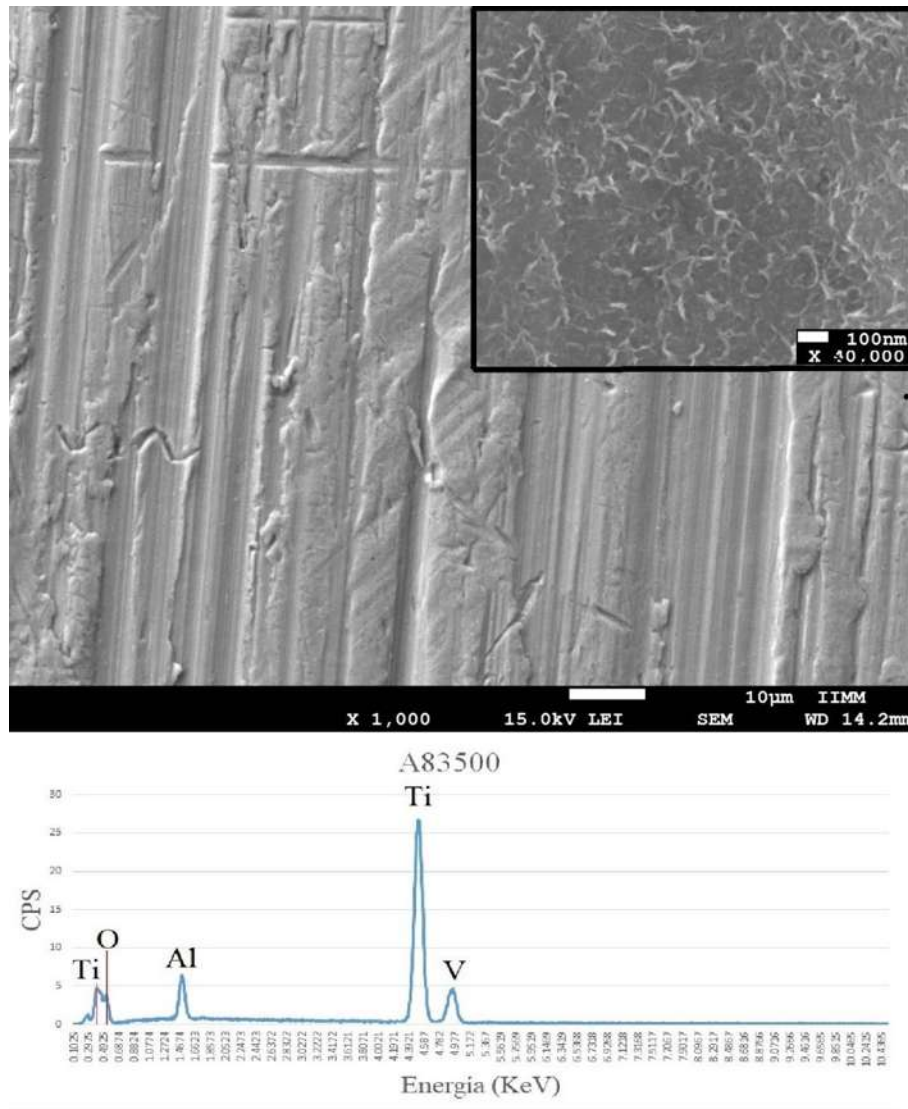


Figura 4.4. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 .

Las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran micrografías a través de MEB de emisión de campo y mapeo químico por EDS de la muestra A53500, con variables de depósito de 5 minutos con un voltaje de depósito de 3 V y sinterizado térmico de 500 °C, siendo la única diferencia de la muestra A83500 (Figura 4.4), la variable del tiempo de depósito (5 y 8 minutos, respectivamente). En la Figura 4.6 se muestra a magnificación de 1 000X, un depósito uniforme y bien adherido, siguiendo la

morfología del sustrato, a una magnificación de 40 000X muestra una superficie similar a la muestra de referencia (Figura 4.1, a una magnificación de 40 000X), al contar con un tiempo menor

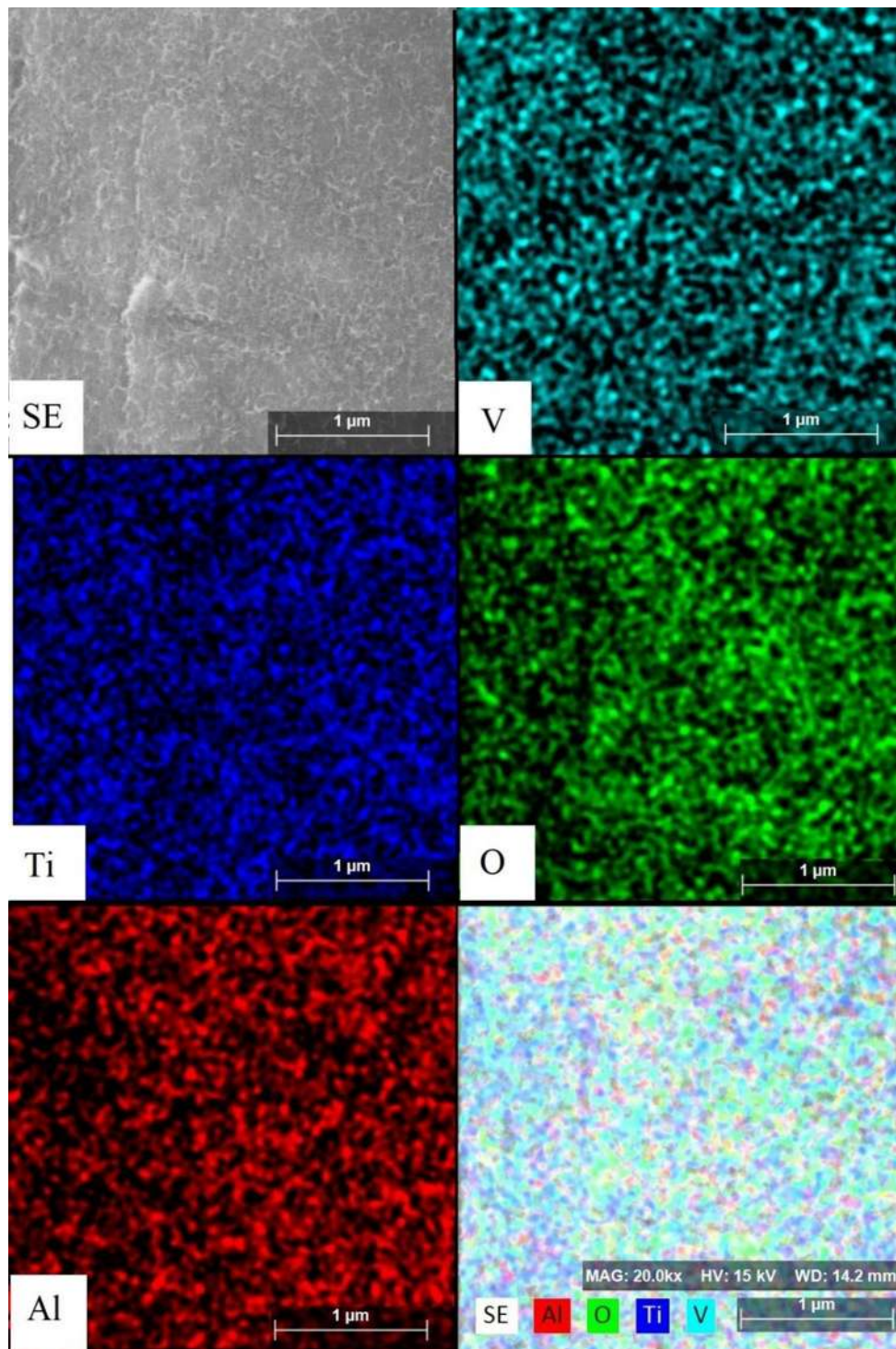


Figura 4.5. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83500 correspondiente.

de depósito se estima un grosor menor del recubrimiento, de acuerdo a estudios sobre procesos electroforéticos [36], en la composición química mediante un microanálisis EDS (parte inferior de la Figura 4.6), se observa los picos característicos de la aleación y el recubrimiento de Al_2O_3 , debido a que para la aleación los picos característicos coinciden con los picos característicos del recubrimiento de Al_2O_3 (A, O) no se distingue una diferencia y es muy similar al microanálisis EDS de la muestra de referencia y la muestra A83500 (Figura 4.1 y 4.4 respectivamente). En la Figura 4.7, para el mapeo químico por EDS (mapeo elemental por EDS) de la muestra A53500, a magnificación de 20 000X, se muestra un recubriendo sin características, esto debido que se notaría mayor intensidad para el elemento Al y O, y menos intensidad para los otros elementos (Ti, V), lo que pronostica un recubrimiento de grosor nanométrico.

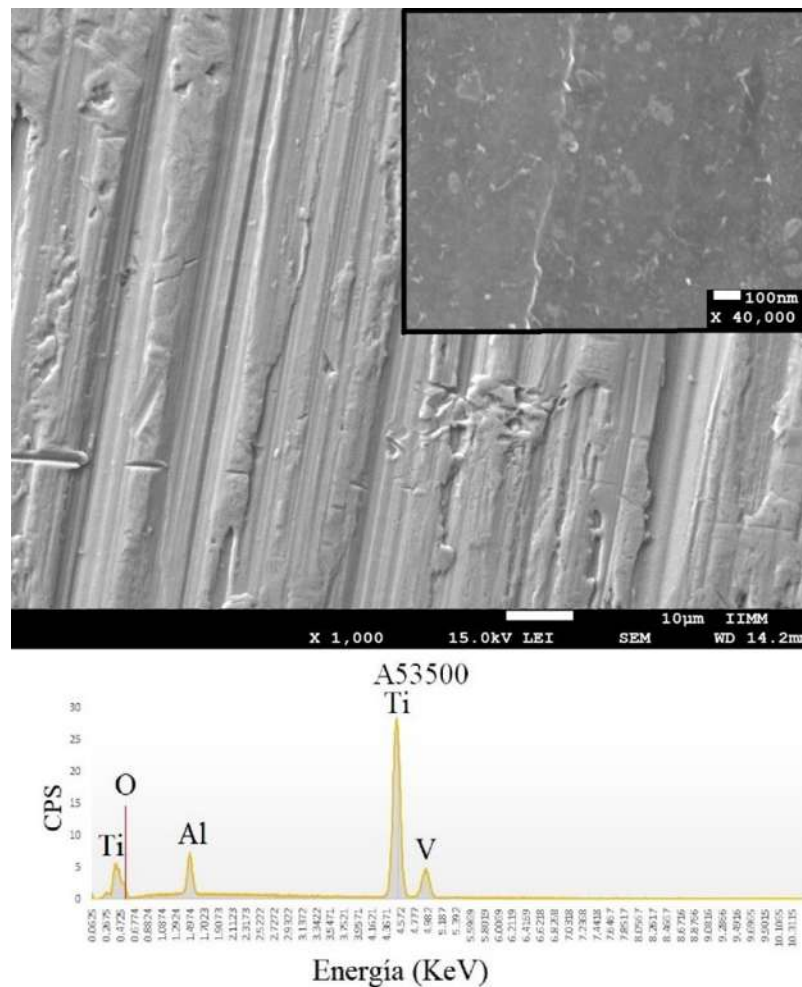


Figura 4.6. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A53500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 .

Resaltando la importancia que la deposición del recubrimiento por la técnica de EPD es por medio de capas, la primera capa nombrada como capa inferior [4,36] formada por reacciones catódicas, que consisten en hidrólisis y condensación sobre la interfaz entre la suspensión y el cátodo, formando una capa fina [17].

En las Figura 4.8 a la Figura 4.11 se muestran micrografías a través de MEB de emisión de campo, composición química mediante un microanálisis EDS y mapeo elemental por EDS, para las muestras A83600 (Figura 4.8 y 4.9) y A53600 (Figura 4.10 y 4.11), con variable de depósito de 8 y 5 minutos (variables de tiempo de depósito) respectivamente, con un voltaje de 3 V y un tratamiento de sinterizado de 600 °C para ambas muestras. De las micrografías de las Figuras 4.8 (muestra A83600) y 4.10 (muestra A53600) a una magnificación de 40 000X, que se muestra en la parte superior derecha, se observa una estructura fina y compacta de la capa superficial del orden nanométrico sin defectos estructurales y homogénea con una mayor densificación que las observadas para las muestras tratadas térmicamente a 500 °C (A83500 y A53500). En la composición química mediante un microanálisis EDS que se observa en la parte inferior de la Figura 4.8 y 4.10, los picos característicos de la aleación y el recubrimiento de Al_2O_3 , debido a que para la aleación los picos característicos coinciden con los picos característicos del recubrimiento de Al_2O_3 (A, O) no se distingue una diferencia y es muy similar al microanálisis EDS de la muestra de referencia (Figura 4.1). La microestructura nanométrica y homogénea de estos recubrimientos permite mejorar su protección química, mecánica y térmica, prediciendo un buen comportamiento a la corrosión. [41, 42]. Para las Figuras 4.9 y 4.11 se muestran micrografías a una magnificación de 20 000X de los mapeos químicos por EDS (mapeo elemental por EDS) de las muestras A83600 y A53600, no es posible distinguir el recubriendo, esto debido que se notaría mayor intensidad para el elemento Al y O, y menos intensidad para los otros elementos (Ti, V), lo que pronostica un recubrimiento de grosor nanométrico.

En la Figura 4.12 se observa una serie de micrografías a través de MEB de emisión de campo, para una muestra con las mismas variables de depósito que la muestra A83600, a magnificaciones de 500X, 10 000X y 100 000X. En la micrografía a magnificación de 500X, se puede apreciar interrupciones en el recubrimiento (zona 1), con un diámetro aproximado de 1 μm de conformidad con la micrografía a magnificación de 10 000X, donde se puede apreciar el recubrimiento en la zona 2, mientras que en la zona 1 se observa de manera más precisa la ausencia del recubrimiento.

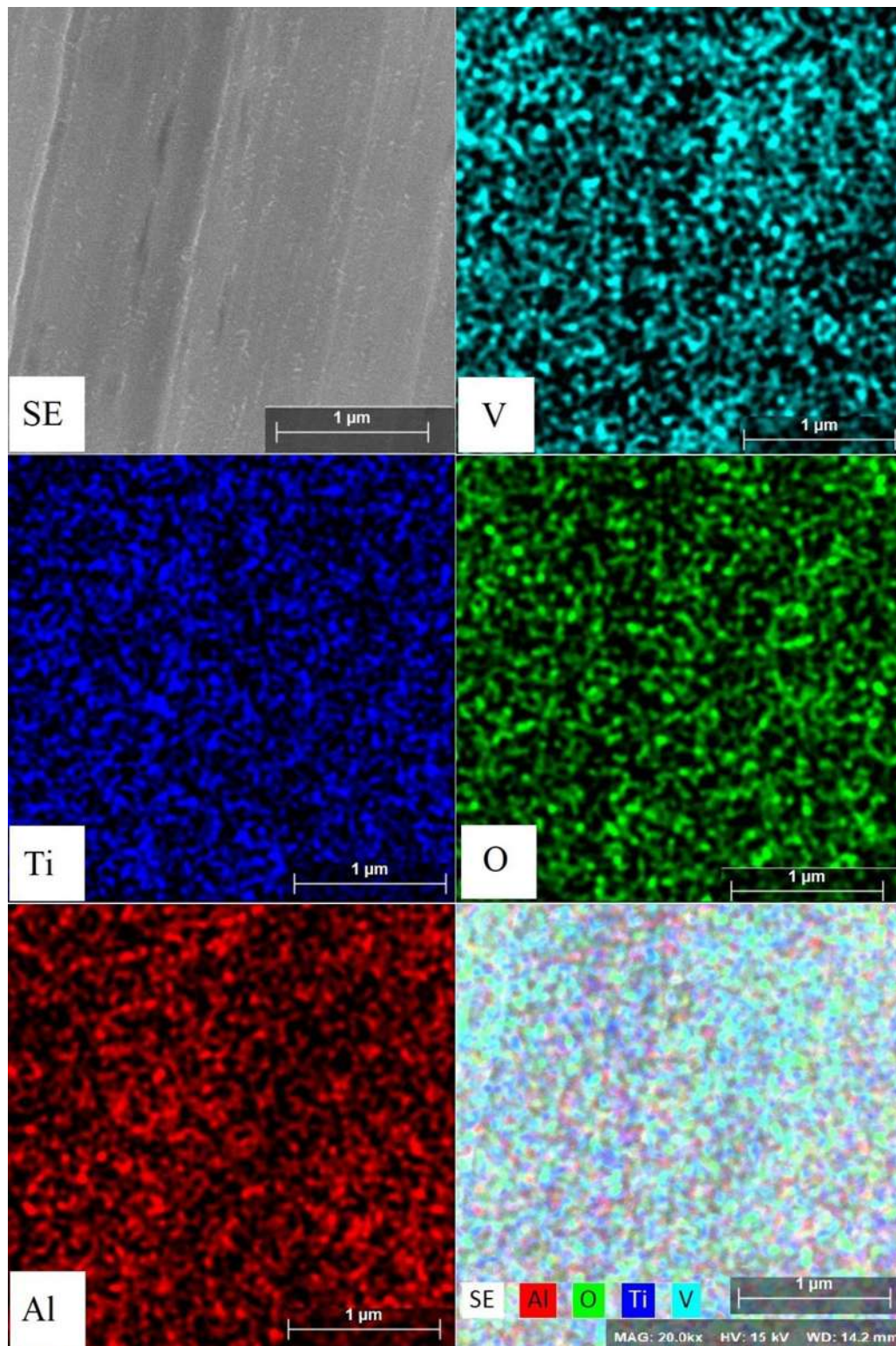


Figura 4.7. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A53500.

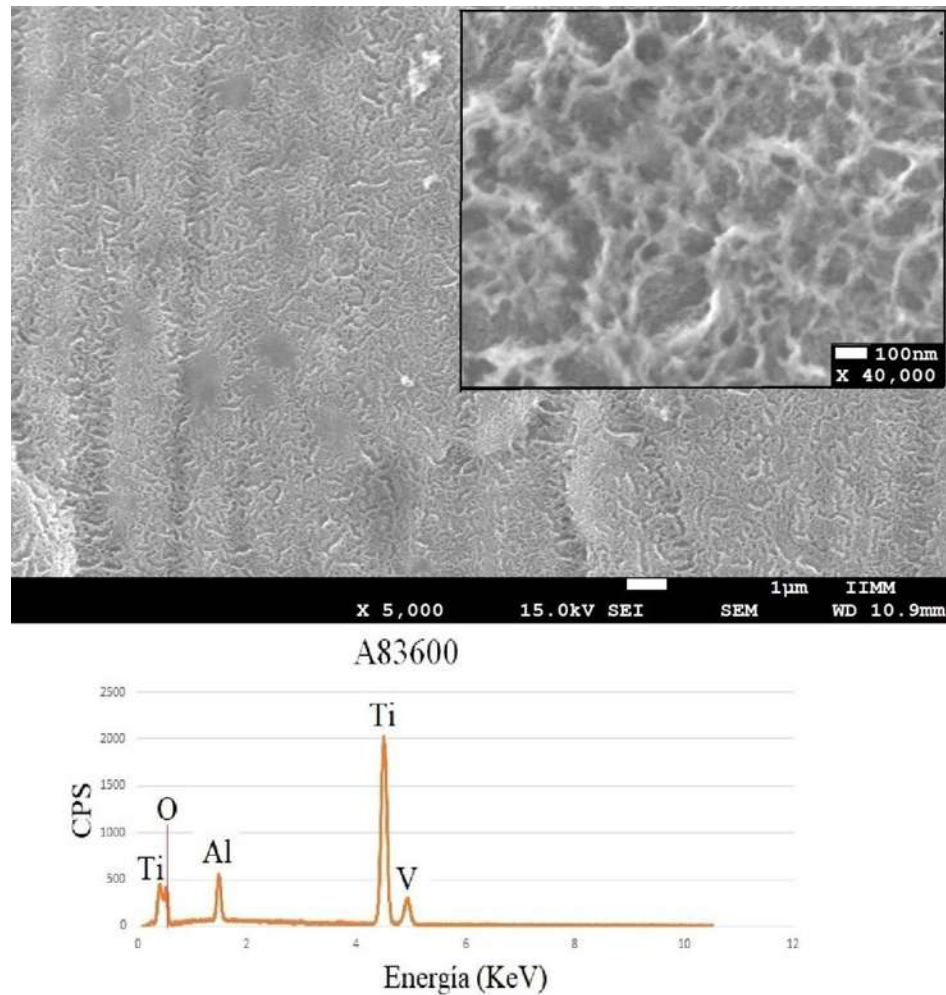


Figura 4.8. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 5000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 .

La zona 1 se puede apreciar en la parte superior derecha de la Figura 4.12 a una magnificación de 100 000X, la interrupción del recubrimiento puede estar relacionado con una interferencia entre la capa pasiva antes de la deposición del recubrimiento. Cabe destacar la importancia del tratamiento de limpieza para evitar este tipo de defectos en los recubrimientos. Mientras que en la composición química mediante un microanálisis EDS que se muestra en la parte inferior de la Figura 4.12, se obtuvo los picos característicos de la aleación y el recubrimiento de Al_2O_3 , de la zona 1 y la zona 2 siendo muy similares, y no se distingue una diferencia al microanálisis EDS de la muestra de referencia de la Figura 4.1.

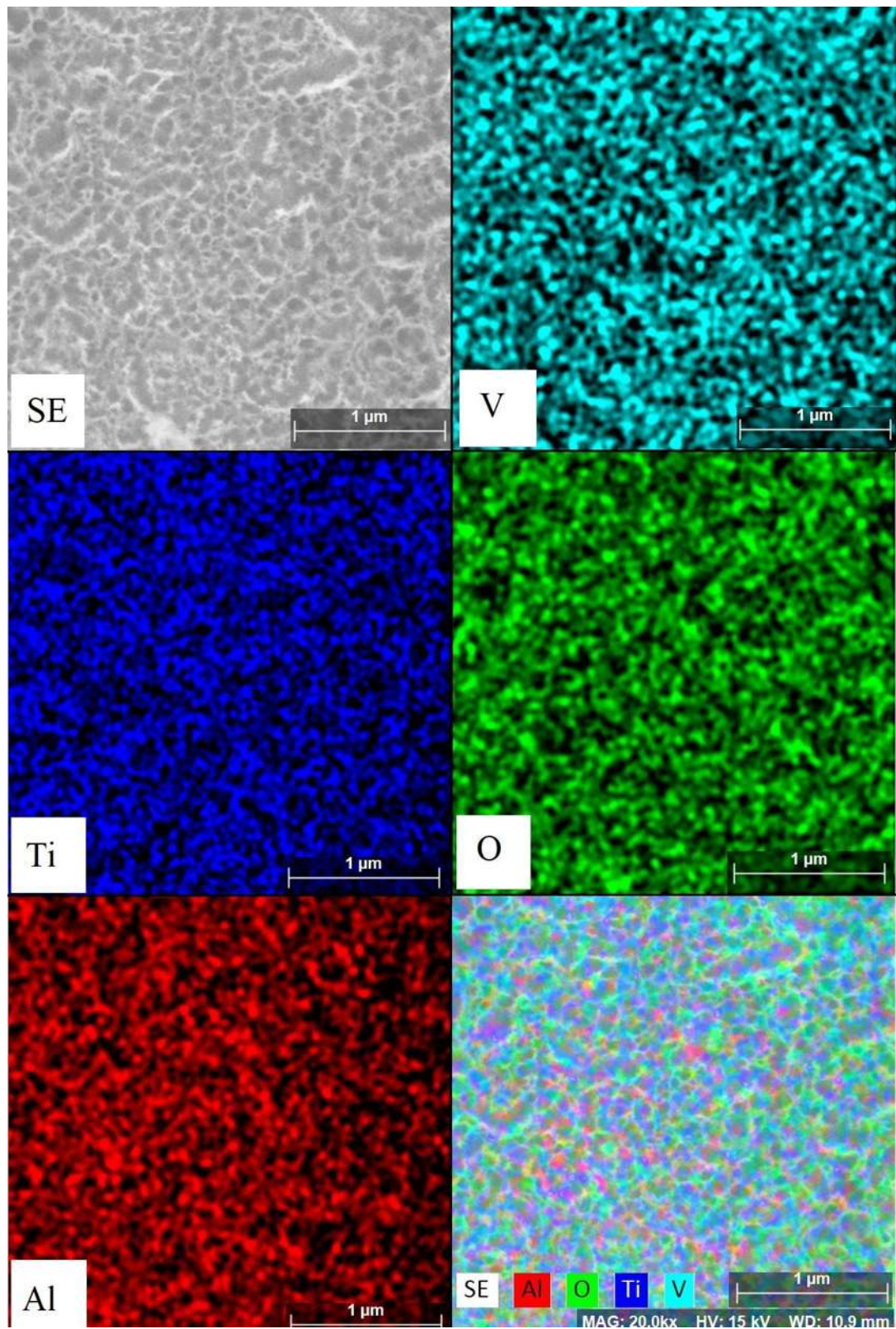


Figura 4.9. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83600.

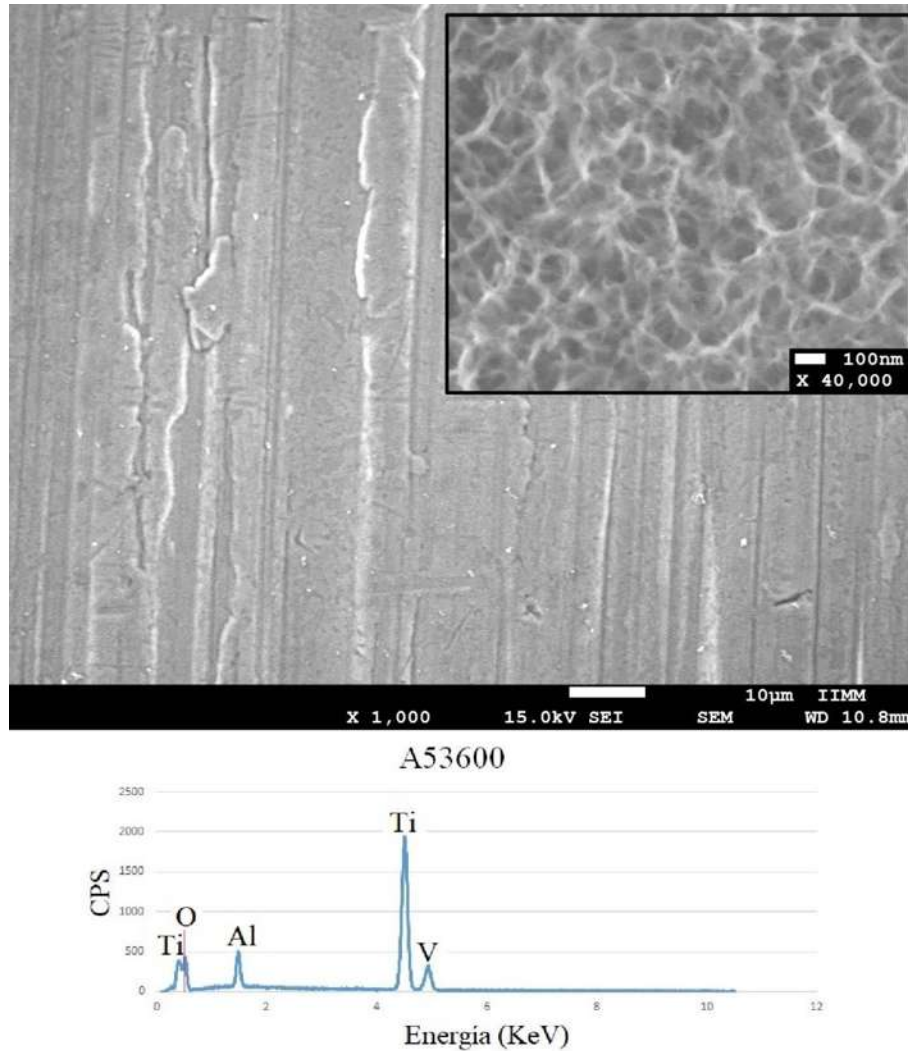


Figura 4.10. Micrográficas SEFEM de emisión de campo de la muestra A53600, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 .

En la Figura 4.13 se muestra el mapeo químico por EDS (mapeo elemental por EDS), de la muestra A83600 a magnificación de 20 000X, se muestra la zona 1 y 2, donde se distingue de forma poco perceptible una leve ausencia del recubrimiento, esto debido a que existe una menor presencia de oxígeno (elemento O) en la zona 1, mientras que por su parte el vanadio (V), el aluminio (Al) y el titanio (Ti) muestran una presencia más uniforme de la aleación Ti6Al4V.

La Figura 4.14 muestra micrográficas a través de MEB de emisión de campo a magnificación de 5 000X y 10 000X de la muestra A53600. Se observa un recubrimiento homogéneo y bien adherido siguiendo la morfología característica del sustrato, una de las ventajas de la técnica por deposición electroforesis [4, 43].

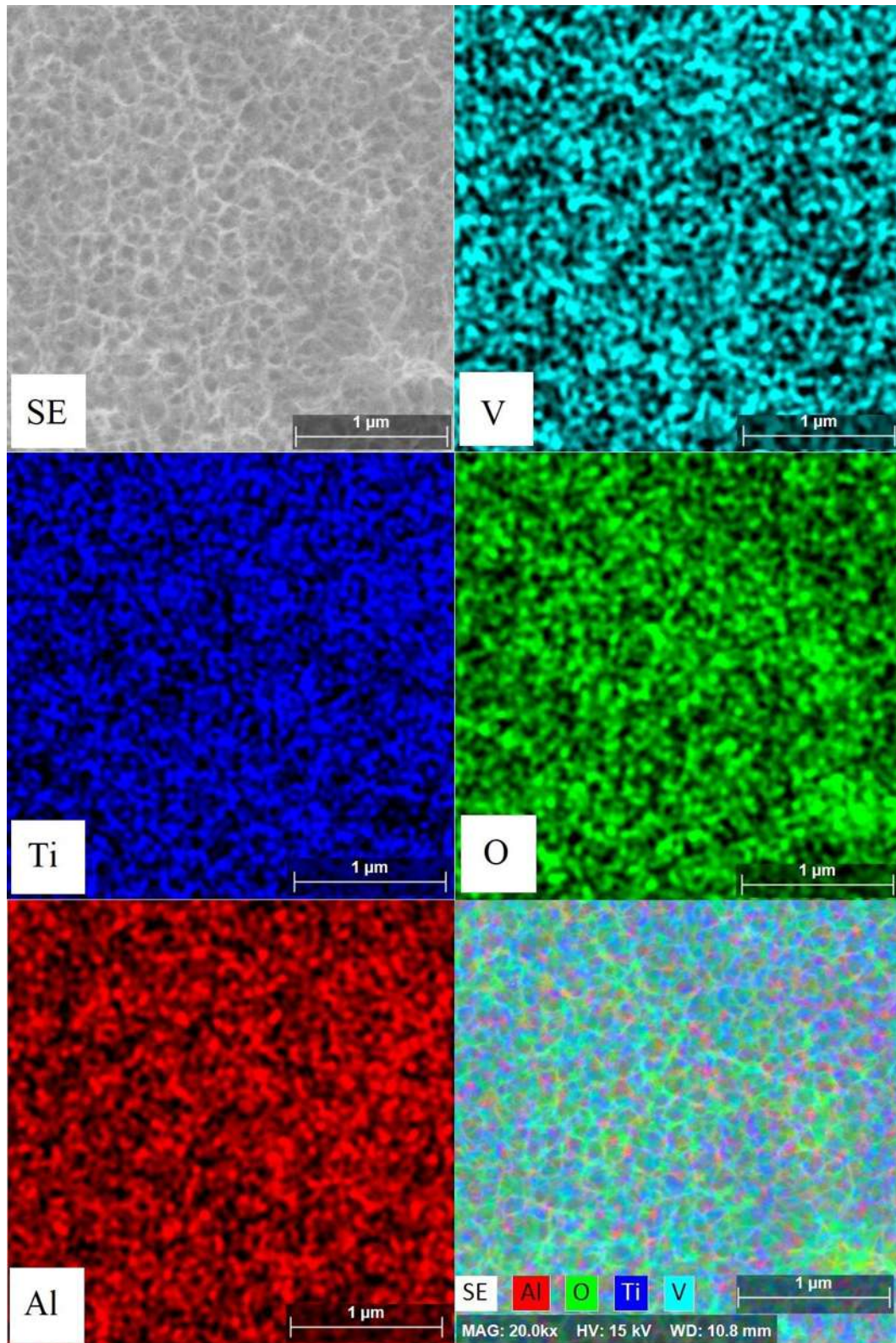


Figura 4.11. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A53600.

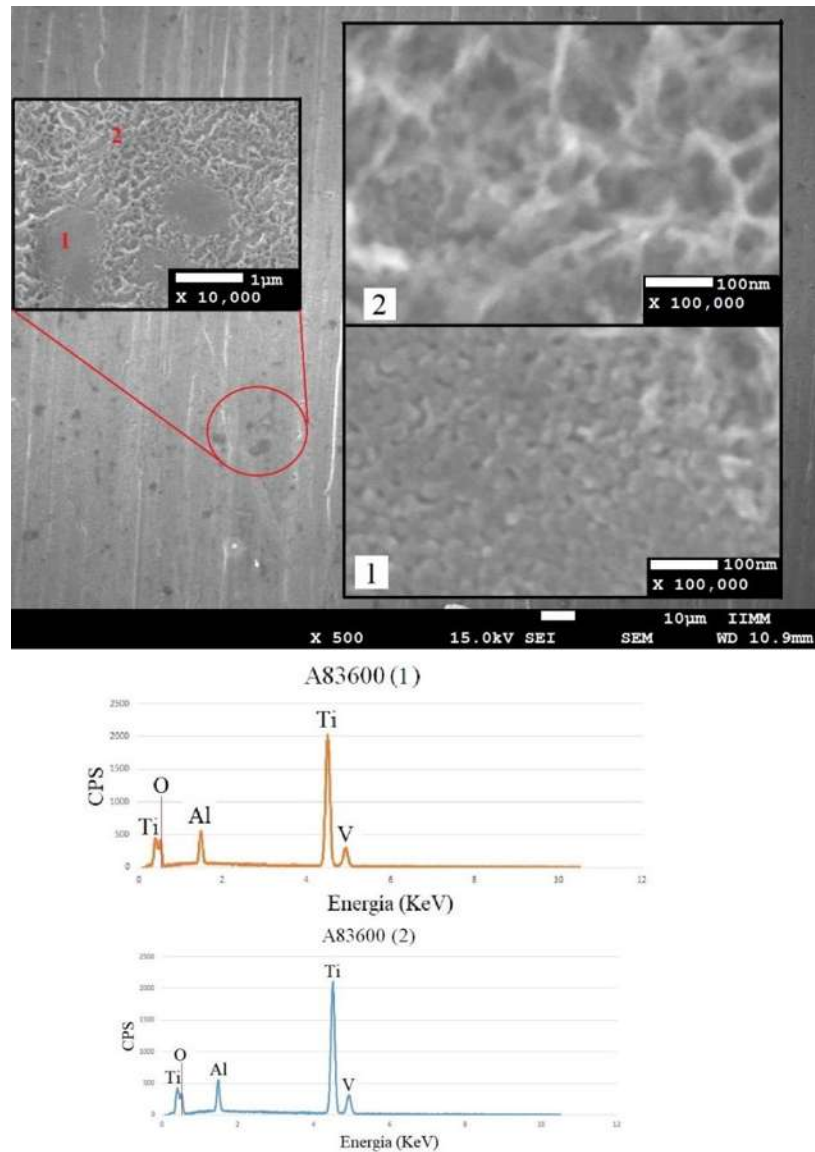


Figura 4.12. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A83600, recubrimiento de Al₂O₃ a magnificaciones de 500X, las imágenes insertadas están a 10 000X y 100 000X. EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al₂O₃ de la zona 1 y 2.

Castro Braga y col. [44] realizaron recubrimientos de alúmina, sobre un recubrimiento de bohemia y sílice depositada sobre un sustrato de acero al carbono AISI 1020. Utilizaron el método de recubrimiento por inmersión sol-gel, lo sometieron a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas para mejorar la resistencia a la corrosión de la película de alúmina. Las temperaturas del tratamiento térmico utilizado fueron un factor decisivo en sus propiedades. El primer recubrimiento de bohemia tratada a 400 °C es morfológicamente similar a la muestra A53500 y A83500 de las Figuras 4.4 y 4.6.

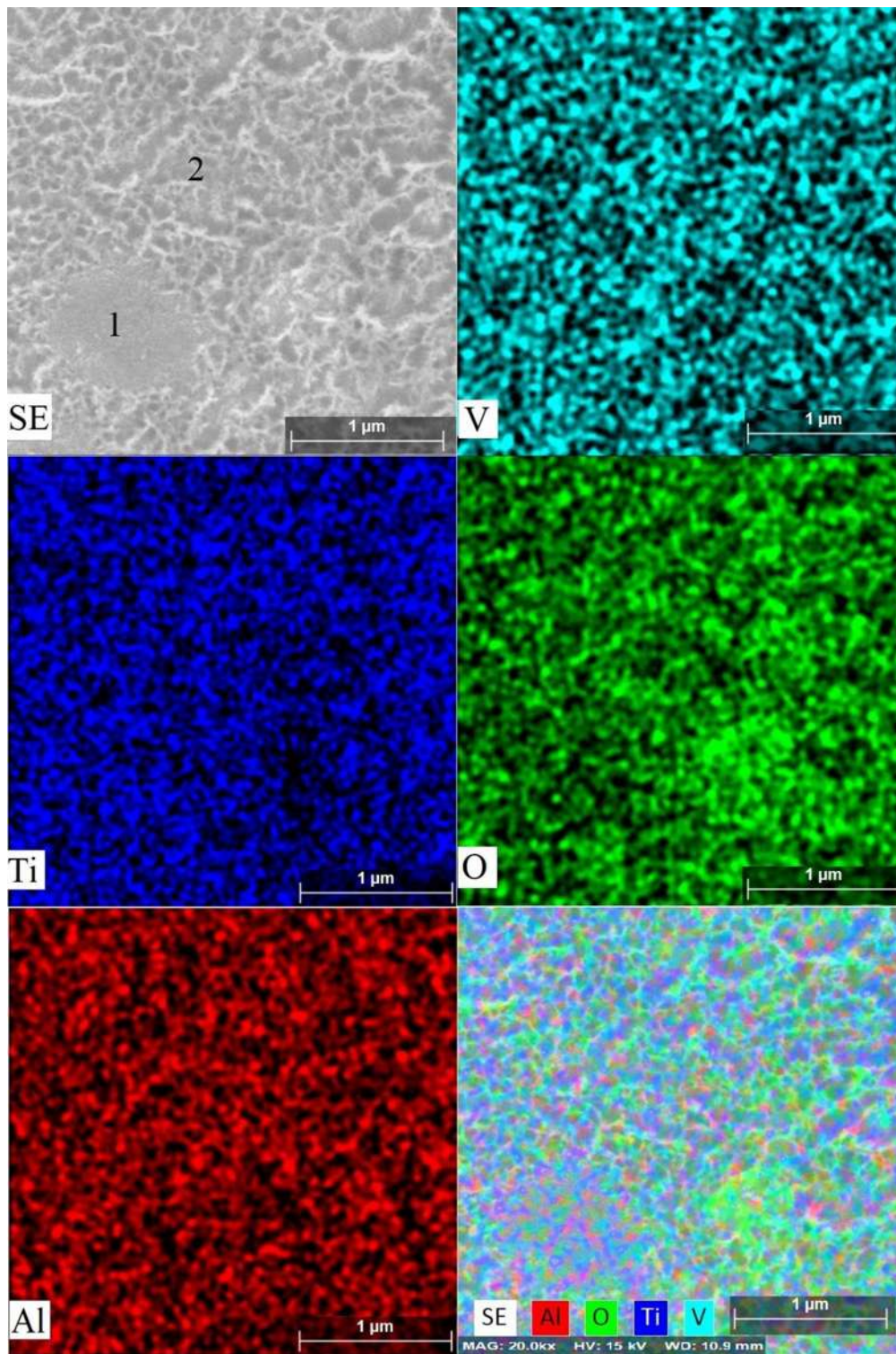


Figura 4.13. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A83600.

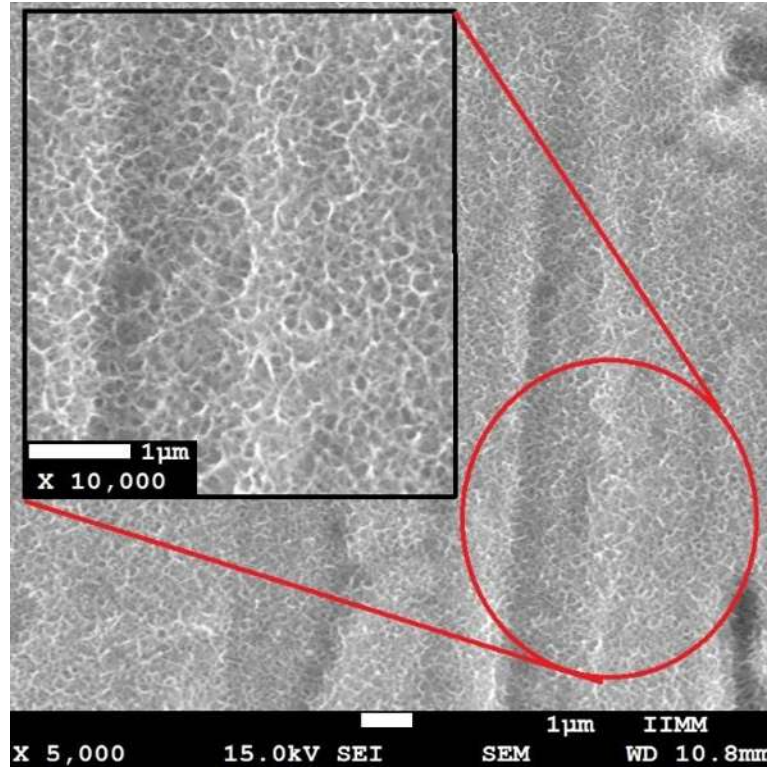


Figura 4.14. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A53600, recubrimiento de Al₂O₃ a magnificaciones de 5000X y la imagen insertada está a 10 000X.

Mientras que el recubrimiento de bohemita tratada a 600 °C observaron recubrimientos menos homogéneos, es decir defectos estructurales en el recubrimiento, debido a contracciones provocadas por el enfriamiento del material cerámico, contrario a lo que se observa en la Figura 4.8 correspondientes a las muestra A83600 con un recubrimiento homogéneo es decir sin defectos estructurales, esto debido a la técnica utilizada (EPD). Según Alfonse y Courty [45] la morfología de la bohemita y la alúmina transitoria tienen diferencias significativas, dependiendo de la temperatura a la que se someten.

La calidad del recubrimiento es clave para su funcionalidad y durabilidad, debido a que las grietas degradan sus propiedades (propiedades físicas, químicas) [41]. En las Figuras 4.15 y 4.16 se observan micrografías a través de MEB de emisión de campo, composición química mediante un microanálisis EDS y mapeo elemental por EDS, para las muestra A85500, sus variables de depósito fueron de 8 minutos de depósito con un voltaje de 5 V a una temperatura de sinterizado de 500 °C, en la Figura 4.15 se observa a magnificación de 1 000X, 5 000X, y 100 000X un cambio en su morfología, que consiste en una separación entre el recubrimiento de aproximadamente 5 µm, en comparación con la muestra A83500 (Figura 4.4) de morfología homogénea, la diferencia

entre sus variables de depósito consiste en el voltaje que se aplicó de 3 y 5 V. En la micrografía de la Figura 4.14, se puede apreciar la capa inferior (1) y la capa superior (2), se aprecia una apertura en la capa superior debido al tratamiento de sinterizado, consecuente a la eliminación del agua, mientras que puentes oxo son creados, esto ocurre por reacciones de condensación a través del mecanismo de oxolación ocurrido en el hidrogel precursor de la alúmina sobre el sustrato de la aleación Ti6Al4V. Mediante un microanálisis EDS que se observa en la parte inferior de la Figura 4.15, se muestran los picos característicos de la aleación y el recubrimiento de Al_2O_3 , de la capa superior (zona 1), observando un aumento en los picos característicos del aluminio (Al) y el oxígeno (O) y una disminución de los elementos titanio (Ti) y vanadio (V), en comparación con los microanálisis EDS de la muestra de referencia (Figura 4.1).

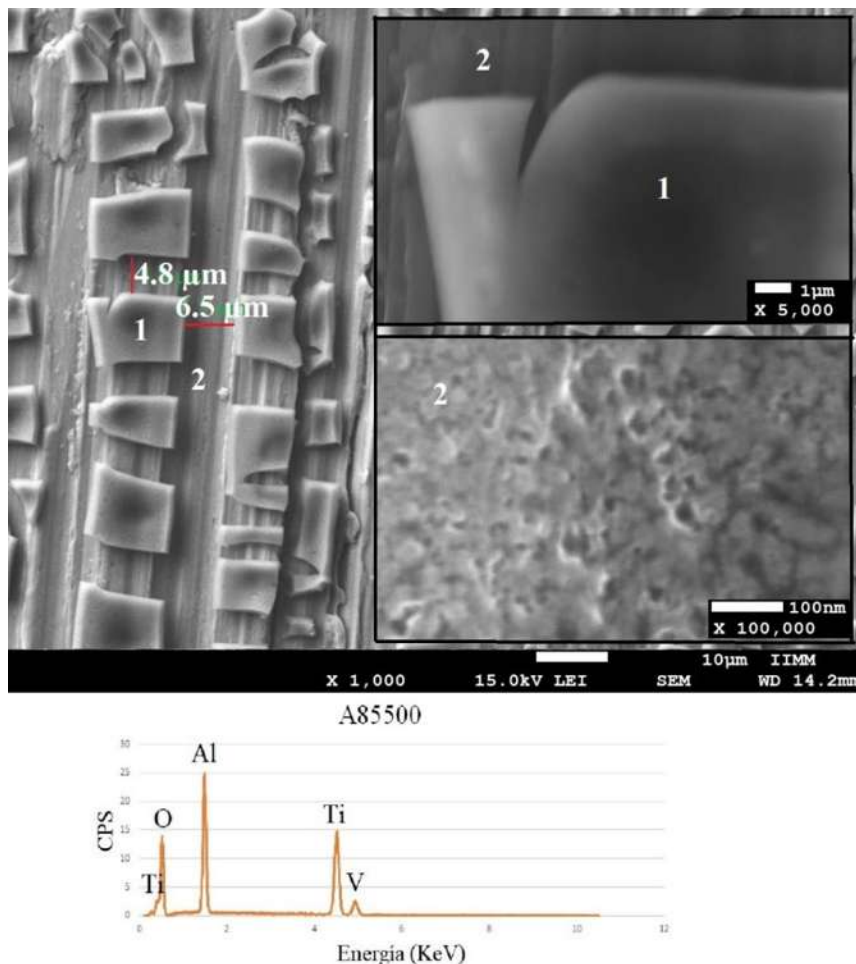


Figura 4.15. Micrograffías SEFEM de emisión de campo de la muestra A85500, recubrimiento de Al_2O_3 a magnificaciones de 1000X, las imágenes insertadas están a 5000X, y 100 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al_2O_3 de la zona 1

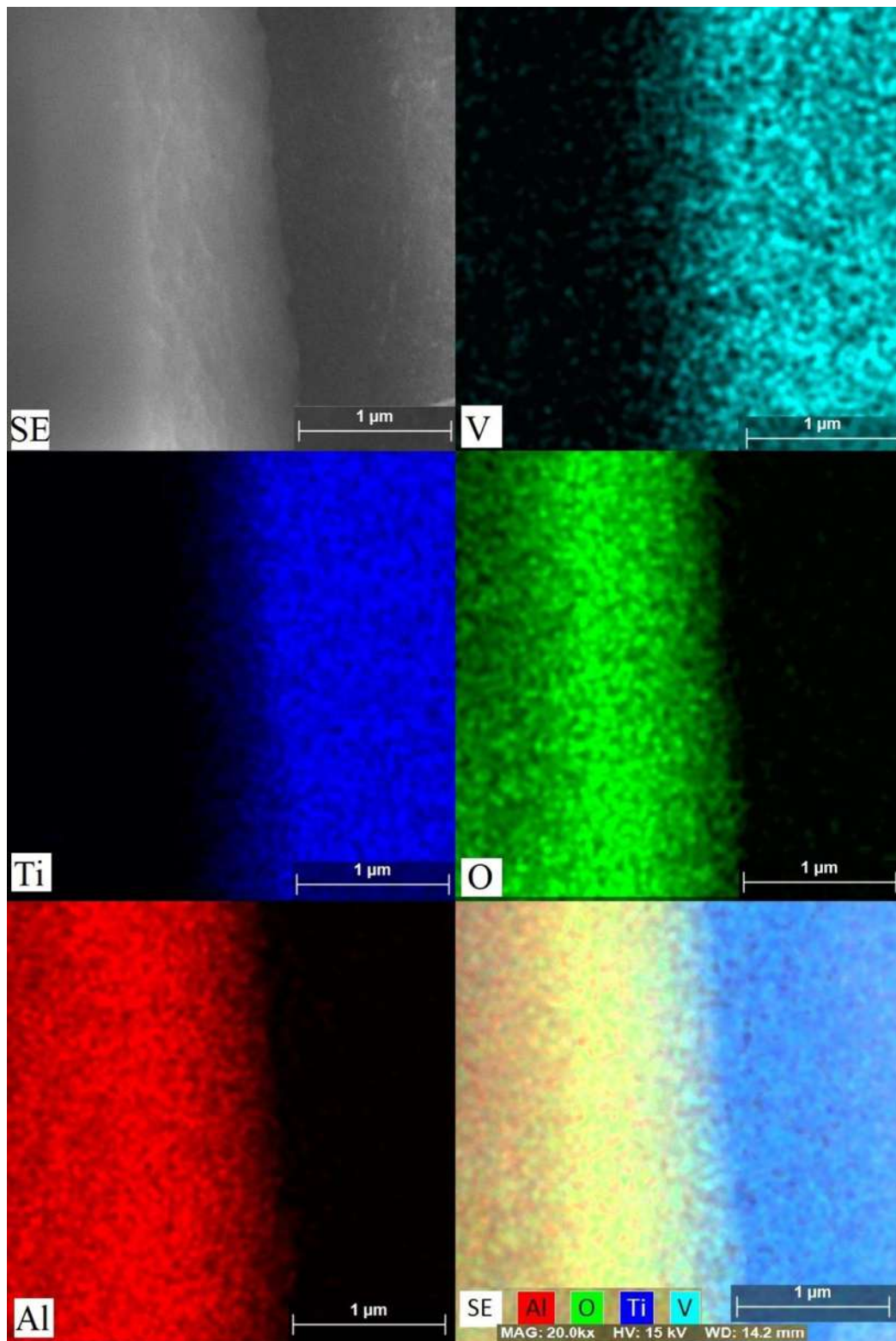


Figura 4.16. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A85500.

En el mapeo químico por EDS de la muestra A85500 de la Figura 4.16 se observa a magnificación de 20 000X, la diferencia entre un recubrimiento de mayor grosor que las muestras anteriores (Figuras 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 y 4.13), esto debido que al incidir el haz de electrones con la superficie de la muestra, el tamaño del volumen de interacción no alcanza a penetrar el recubrimiento en su totalidad para llegar al sustrato, se observa la ausencia de los elementos de vanadio (V) y titanio (Ti) donde sobresale los elementos de aluminio (Al) y oxígeno (O) correspondiente al recubrimiento de Al_2O_3 .

En la Figura 4.17 se observa una interrupción en la capa inferior en la zona 2 esto puede ser debido a esfuerzos mecánicos residuales efecto de la temperatura, generando tensiones térmicas durante el calentamiento y contracciones durante el enfriamiento, por consiguiente se obtiene una separación de la capa superior e inferior. Mediante un microanálisis EDS que se observa en la parte inferior de la Figura 4.17.

Las Figuras 4.18 y 4.19 correspondiente a la muestra A55500 y las Figuras 4.20 y 4.21 correspondiente a la muestra A55600, se observa una apertura en la capa superior pero no en la parte inferior como fue observado por Machado [39] a diferentes temperaturas. Las grietas del recubrimiento a menudo se atribuyen a la contracción por secado durante la deshidratación del hidróxido mediante el sinterizado térmico o incluso el secado natural al aire [36,43] y se acentúan más en recubrimientos gruesos [41]. En la Figura 4.19 se muestra una micrografía a 10 000X y 100 000X correspondiente a la muestra A55500, se muestra la capa superior (zona 2) y la capa inferior (zona 1), la composición química se obtuvo mediante un microanálisis EDS, los picos característicos del sustrato de la aleación Ti6Al4V (Ti, Al, V) y los picos característicos del recubrimiento de Al_2O_3 (Al, O), se detectan los picos de Al y O de la zona 1 a magnificaciones de 100 000X. En la Figura 4.21 se muestra un mapeo químico por EDS correspondiente a la misma muestra de la Figura 4.20 donde se observa un mayor porcentaje de aluminio y oxígeno en la capa superior.

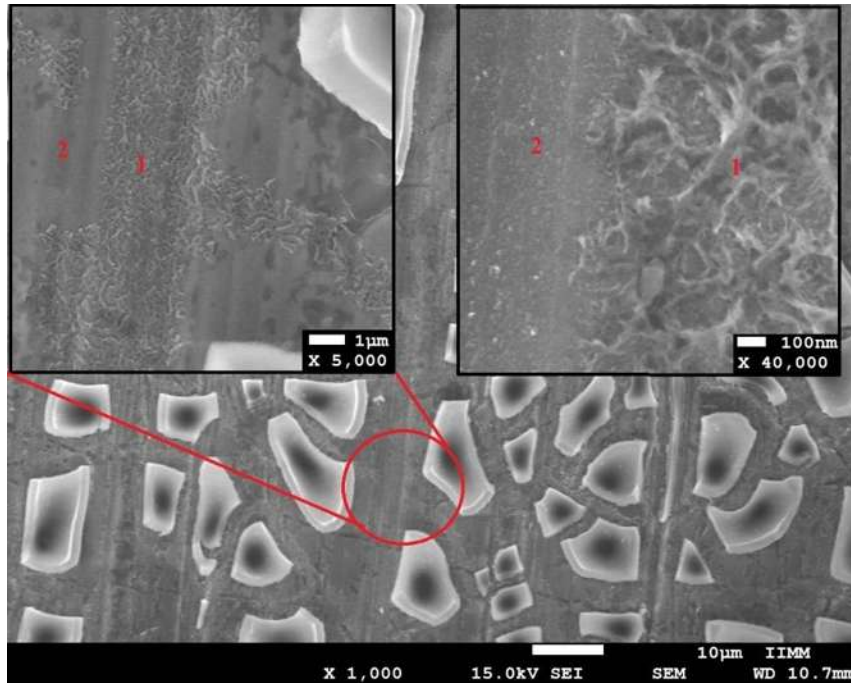


Figura 4.17. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A85600, recubrimiento de Al₂O₃ a magnificaciones de 1000X, las imágenes insertadas están a 5000X, y 40 000X.

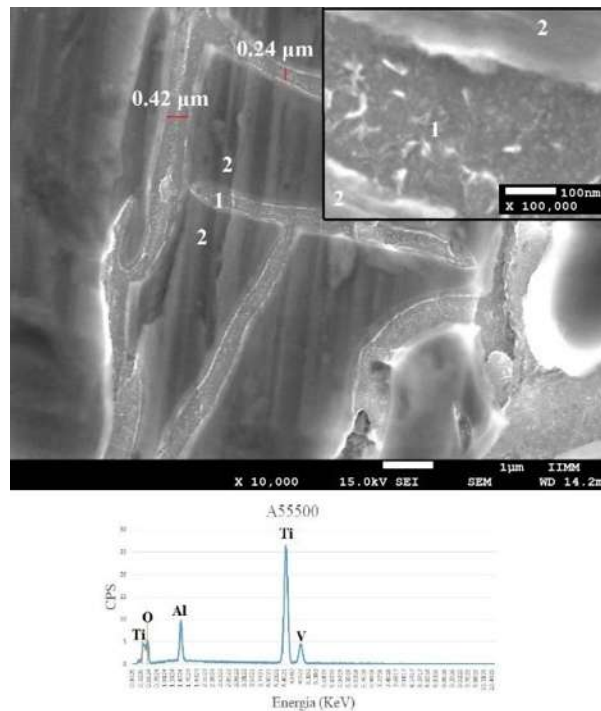


Figura 4.18. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A55500, recubrimiento de Al₂O₃ a magnificaciones de 10 000X y la imagen insertada está a 100 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al₂O₃ de la zona 1.

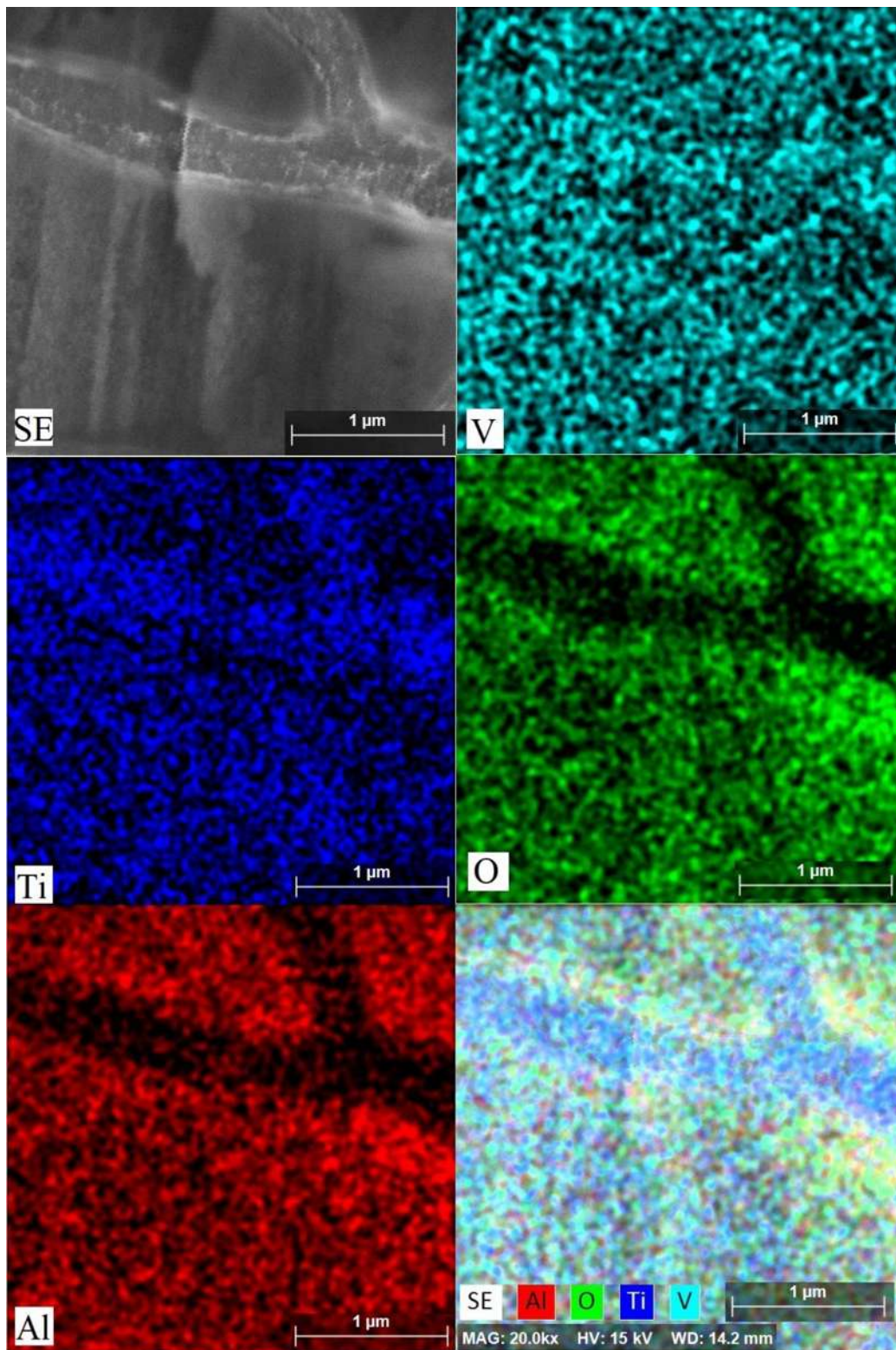


Figura 4.19. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A55500.

En la Figura 4.20 se muestra una micrografía a magnificaciones de 10 000X y 40 000X correspondiente a la muestra A55600, se distingue una apertura de la capa superior (zona 2). La composición química de la capa superior y la capa inferior se obtuvo mediante un microanálisis EDS, los picos característicos del sustrato de la aleación Ti6Al4V (Ti, Al, V) y los picos característicos del recubrimiento de Al₂O₃ (Al, O) se detectan con aumento en los picos de Al y O en la capa superior que en la inferior. En la Figura 4.21 se muestra un mapeo químico por EDS correspondiente a la misma muestra de la Figura 4.20 donde se observa un mayor porcentaje de aluminio y oxígeno en la capa superior.

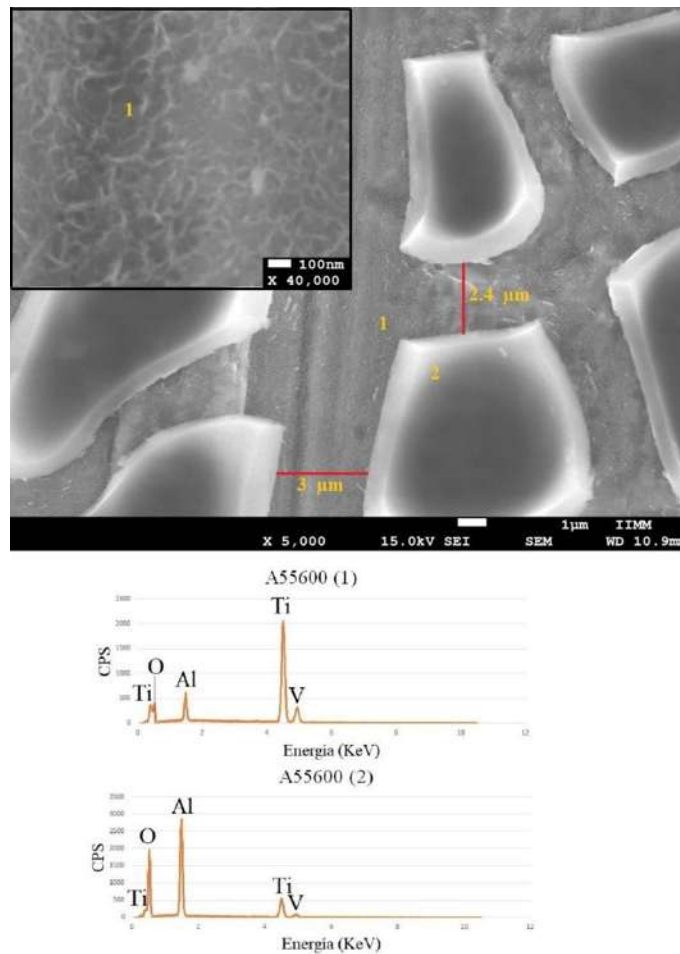


Figura 4.20. Micrografías SEFEM de emisión de campo de la muestra A55600, recubrimiento de Al₂O₃ a magnificaciones de 5 000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos de la aleación y Al₂O₃ de la zona 1 y 2.

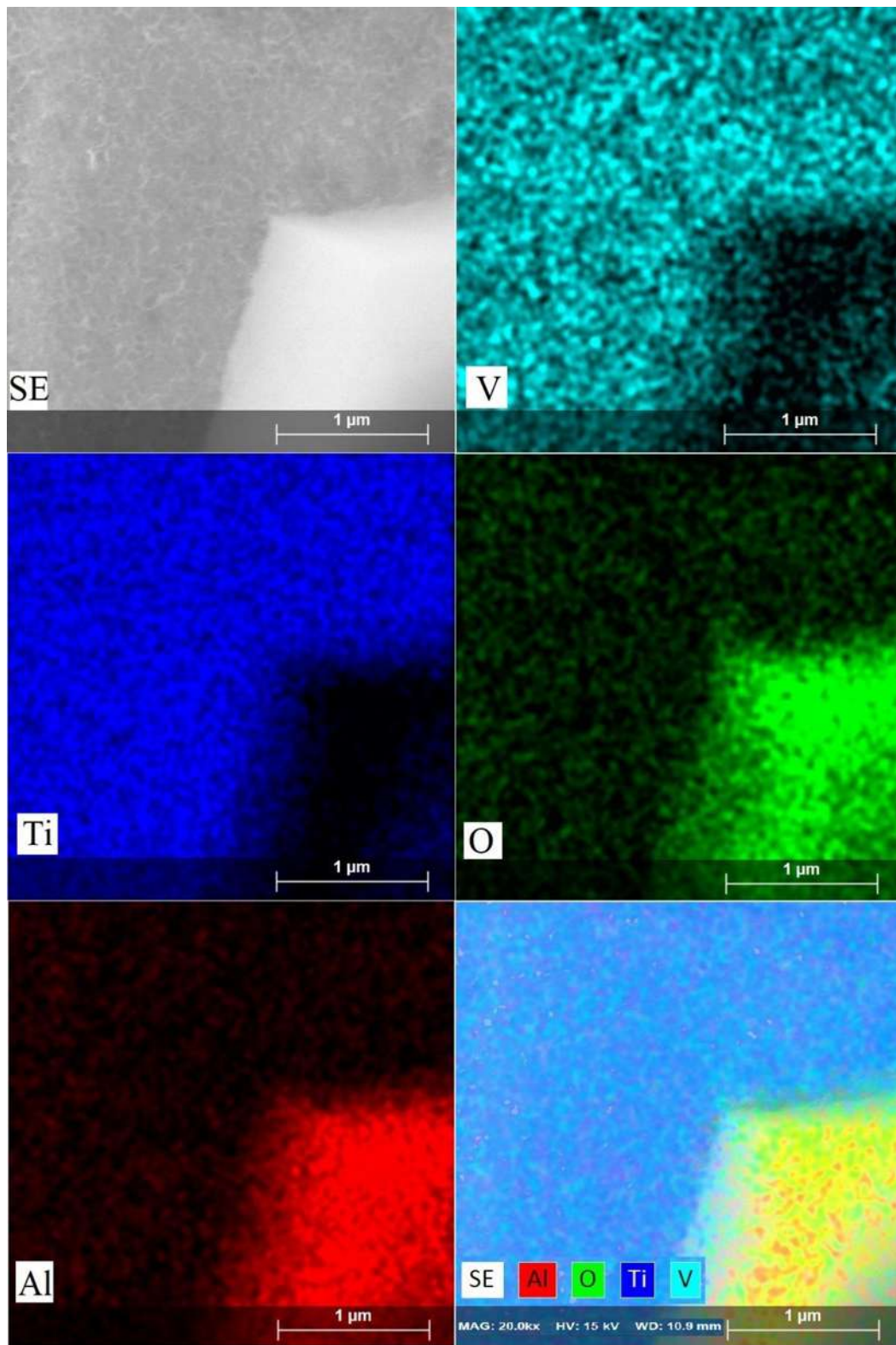


Figura 4.21. Micrografías SEFEM de emisión de campo, para mapeo químico por EDS de la muestra A55600.

En la deposición electroforética al fijar la variable del voltaje, varía la corriente con el tiempo. La corriente generalmente decrece con el tiempo como se muestra en la Figura 4.22 correspondiente a un tiempo de 8 minutos con un voltaje de 3 y 5 V correspondiente a las muestras A83600, A85600, A83500 y A85500. Mediante el uso del microanálisis EDS de las muestras a voltajes bajos (3 V) tienen un porcentaje de material menor que a voltajes altos (5 V). La cantidad de materia depositada aumenta con el voltaje aplicado, como es reportado en la literatura [4, 36, 43].

De acuerdo al modelo experimental factorial 2³, se encontró que las mejores condiciones de depósito fueron de 8 minutos con un voltaje de 3 V, a temperaturas de sinterizado de 500 y 600 °C, que corresponde a las muestras A83500 y A83600, esto debido a morfología y uniformidad del depósito observadas por MEB de emisión de campo.

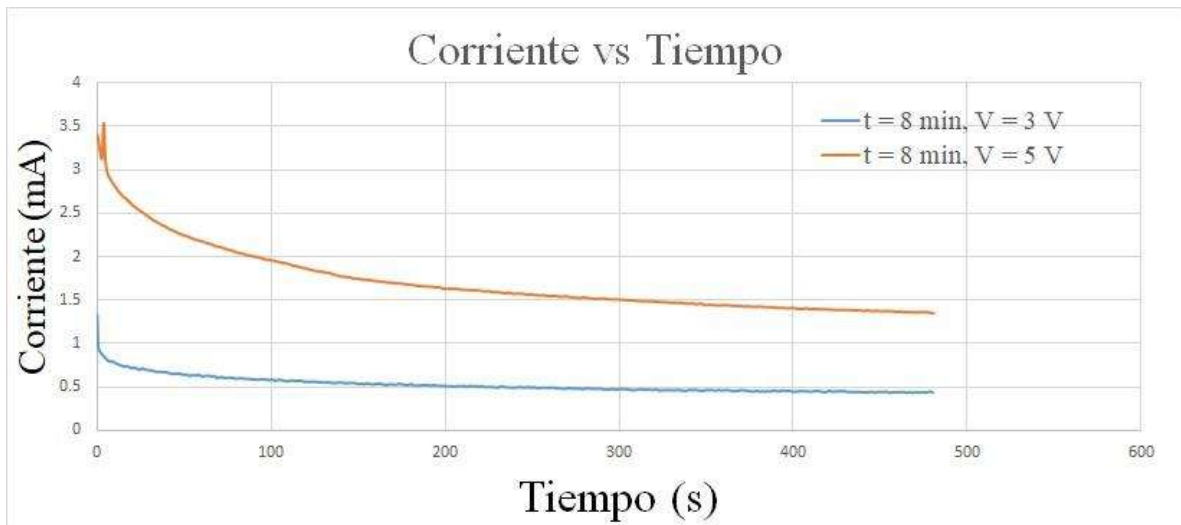


Figura 4.22. Se muestra la variación de intensidad de corriente a voltajes de 3 y 5 V en la técnica EPD para el primer recubrimiento de Al₂O₃ en función del tiempo.

4.4. Caracterización estructural del recubrimiento bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V

El objetivo principal de los recubrimientos bioactivos sobre los implantes es lograr ciertas características, las cuales inducen la osteogénesis, esto para que el hueso crezca sobre una superficie por medio de un anclaje estable con el implante que se logra mediante el contacto directo entre el hueso y el implante [46].

En algunos recubrimientos por deposición electroforética, se obtienen por reacciones de condensación que forman nanocapas sobre el sustrato, y así sucesivamente se van adhiriendo a capas anteriores. En la Figura 4.23 se muestra la micrográfica SEFEM correspondiente a la muestra

del recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ (B52.75750) con condiciones de depósito de 5 minutos y voltaje de 2.75 V a una temperatura de sinterizado de 750 °C. En la Figura 4.23 en la parte inferior se muestra el microanálisis EDS semicuantitativo, el cual muestra los picos característicos Ti, Al, V correspondientes al sustrato y el primer recubrimiento de alúmina, así como un pico de Si y Na correspondiente al biovidrio 45S5, en la parte superior derecha de la Figura 2.23 se muestra una estructura cristalizada en forma de agujas sobre toda la superficie del sustrato. En la Figura 4.24 se muestra micrografía SEFEM de emisión de campo para mapeo químico EDS, de la muestra B52.75750 que corresponde a la Figura 4.23, se observa de forma homogénea el oxígeno en los cristales en forma de aguja, así como el sodio (Na), el silicio (Si) y el calcio (Ca) que pertenecen al biovidrio 45S5 y el aluminio (Al) que pertenece al recubrimiento de alúmina.

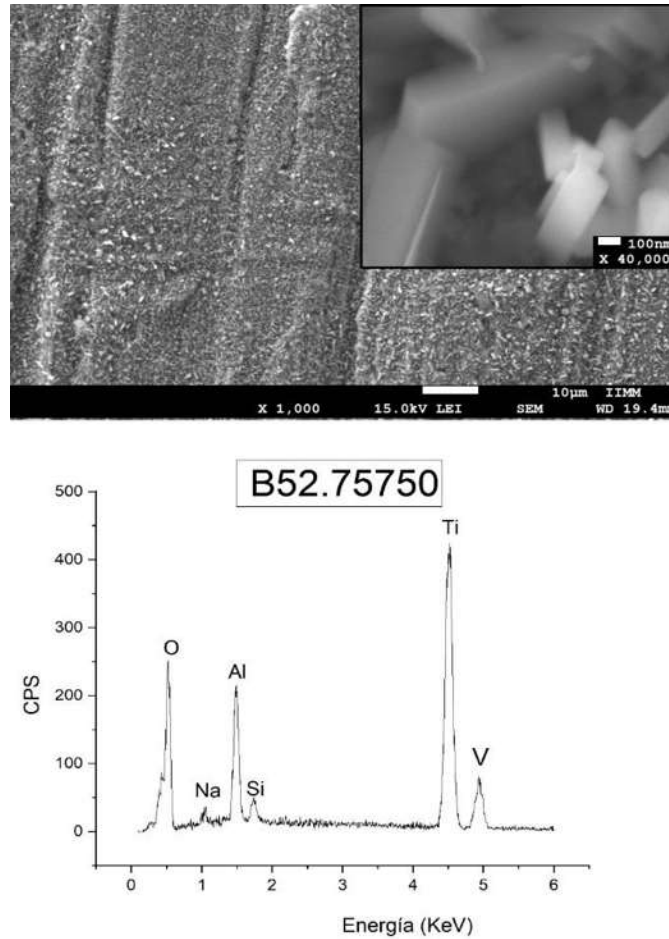


Figura 4.23 Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75750, con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X, Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}6\text{Al}4\text{V}$ y del biovidrio 45S5 (Ti, Al, V, O, Si y Na).

En la Figura 4.25 y 4.26 se muestran micrográficas SEFEM y mapeo químico EDS correspondiente a la muestra B53750, la diferencia entre las variables de depósito utilizadas en la muestra B52.75750 (Figura 4.23), es de 0.25 V. Las grietas del recubrimiento de la Figura 4.25 se atribuyen a la contracción por secado durante la deshidratación del hidróxido mediante el secado natural al aire [36,47] y contracciones por tratamientos de sinterizado, se acentúan más en recubrimientos gruesos, existe un radio crítico de grosor (t_c), por arriba del cual se agrieta el recubrimiento, en particular t_c se define como el mayor espesor posible del recubrimiento libre de grietas, Carrasco [40], utilizando el método de inmersión por sol-gel confirmó que a mayor coeficiente de expansión térmica del sustrato, las capas serán más gruesas.

En la Figura 4.27 y 4.28 se muestran micrográficas SEFEM y mapeo químico EDS correspondiente a la muestra B52.75600. En la Figura 4.27 en la parte superior derecha se muestra a magnificación de 40 000X una estructura de Biovidrio 45S5 sin defecto estructurales, resultado de un vidrio 45S5 amorfo, dentro del experimento 2³ mostrado en la Tabla 3.2 las muestras faltantes son similares a las muestras ya antes mencionadas, por lo que se anexan en el apéndice. Para las muestras con tratamientos térmicos de 500 y 600 °C con valores de depósito de 3 y 5 minutos con 2.75 V, son similares a las Figuras 4.27 y 4.28. Para la muestras con valores de depósito de 3 y 5 minutos con 3 V tratadas térmicamente a las tres temperaturas (500, 600 y 750 °C) muestran una similitud a la Figura 4.25.

Machado realizó un recubrimiento de biovidrio 45S5 sobre el sustrato (placas) Ti6Al4V por método de deposición electroforética catódica, utilizando síntesis sol-gel. Utilizando variables de depósito de 2 minutos y voltaje de 5 V a una distancia de 9 cm entre electrodos. Sus tratamientos de sinterizado térmico fueron de 500, 600, 700 y 800 °C, para la muestra tratada a una temperatura de sinterizado de 500 y 600 °C encontró un recubrimiento homogéneo sobre toda la superficie del sustrato, con un recubrimiento parcialmente densificado, similar a la muestra B52.75600 presentado en la Figura 4.27 Machado le atribuyo que se encontraba ligeramente arriba de la temperatura de transición (Ts) y esta fase del vidrio sólo se sinteriza parcialmente, utilizando la línea de temperatura propuesta por Lefebvre [47] Tabla 4.1, no hay mucha diferencia en las temperaturas propuesta por Lefebvre y estudios más recientes [48]. Sin embargo Lefebvre utilizó el método de metalurgia de polvos, en el caso de la síntesis sol-gel es conocido que las temperaturas de transformación de los productos sean inferiores.

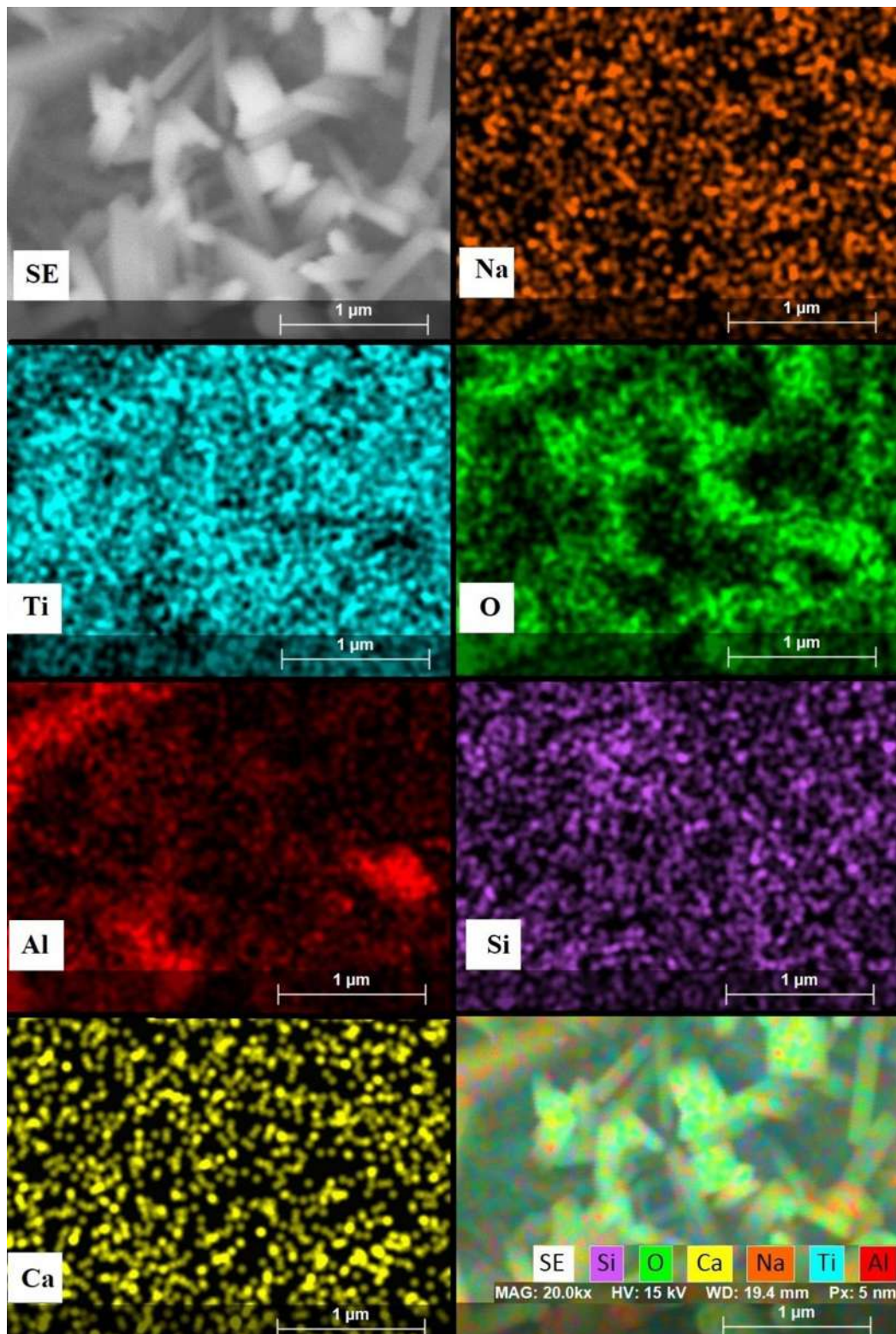


Figura 4.24. Micrografías SEFEM de emisión de campo para mapeo químico EDS de la muestra B52.75750.

Para los recubrimientos realizados por Machado sinterizados a 700 °C encontró una estructura que comienza a cristalizar, con cambio en la morfología, libre de defectos estructurales que podrían suceder durante el tratamiento térmico debido a esfuerzos residuales, observando dos tipos de partículas de orden nanométrico, aciculares y en forma de placas facetadas, logrando un recubrimiento uniforme y de alta densidad similar al recubrimiento B52.75750 que se muestra en la Figura 4.23 y 4.24 la cual fue tratada térmicamente a una temperatura de 750 °C. Para los recubrimientos tratados a temperaturas mayores de 800 °C muestran defectos en la estructura debido a esfuerzos residuales de origen de efectos térmicos, esto debido a que se encuentra arriba de la temperatura de transición T_s , las fases $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_8$ ricos en silicio y fósforos, respectivamente cristalizan.

Por otro lado según Plewinski [49], determinó por estudios “*in vitro*” que en la cristalización controlada del material biovidrio 45S5, obtiene una formación mayor de apatita sobre la superficie del biovidrio 45S5, que en su forma amorfa, donde el peso de las muestras cristalizadas disminuyó un 6.3% menos que el de las muestras amorfas. Concluyendo que el biovidrio 45S5 cristalizado es adecuado como material para recubrimiento de implantes. La comprensión detallada del proceso de cristalización es importante para obtener vidrios cristalizados con bioactividad específica [49].

Tabla 4.1 Efecto de la temperatura en transformación de la estructura del biovidrio 45S5 [47].

TEMPERATURA	TRANSFORMACIÓN DEL BIOVIDRIO 45S5
400 °C	Salida de grupos OH^-
550 °C	Transición vítrea 1 (T_{g1})
580 °C	Separación de la fase vidrio (T_s) creación de las fases ricas en sílice y en fosfato
610 °C	Cristalización de la fase $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_4$
800 °C	Cristalización de la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$
850 °C	Transición vítrea 2 (T_{g2}) de la fase vítrea remanente
1200 °C	Fusión

En las Figuras 4.29 y 4.30 se muestran los espectros de difracción de rayos X del recubrimiento bicapa 45S5/ Al_2O_3 / Ti6Al4V con tratamientos de sinterizado de 500, 600 y 750 °C con la finalidad de observar los cambios estructurales y morfológicos en la superficie del sustrato de acuerdo a la línea de temperaturas de transformación del biovidrio 45S5 (Tabla 4.1). En la Figura 4.29 se muestran los patrones de difracción de rayos-X del sistema bicapa a temperaturas de 500, 600 y 750 °C, mostrando una similitud para las muestras tratadas térmicamente a 500 y 600 °C esto debido a que se encuentra bajo fase de cristalización del biovidrio 45S5. Para la Figura 4.30 se muestra los picos característicos de la fase cristalina $\text{Na}_6\text{Ca}_{32}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (JCPS#77-2189) y un pequeño pico plano (122) correspondiente a la fase $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ (JCPS #32-1053), característico del biovidrio 45S5, que se refleja en el cambio en la morfología y estructura en la superficie de la muestra B52.75750 (Figura 4.23).

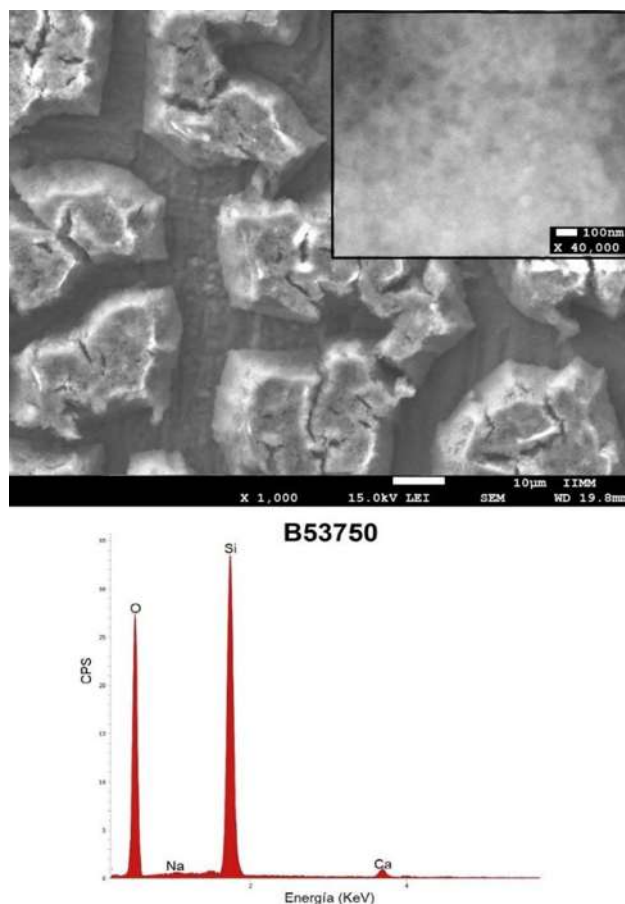


Figura 4.25 Micrográfica SEFEM de la muestra B53750 con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del biovidrio 45S5.

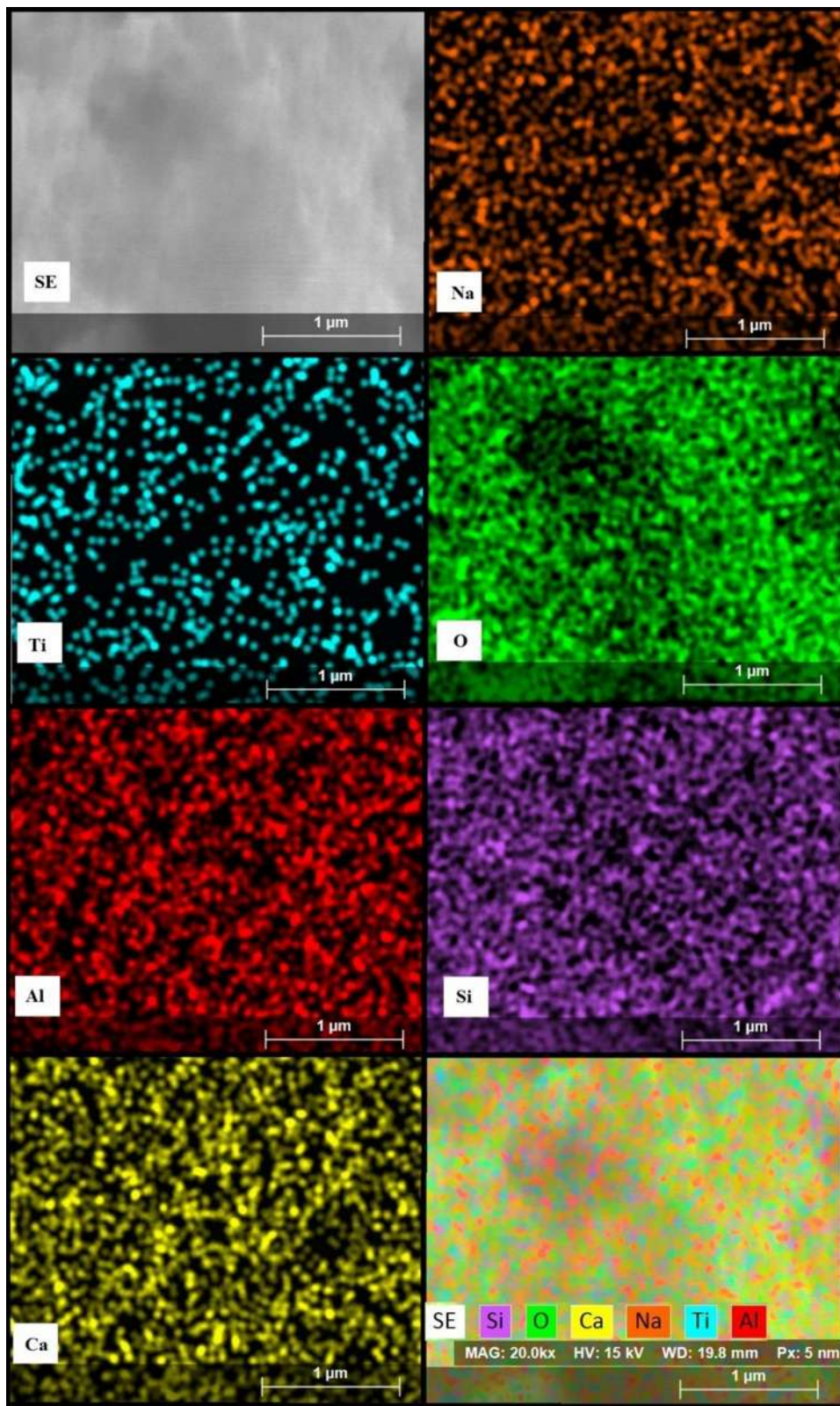


Figura 4.26 Micrografías SEFEM de emisión de campo para mapeo químico de la muestra B53750.

De acuerdo al modelo experimental factorial 2^3 , se encontró que las mejores condiciones de depósito fueron de 5 minutos con un voltaje de 2.75 V, a temperaturas de sinterizado de 500, 600 y 750 °C, que corresponde a las muestras B52.75500, B52.75600 y B52.75750 esto debido a morfología y uniformidad del depósito observadas por MEB de emisión de campo.

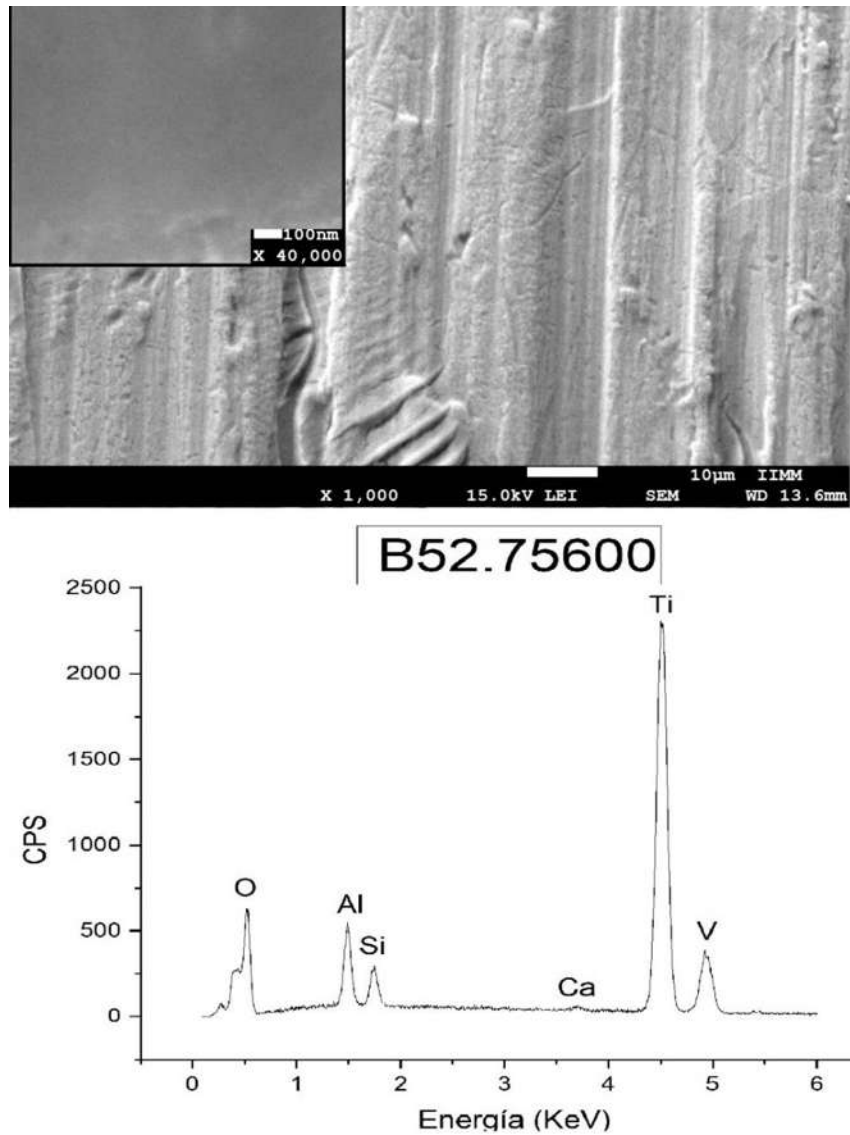


Figura 4.27. Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75600 con magnificaciones de 1000X y la imagen insertada está a 40 000X. Se muestra el EDS con los picos característicos de los elementos del biovidrio 45S5.

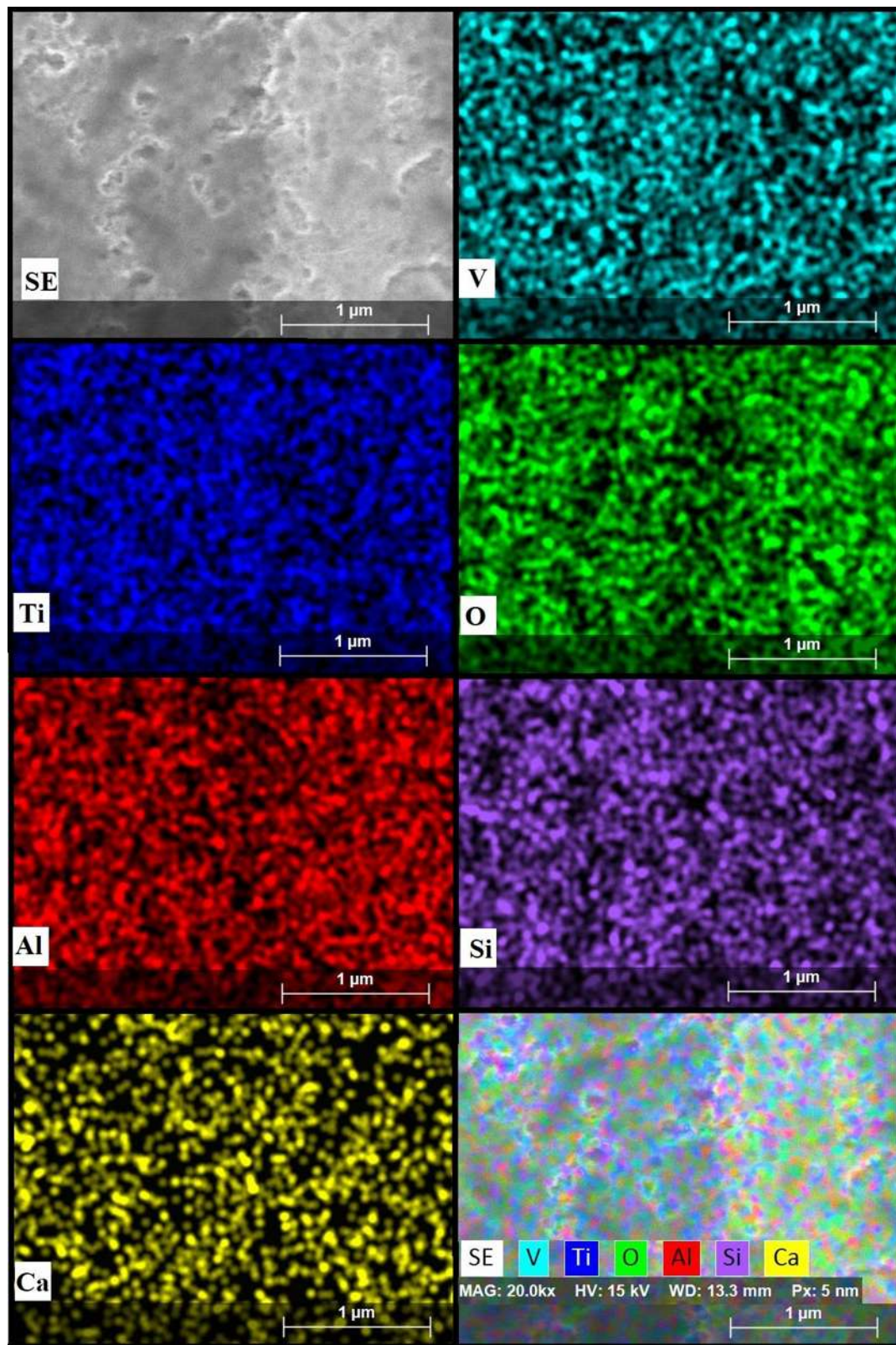


Figura 4.28. Micrografías SEFEM de emisión de campo para mapeo químico de la muestra B52.75600.

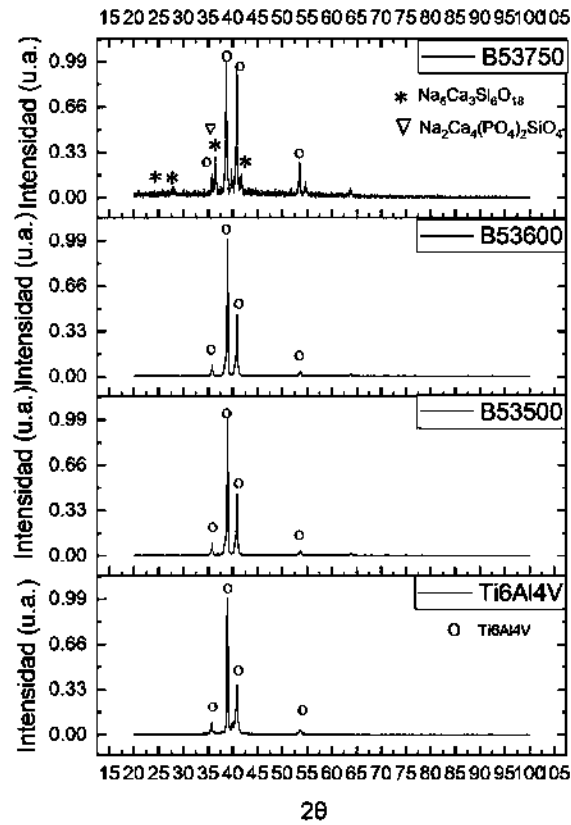


Figura 4.29. Patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V con sinterizado térmico a 500, 600 y 750 °C.

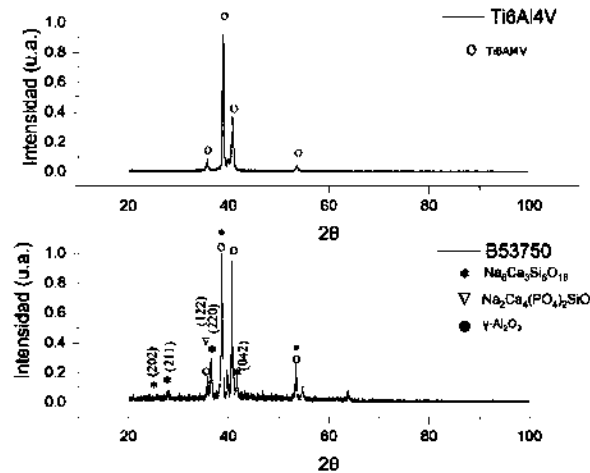


Figura 4.30 Patrón de difracción de rayos X del recubrimientos bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V con sinterizado térmico a 750 °C.

4.5. Pruebas electroquímicas

Los resultados de la comparación de las curvas potenciodinámicas de las muestras con mejores condiciones de depósito de los sistemas bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V, Al₂O₃/Ti6Al4V y aleación de titanio (Ti6Al4V) inmersos en la solución de saliva artificial a 37 °C se muestran en la Figura 4.31 y en la Tabla 4.2. De acuerdo a los resultados obtenidos por el método de extrapolación Tafel y la ley de Faraday la muestra con mejor resistencia a la corrosión fue B52.75750 que mostró una pérdida de masa (MR) y velocidad de corrosión (CR) menores como se muestra en la Tabla 4.2, seguida de las muestras A83600 y B52.75600 que corresponden a los sistemas tratados térmicamente a 600 °C.

En la Figura 4.31 b), se observan las curvas potenciodinámicas de las muestras B52.75600, A83600 y la muestra de referencia (Ti6Al4V), al comparar las tres muestras, la que obtuvo menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en la región anódica en condiciones de potencial en circuito abierto fue la A83600 seguido de la B52.75600 con 0.146 y 0.152 mA/cm² respectivamente, comparado con la muestra de referencia con 0.228 mA/cm². A pesar de que la muestra A83600 presenta una i_{corr} menor, obtuvo un valor de potencial E_{corr} más electronegativo (-1.265 V_{AgCl}) en comparación de la muestra B52.75600 y la muestra de referencia (-1.204 y -1.210 V_{AgCl}, respectivamente), lo que presenta una mayor actividad en los primeros tiempos de inmersión y se estabiliza rápidamente en comparación con la muestra de referencia, como se observa en la gráfica de la Figura 4.31 b), lo que proporciona una mayor protección a la corrosión, mientras que la muestra B52.75600 al presentar una i_{corr} menor y un potencial mayor que la muestra de referencia, hay una menor actividad electroquímica, lo que proporciona una mejor resistencia a la corrosión, esto es debido a la capa intermedia de Al₂O₃. Comakli y col. [50] realizó pruebas electroquímicas, en fluido corporal simulado, en recubrimientos de Al₂O₃ sobre sustratos de titanio puro (α -Ti), por el método de inmersión sol-gel, sinterizado a una temperatura de 800 °C, obteniendo una i_{corr} y un E_{corr} muy similar a la muestra de referencia y la muestra A83600. Obtuvo valores de i_{corr} en la región anódica en condiciones de OCP de 0.102 mA/cm² y valor de E_{corr} de -449 mV_{AgCl} para el sustrato sin recubrir y una i_{corr} de 0.072 mA/cm² y valor de E_{corr} de -434.0 mV_{AgCl} para el recubriendo sobre la el titanio puro, al contener valores más bajos de i_{corr} y valores más altos de E_{corr} , el recubrimiento de Al₂O₃, contribuyó a tener una mayor resistencia a la corrosión.

En la Figura 4.31 c), se muestra las curvas potenciodinámicas del sistema bicapa biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V, al comparar las tres muestras, la que obtuvo menor densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en la región anódica en condiciones de potencial en circuito abierto fue la B52.75750 seguido de la B52.75600 con 0.056 y 0.152 mA/cm². A pesar de que la muestra B52.75750 presenta la menor i_{corr} , obtuvo el valor de E_{corr} más electronegativo (-1.356 V_{AgCl}) en comparación con todas las muestras analizadas, lo que presenta una mayor actividad en los primeros tiempos de inmersión y se estabiliza rápidamente en comparación con la muestra B52.75600, como se observa en la gráfica de la Figura 4.31 c), lo que proporciona una mayor protección a la corrosión. Los resultados mostraron una mayor resistencia a la corrosión mediante el aumento de la temperatura del tratamiento térmico de las muestras B52.75750, B52.75600 y B52.75500. En la Figura 4.32 se muestran micrografías MEB de emisión de campo, de la muestra B52.75750 y la muestra A83500, antes y después de las pruebas electroquímicas debido a que son pruebas destructivas en la Figura 4.32 b) se nota un cambio de en la morfología pasando de cristales en forma de aguja a cristales esféricos, pero sin interrupción en el recubrimiento. Machado y col. [4] realizó pruebas electroquímicas, con interpolación Tafel, en saliva artificial (VIARDENRM) en placas de aleación de titanio (Ti6Al4V) y recubrimientos de biovidrio 45S5/ZrO₂/Ti6Al4V y biovidrio 45S5/Ti6Al4V, la aleación de titanio fue pulida ha acabado espejo, obteniendo una i_{corr} en la región anódica en condiciones de OCP con valores de 0.065 μ A/cm² y valores de E_{corr} de -197 mV_{AgCl}. El recubrimiento que obtuvo mayor resistencia fue la muestra del sistema bicapa tratada térmicamente a 700 °C, con valores de i_{corr} en la región anódica en condiciones de OCP con valores de 0.00097 μ A/cm² y valores de E_{corr} de -93.63 mV_{AgC}. Por lo tanto el comportamiento del biovidrio 45S5 como segundo recubrimiento tratado a temperaturas de 700 y 750 °C es ideal como sistema bicapa, inhibiendo el ataque electroquímico.

Las muestras B52.75500 y A83500 obtuvieron mayor i_{corr} en la región anódica en condiciones de potencial en circuito abierto con 0.369 y 0.323 mA/cm² respectivamente, comparado con la muestra de referencia con 0.228 mA/cm². También obtuvieron los valores de E_{corr} más electronegativos (Tabla 4.2), solo por debajo de la muestra B52.75750. Se observa que las muestras B52.75500 y A83500 obtuvieron la resistencia más baja a la corrosión, esto debido por su alta i_{corr} en región anódica en condiciones de potencial en circuito abierto y bajos valores E_{corr} como una relación de actividad electroquímica. Se le atribuye que las muestras fueron tratadas térmicamente a 500 °C y

el recubriendo de Al_2O_3 no está bien consolidado sobre la aleación a esta temperatura. En la Figura 4.32 d) se nota interrupciones en el recubrimiento y picaduras.

Tabla 4.2 Valores obtenidos a través del método de extrapolación Tafel, velocidad de corrosión (CR) y de la pérdida de masa (MR), en saliva artificial a 37°C .

Muestra	i_{corr} (mA/cm²)	E_{corr} (V_{AgCl})	MR (g/m²)	CR (mm/año)
Ti6Al4V	0.228	-1.210	23.807	1.967
A83500	0.323	-1.298	33.726	2.787
A83600	0.146	-1.265	15.245	1.260
B52.75500	0.369	-1.292	38.529	3.183
B52.75600	0.152	-1.204	15.840	1.309
B52.75750	0.056	-1.356	5.847	0.483

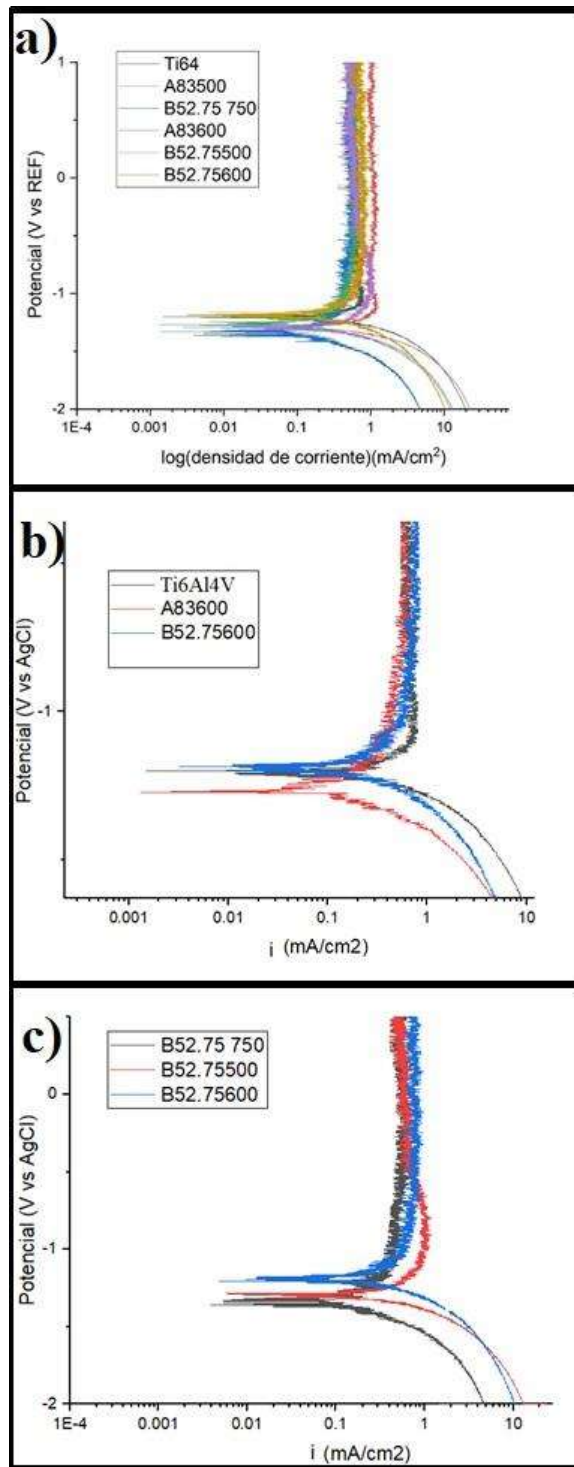


Figura 4.31. Curvas potenciodinámicas, en la solución de saliva artificial a 37 °C, a) recubrimientos de Al₂O₃/Ti6Al4V y biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V, b) recubrimientos de Al₂O₃/Ti6Al4V y biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V tratados térmicamente a 600 °C y c) recubrimientos de biovidrio 45S5/Al₂O₃/Ti6Al4V.

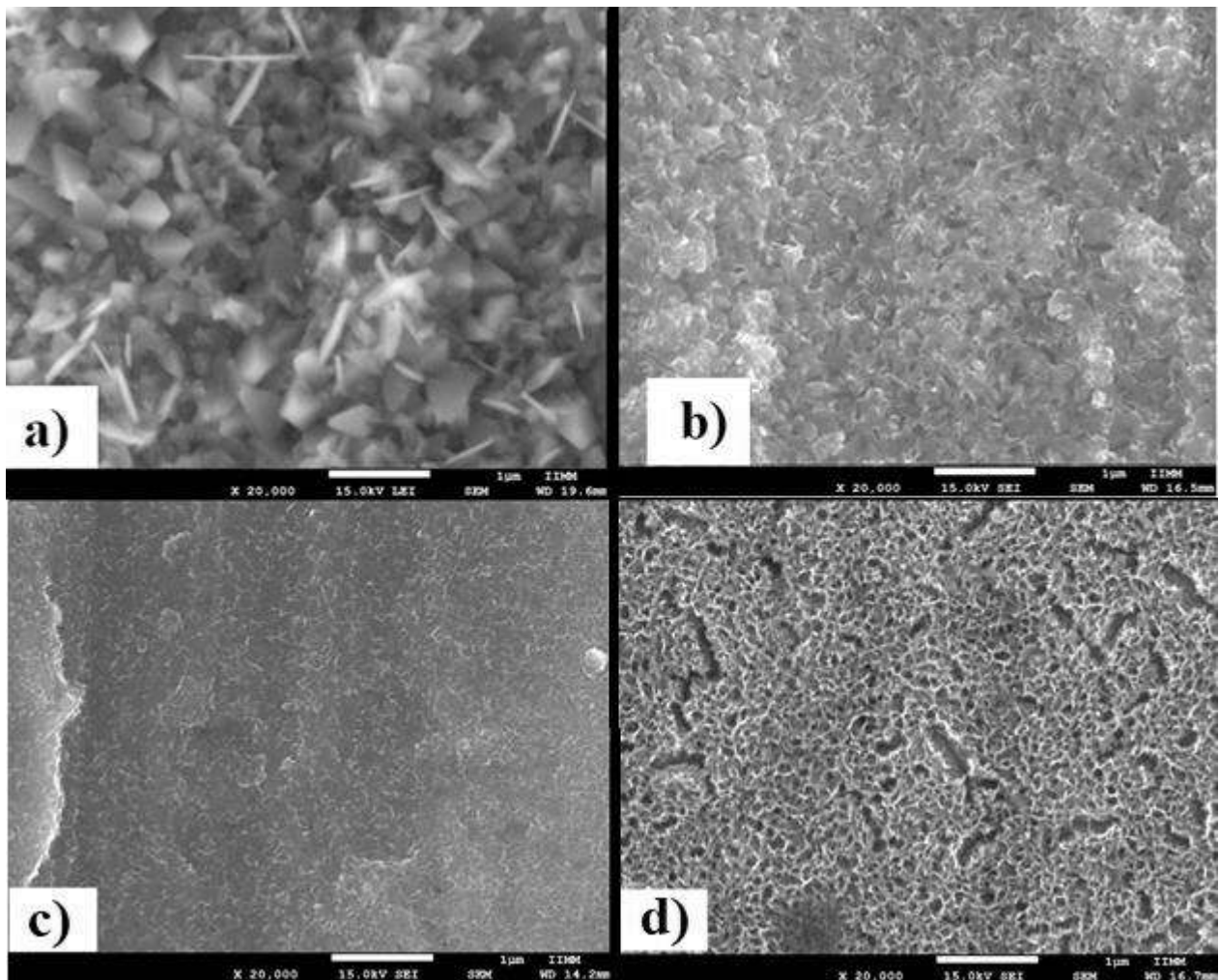


Figura 4.32 Micrográfica SEFEM de la muestra B52.75750 y A83500 a una magnificación de 20 000X, a) muestra B52.75750 antes de corrosión, b) muestra B52.75750 después de corrosión, c) muestra A83500 antes de corrosión y d) muestra A83500 después de corrosión.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron en el presente trabajo, para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ y biovidrio 45S5/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

El proceso de deposición electroforética empleada en este trabajo para la obtención del recubrimiento Al_2O_3 sobre la aleación Ti6Al4V, es una técnica de bajo costo, sencilla y de tiempos cortos de depósito, a comparación de otras técnicas. Además se obtuvieron las variables más adecuadas mediante diseño experimental que son: 8 minutos y 3 V para los recubrimientos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ y 5 minutos y 2.75 V para los recubrimientos bicapa de biovidrio 45S5/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$. Con estas variables se obtuvieron recubrimientos de forma homogénea (sin grietas en el recubrimiento) en toda la superficie de la aleación Ti6Al4V, respetando la morfología de la misma, y la geometría del sustrato cuya forma de poste simula un implante dental.

Con las pruebas electroquímicas y de acuerdo a la extrapolación Tafel en saliva artificial a 37 °C, se encontraron las muestras con mejores resistencias a la corrosión (A83600, B52.75750), siendo el recubrimiento B52.75750 tratado a una temperatura de sinterizado térmico de 750 °C, el que tuvo la mejor resistencia a la corrosión con una i_{corr} de 0.056 mA/cm² y valores de E_{corr} -1.356 V_{AgCl}, y una velocidad de corrosión de 0.483 mm/año con pérdida de masa de 5.847 g/m². Este recubrimiento presentó los valores más bajos de velocidad de corrosión y pérdida de masa.

Con las pruebas de MEB y DRX se comprobó los cambios microestructurales del biovidrio 45S5 a diferentes temperaturas (500, 600 y 750 °C). A 750 °C se obtuvo una estructura cristalizada en forma de agujas sobre la superficie del sustrato como es reportada en la literatura, las cuales favorecen a una mayor resistencia a la corrosión.

Por lo anterior el sistema bicapa tratado térmicamente a 750°C (B52.75750), es un buen candidato para utilizarse como biomaterial en implantes dentales, por su homogeneidad sin presentar defectos estructurales y por presentar la mejor resistencia a la corrosión en saliva artificial a 37 °C. El sistema bicapa biovidrio 45S5/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$, por sus materiales de bajo costo (Al_2O_3) en comparación con otros materiales de uso en implantología oral (ZrO_2) y su resistencia a la corrosión en saliva artificial a 37 °C, es un buen candidato para uso en implantes dentales.

REFERENCIAS

- [1] Williams D, Zhang X. *Definitions of Biomaterials for the Twenty-First Century*. First ed. Chennai, India. materialstoday. 2018.
- [2] Park J, Lakes R S. *Biomaterials: an introduction*. Third ed. USA. Springer. 2007.
- [3] Mozafari M. *Handbook of Biomaterials Biocompatibility*. First ed. United Kingdom. ELSEVIER. 2020.
- [4] Machado M. *Biorecubrimientos ceramicos de biovidrio/zirconia sobre la aleacion Ti6Al4V para aplicaciones dentales*. **Tesis doctoral**. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2016.
- [5] ASTM, B348 / B348M-19. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets*. 2019.
- [6] Kaur K, Singh K. *Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications*. **Materials Science and Engineering C**. 102, 844–862, 2019.
- [7] Guillaume B. *Dental implants: a review*. **Morphologie**. 331, 189-198, 2016.
- [8] Davies J E. *Understanding Peri-Implant Endosseous Healing*. **J Dent Educ**. 8, 932–949, Aug 2003.
- [9] Sikavitsas V I, Temenoff J S, Mikos A G. *Biomaterials and bone mechanotransduction*. **Biomaterials**. 19, 2581–2593, 2001.
- [10] Vanegas J. *Generalidades de la interfase hueso-implante dental*. **N L R cubana**. 3, 28, 2009.
- [11] Raghavendra S S, Jadhav G R, Gathani K M, Kotadia P. *BIOCERAMICS IN ENDODONTICS – A REVIEW*. **J Istanbul Univ Fac Dent**. 128, 2017.
- [12] Piconi C, Condo S G, Kosmač T. *Alumina- and Zirconia-based Ceramics for Load-bearing Applications*. **in Advanced Ceramics for Dentistry**. 219-253, 2014.
- [13] Wang J, Guo Y B, Fu C, Jia Z. *Surface integrity of alumina machined by electrochemical discharge assisted diamond wire sawing*. **J Manuf Process**. 96–102, 2018.
- [14] Krainess F E, Knapp W J. *Strength of a dense alumina ceramic after aging in vitro*. **J Biomed Mater Res**. 2, 241–246, 1978.

- [15] Cardarelli F. *Materials Handbook*. Third ed. Springer International Publishing. 2018.
- [16] Obata A, Iwanaga N, A, Terada A, Jell G, Kasuga T. *Osteoblast-like cell responses to silicate ions released from 45S5-type bioactive glass and siloxane-doped vaterite*. **J Mater Sci**. 52, 8942-8956, 2017.
- [17] Zhitomirsky I. *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*. **Advances in Colloid and Interface Science**. 97, 279-317, 2002.
- [18] Besra L, Liu M. *A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)*. **Prog Mater Sci**. 52, 1–61, 2007.
- [19] Eliaz N. *Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review*. **Materials**. 12(3), 407. 2019.
- [20] Eliaz N. *Biomaterials and corrosión, In Corrosion Science and Technology*. En; **Narosa Publishing House**. New Delhi, India. 356–397, 2008.
- [21] Eliaz N, Gileadi E. *Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques, and Applications*. ed **Wiley-VCH**. Weinheim, Germany. 2019.
- [22] Chochlidakis, Einarsdottir E, Tsigarida A, Papaspyridakos P, Romeo D, Barmak B, Ercoli C. *Survival rates and prosthetic complications of implant fixed complete dental prostheses: An up to 5-year retrospective stud*. **Journal of Prosthetic Dentistry**. 5, 539–534, 2020.
- [23] Al Farraj A, Habi RS, Alnassar T, Alshihri A, Kamalan R. *The current considerations in the fabrication of implant prostheses and the state of prosthetic complications: A survey among the dental technicians*. **Saudi Dental Journal**. 4, 299-305, 2018.
- [24] Mu Y, Kobayashi T, Sumita M, Yamamoto A, Hanawa T, Biomed J. *Metal ion release from titanium with active oxygen species generated by rat macrophages in vitro*. **Journal of Biomedical Materials Research**. 49, 238-243, 2000.
- [25] Lilley PA, Walker PS, Blunn WG. *Transactions of the 4th World Biomaterials Congress*. Berlin. 227. April 24–28, 1992.
- [26] S Yumoto, H Ohashi, H Nagai, S Kakimi, Y Ogawa, Y Iwata, K Ishii. *Aluminum neurotoxicity in the rat brain*. **International Journal of PIXE**. 02, 493-504. 1992.

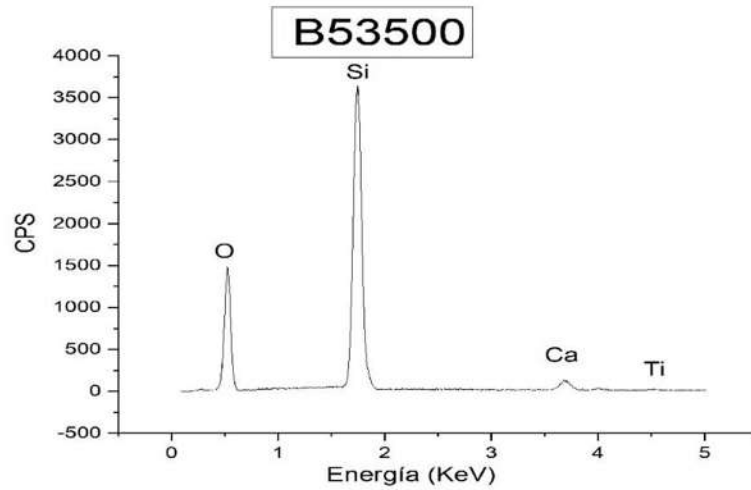
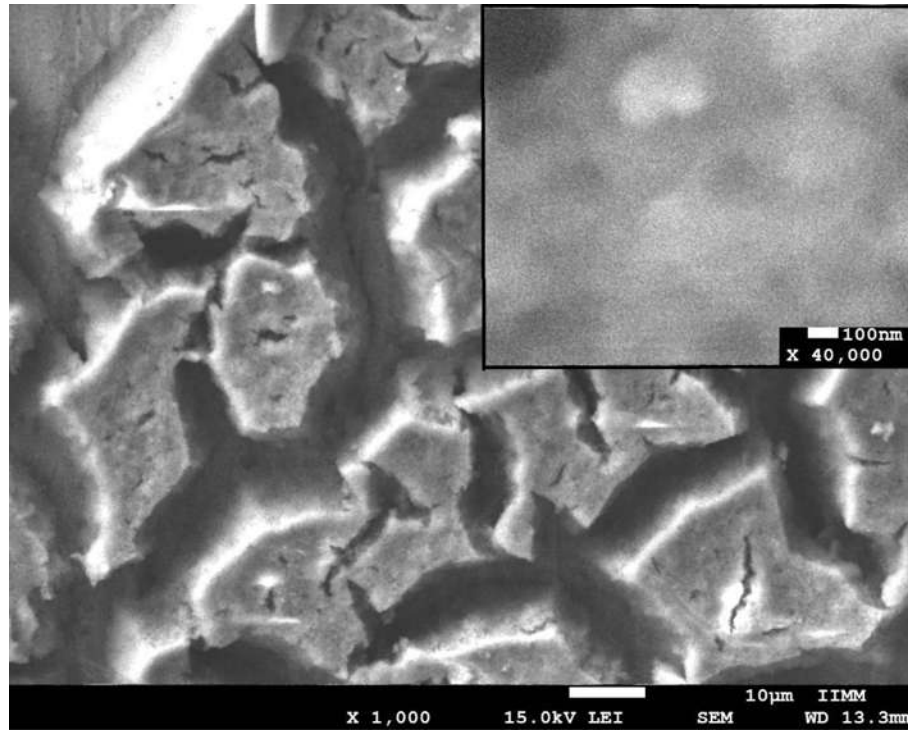
- [27] Kumara S, Narayanan STSN, Raman SGS, Seshadrib SK. *Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization*. **Materials Chemistry and Physics**. 119, 337–346, 2010.
- [28] Machado MM, Fauré J, Cabrerac E, Contreras GME. *Structural characterization and electrochemical behavior of 45S5 bioglass coating on Ti6Al4V alloy for dental applications*. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**. 206, 30-38, 2016.
- [29] Ahmadi Reza, Afshar Abdollah. *In vitro study: Bond strength, electrochemical and biocompatibility evaluations of TiO₂/Al₂O₃ reinforced hydroxyapatite sol–gel coatings on 316L SS*. **Surface and Coatings Technology**. 405, 126594- , 2021.
- [30] Venkatesh N, Hanumantharaju HG, Aravind, Jacob. *A Study of Bio-Active Coating of Al₂O₃, Egg and Sea Shell Powder on Ss316l and Ti-6al-4v*. **Materials Today: Proceedings**. 1, 22687-22693, 2018.
- [31] Chih LH, Chang YL, Han YY, Yang KC, Chena MC. *Atomic layer deposited Al₂O₃ films on NiTi shape memory alloys for biomedical applications*. **Procedia Manufacturing**. 1, 431-437, 2019.
- [32] Wang Xiyuan, Liu F, Song Y, Liu Z, Qin D. *Structure and properties of Al₂O₃ coatings formed on NiTi alloy by cathodic plasma electrolytic deposition*. **Surface and Coatings Technology**. 285, 128-133, 2016.
- [33] Hashim Mustafa Shakir, Khaleel Reem Saadi. *The bioactivities of prepared Ti, Zn, TiO₂, ZnO and Al₂O₃ nanoparticles by rapid breakdown anodization technique*. **Surfaces and Interfaces**. 20, 100640-, 2020.
- [34] Ledesma EB, Benjume MLG, Cabrera IE, Gutiérrez MO, Beltran FJE, Contreras GME. *Determination of the band gap of TiO₂-Al₂O₃ films as a function of processing parameters*. **in Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**. 1–3, 71–73, 2010.
- [35] Jaafar A, Hecker C, Pál A, Joseph Y. *Sol-Gel Derived Hydroxyapatite Coatings for Titanium Implants: A Review*. **Bioengineering**. 7(4), 127, 2020.
- [36] de Azevedo Lopes NI, Jardim Freire NH, Damas Resende P, de Arruda Santos L, Tadeu Lopes

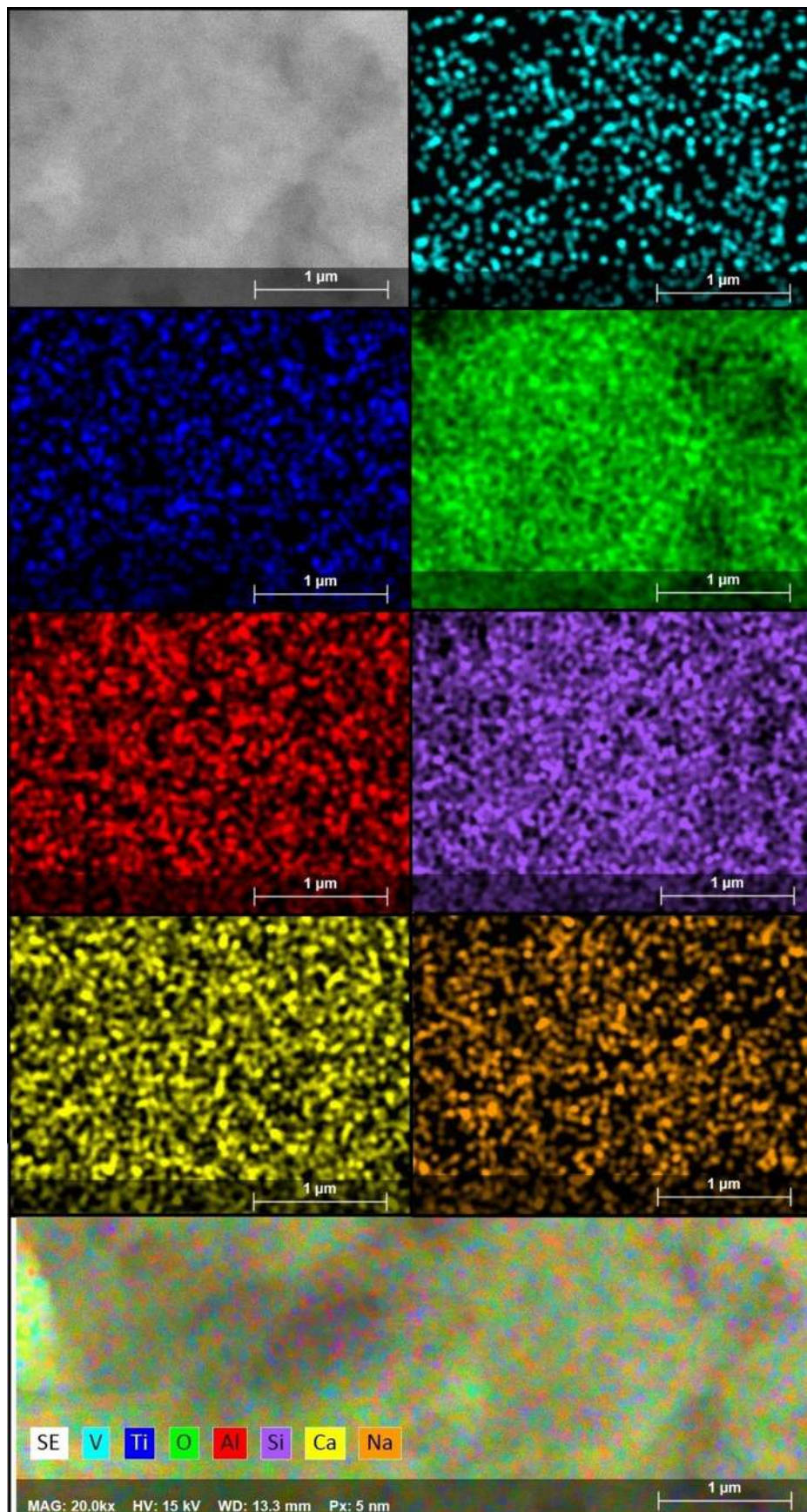
- Buono D. *Electrochemical deposition and characterization of ZrO₂ ceramic nanocoatings on superelastic NiTi alloy*. **Applied Surface Science**. 450, 21-30, 2018.
- [37] Durán Cuevara M. *Síntesis y Caracterización de Soportes de Alúmina Mesoporosa Impregnados con Iones de K y Na para Captura de CO₂*. **Tesis Maestría**. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 2012.
- [38] Setare E, Raeissi K, Golozar MA, Fathi M.H. Fathi. *The structure and corrosion barrier performance of nanocrystalline zirconia electrodeposited coating*. **Corrosion Science**. 51, 1802-1808, 2009.
- [39] Vinogradov AV, Vinogradov VV. *Low-temperature sol-gel synthesis of crystalline materials*. **Royal Society of Chemistry**. 4, 45903-45919, 2014.
- [40] Waterhouse G, Chen W T, Chan A, Jin H, Dongxiao, Waterhouse S, Cowie B. *Structural, Optical, and Catalytic Support Properties of γ -Al₂O₃ Inverse Opals*. **The Journal of Physical Chemistry C**. 119 (12), 6647-6659, 2015.
- [41] Carrasco-Amadora JP, Díaz-Díez MA, Sánchez-González J, Díaz-Parralejo A, Ortiz A. *Influence of substrate and sintering temperature on the thickness and number of layers of 3YSZ multilayer sol-gel coatings*. **Ceramics International**. 46, 18347-18351, 2020.
- [42] Rontu V, Nolvi A, Hokkanen A, Haeggström E, Kassamakov I, Franssila S. *Elastic and fracture properties of free-standing amorphous ALD Al₂O₃ thin films measured with bulge test*. **Materials Research Express**. 5, 4, 2018.
- [43] Mbam SO, Nwonu SE, Orelaja OA, Nwigwe US, Gou X. *Thin-film coating; historical evolution, conventional deposition technologies, stress-state micro/nano-level measurement/models and prospects projection: a critical review*. **Materials Research Express**. 6, 12, 2019.
- [44] Braga CAV, Baptista CL, Pimenta AR, Senna LF. *The influence of heat treatment of inorganic conversion coatings produced by sol-gel dip coating on the anticorrosive properties of alumina films deposited on steel substrate – Part I: Single conversion coatings*. **Surface & Coatings Technology**. 372, 190-200.2019.

- [45] Alphonse P, Courty M. *Estructura y comportamiento térmico de la boehmita nanocrystalina*. *Termoquímica Acta*. 425, 75-89, 2005.
- [46] Albrektsson T, Johansson C. *Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration*. **Eur Spine J**. 2, 96-101, 2001.
- [47] Lefebvre, Gremillard L, Chevalier J, Zenati R, Bernache-Assolant D. *Sintering behaviour of 45S5 bioactive glass*. **Acta Biomaterialia**. 4(6), 1894-1903, 2008.
- [48] Contretas ATJ, de Pablos-Martín A, Hurle K, de Martins J, Berthold L, Kittel T, Boccaccinie AR, Brauera DS. *Deepening our understanding of bioactive glass crystallization using TEM and 3D nano-CT*. **Journal of the European Ceramic Society**. 41(9), 4958-4969. 2021.
- [49] Plewinski M, Schickle K, Lindner M, Kirsten A, Weber M, Fischer H. *The effect of crystallization of bioactive bioglass 45S5 on apatite formation and degradation*. **Dental Materials**. 12, 1256-1264, 2013.
- [50] Jiang JU, Jing LI, Min J, Meng LI, Li Y, Kai W, Chao Y, Mao K, Jun W. *Microstructure and electrochemical corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in simulated artificial saliva*. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. 31, 167-177, 2021.
- [51] Çomaklı O, Yazıcı M, Yetim T, Yetim AF, Çelik A. *Effect of Ti amount on wear and corrosion properties of Ti-doped Al₂O₃ nanocomposite ceramic coated CP titanium implant material*. **Ceramics International**. 44, 7421-7428, 2018.

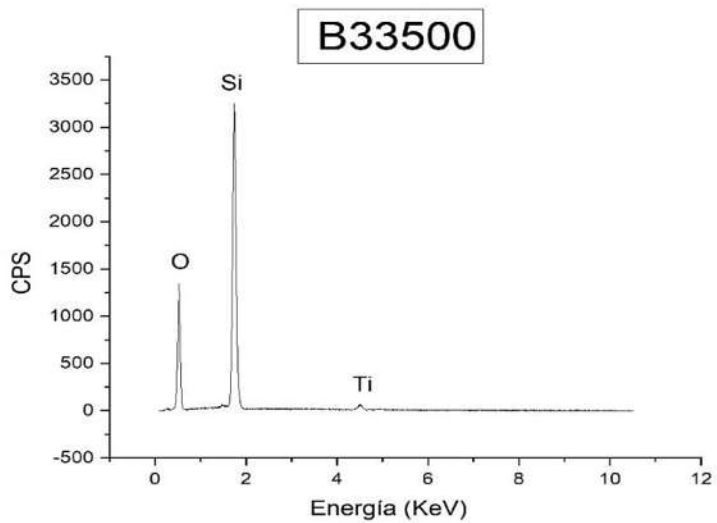
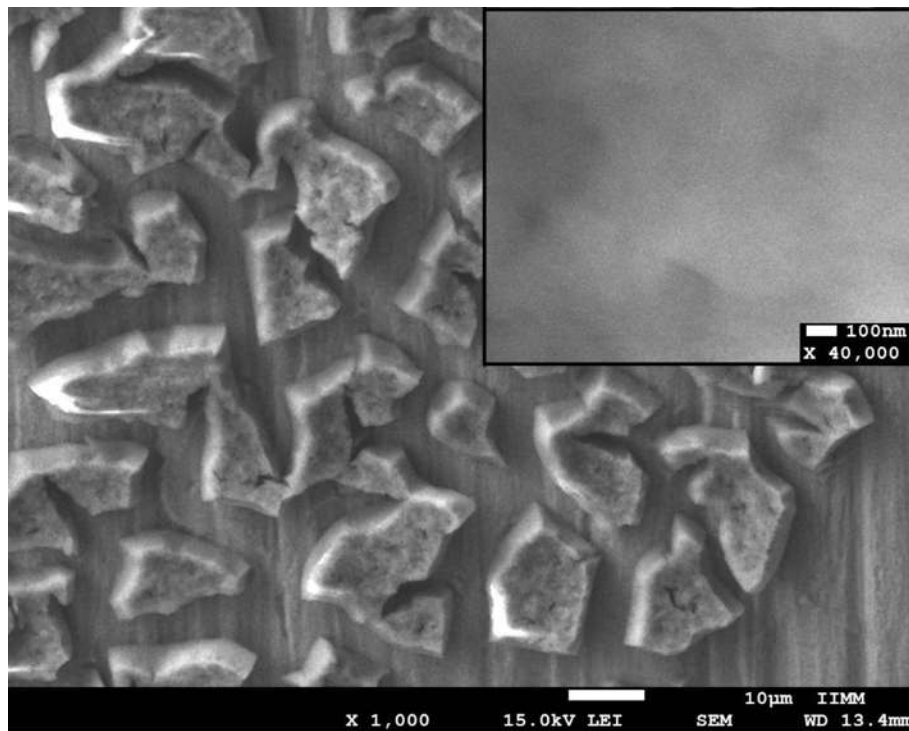
APÉNDICE

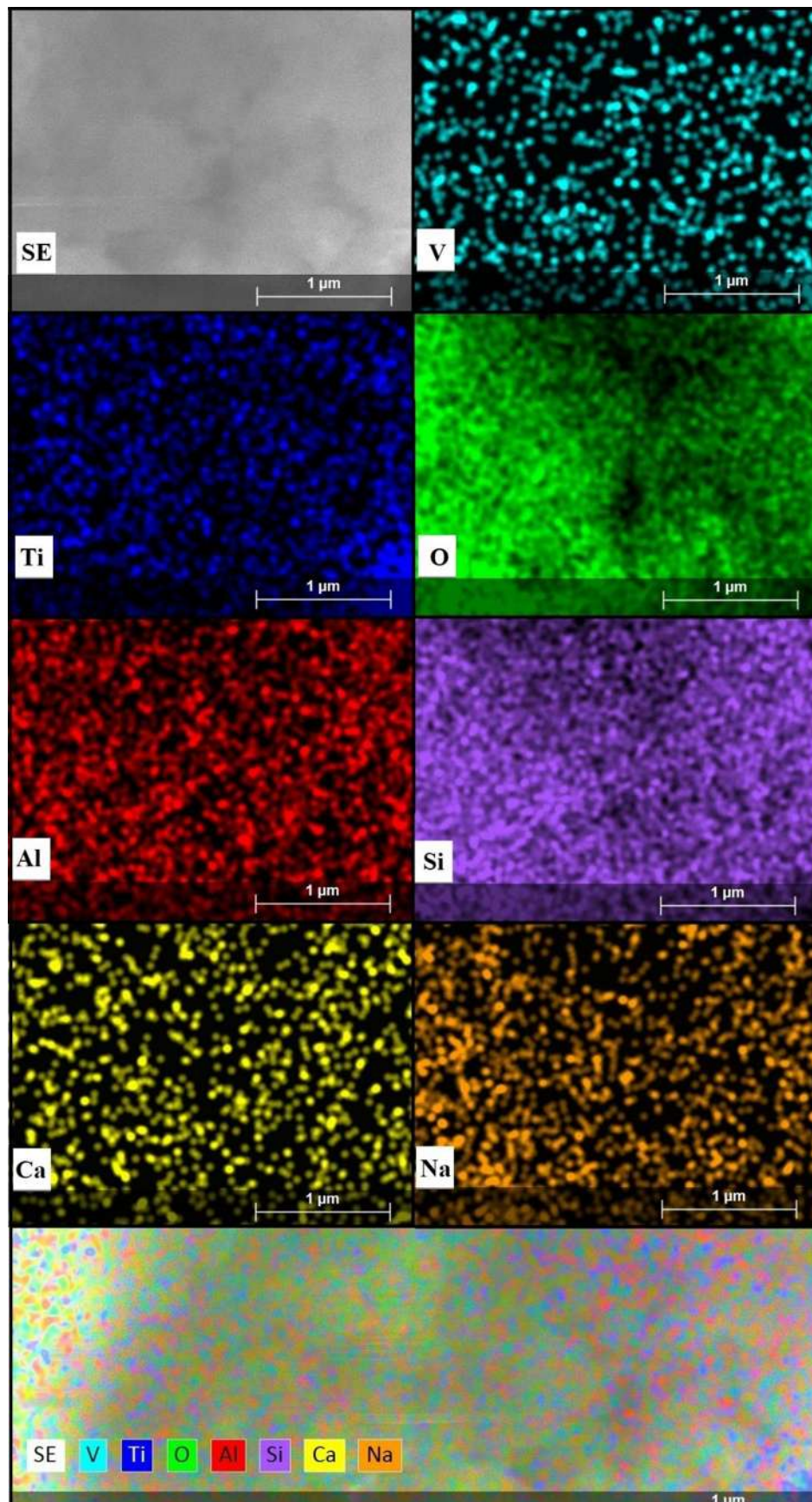
Muestra B53500



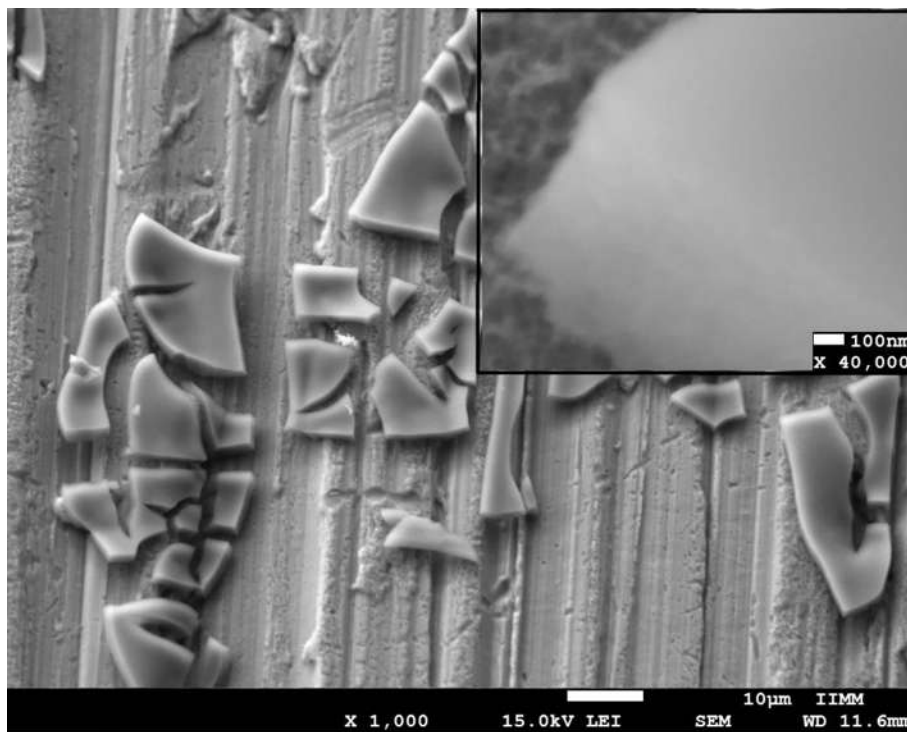


Muestra B33500

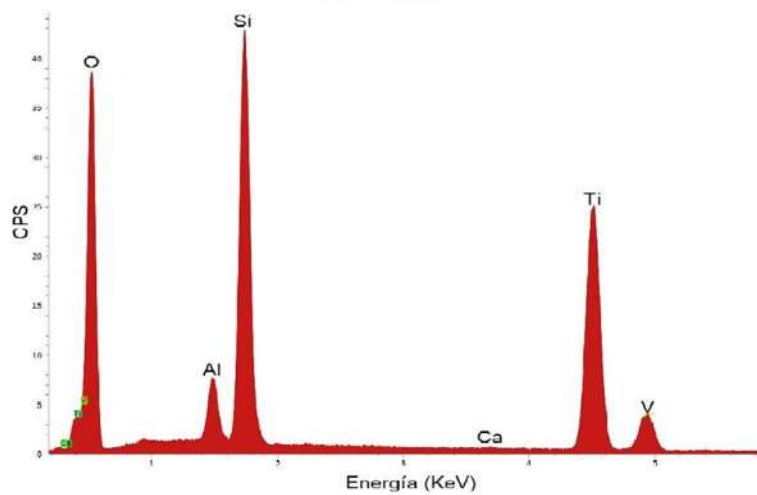


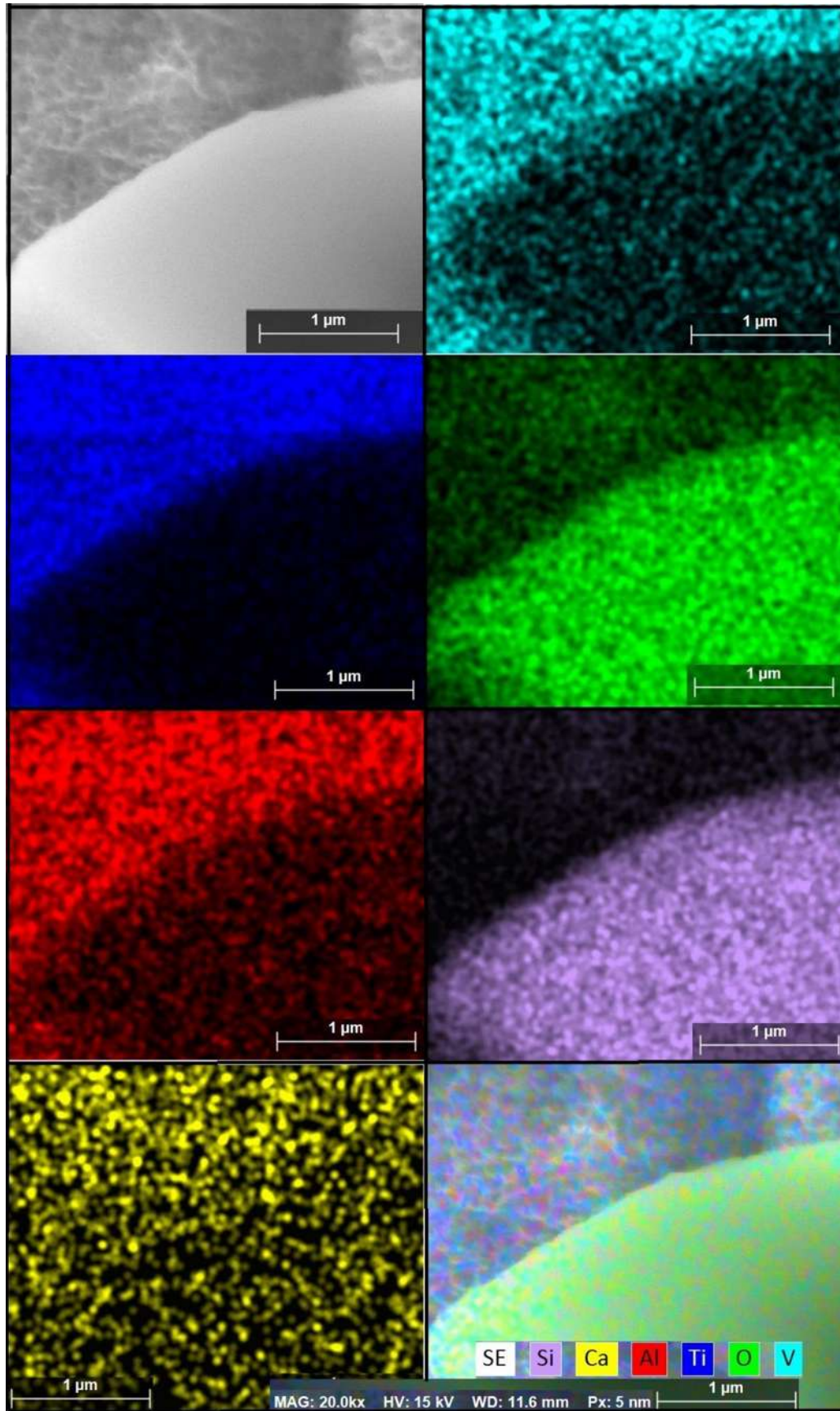


Muestra B53600

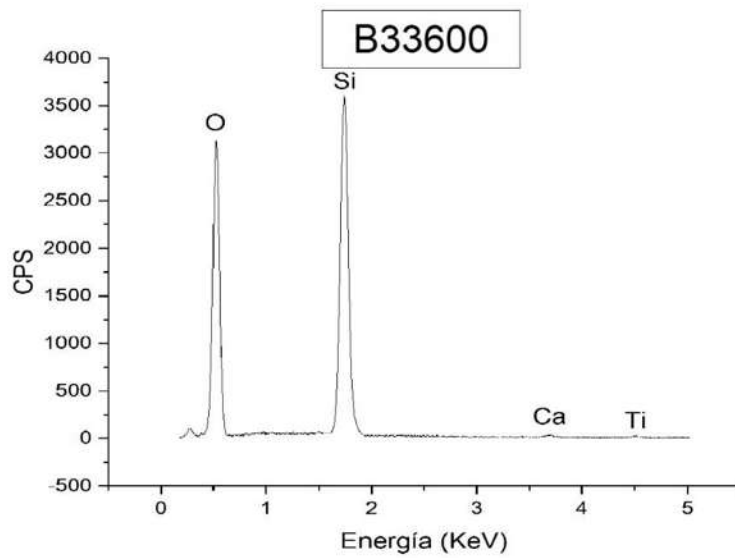
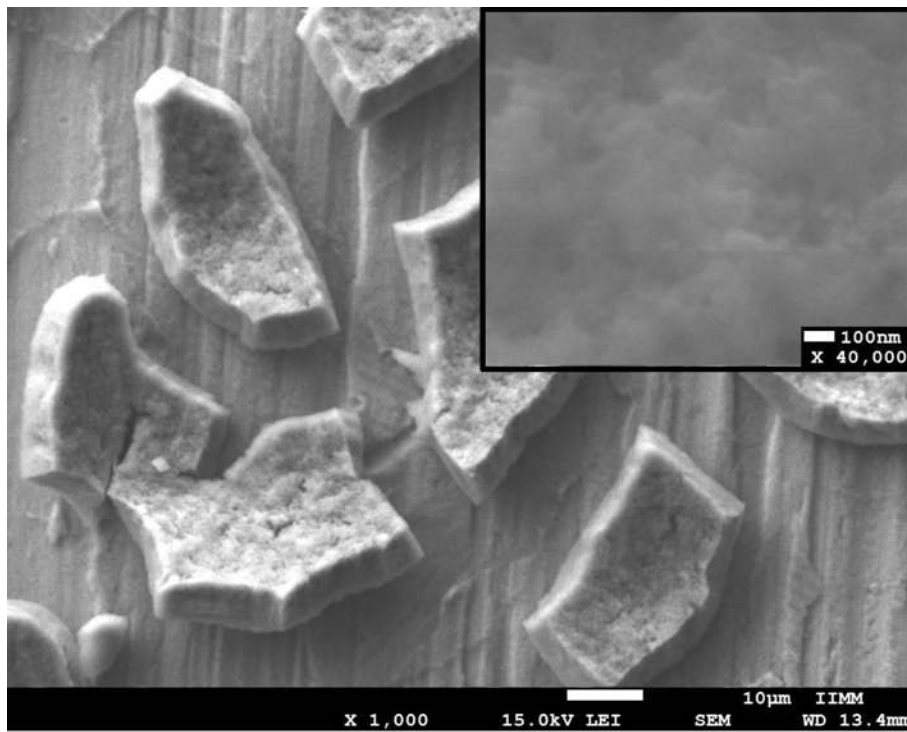


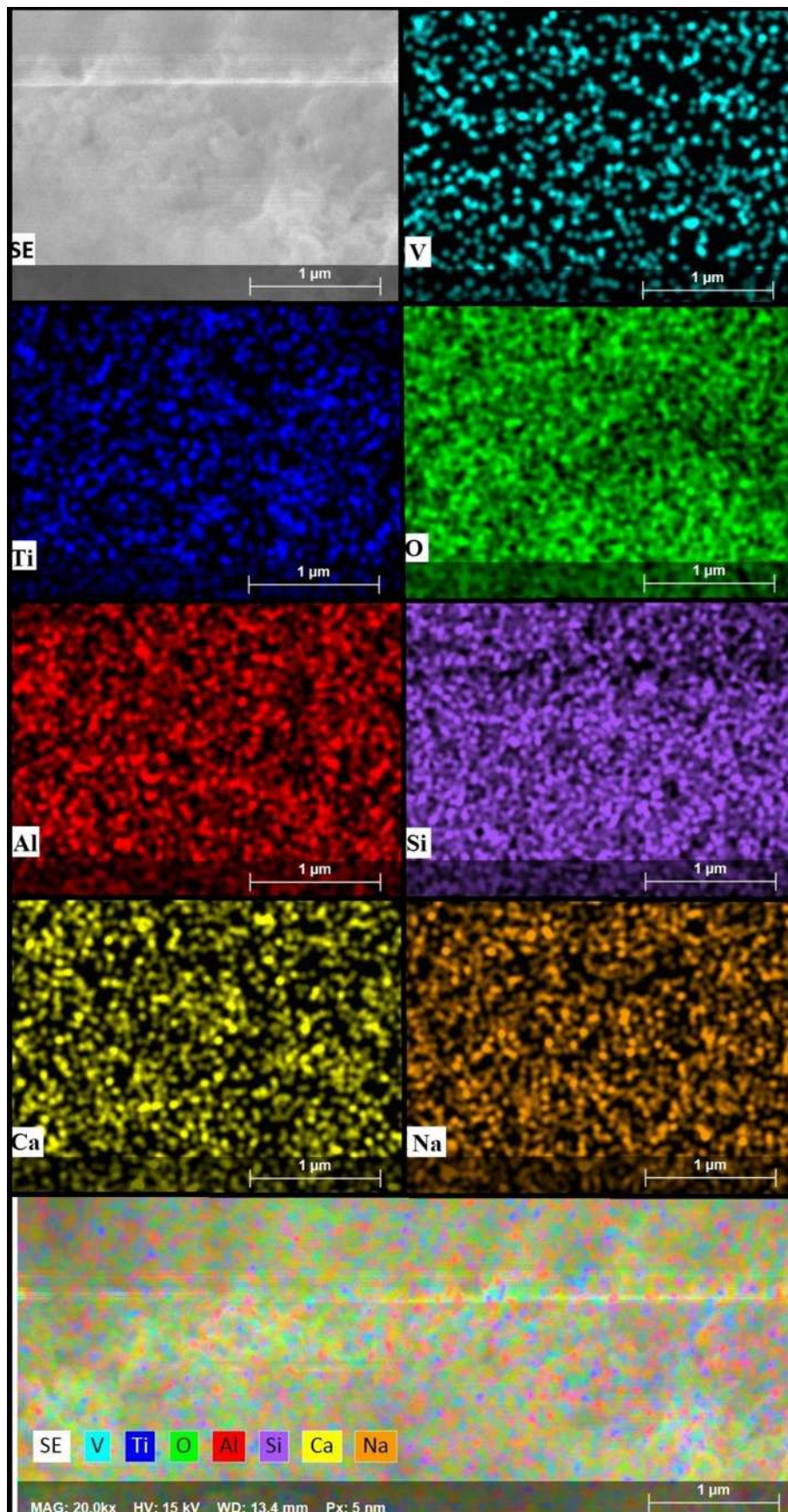
B53600



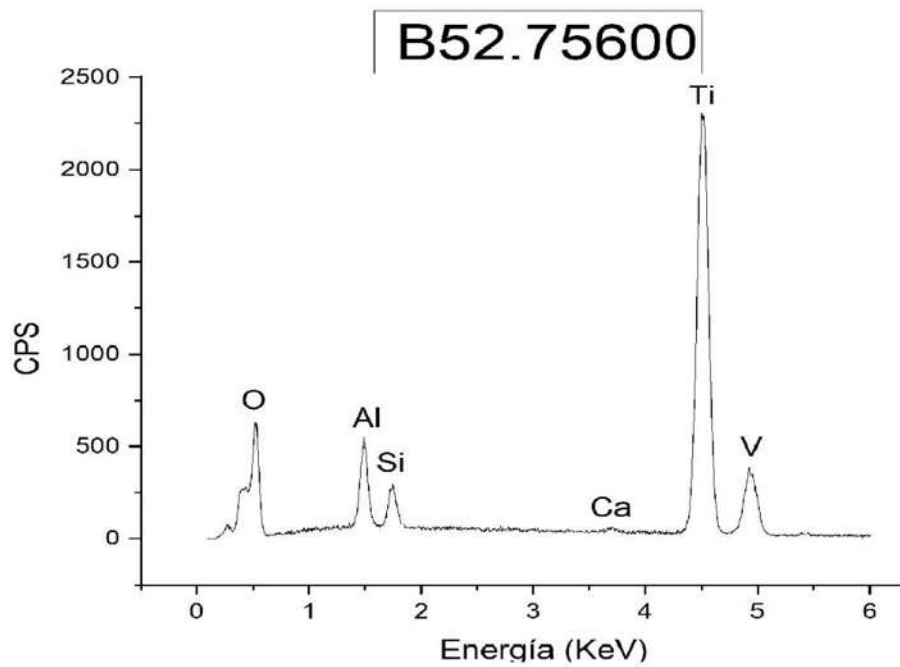
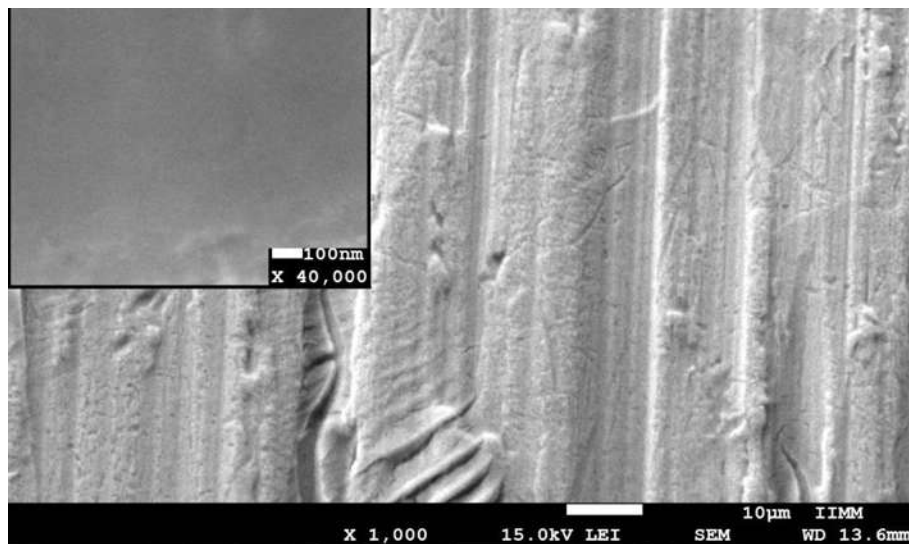


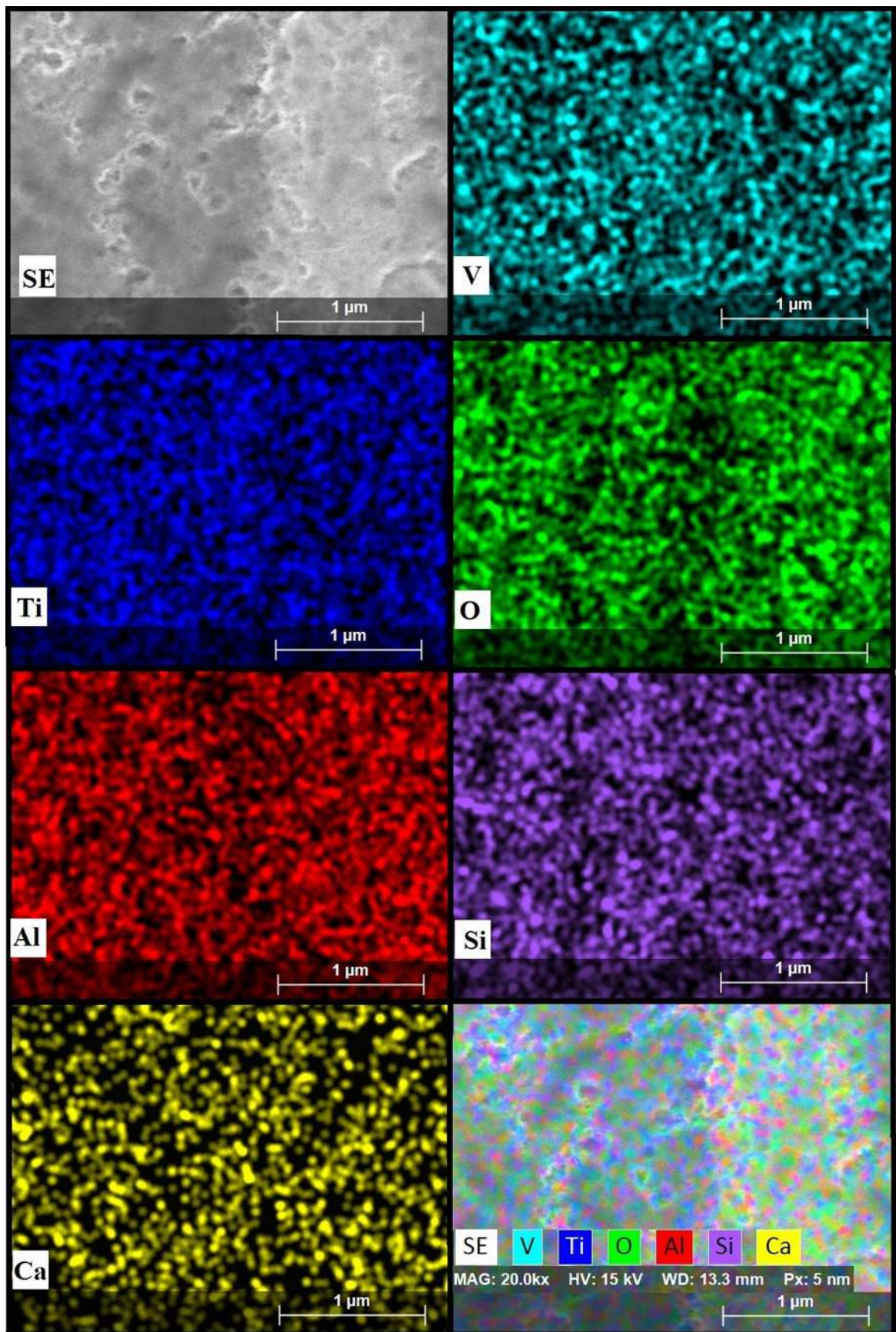
Muestra B33600



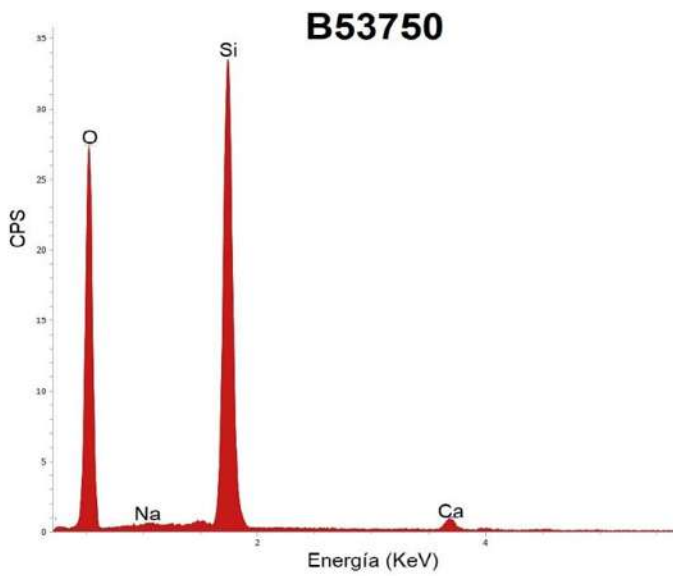
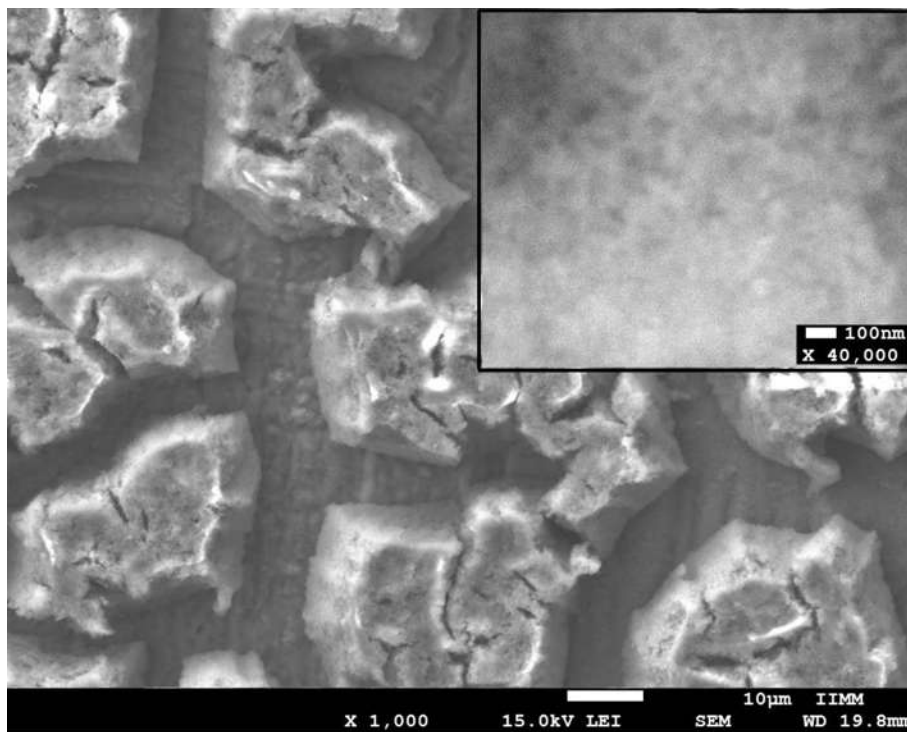


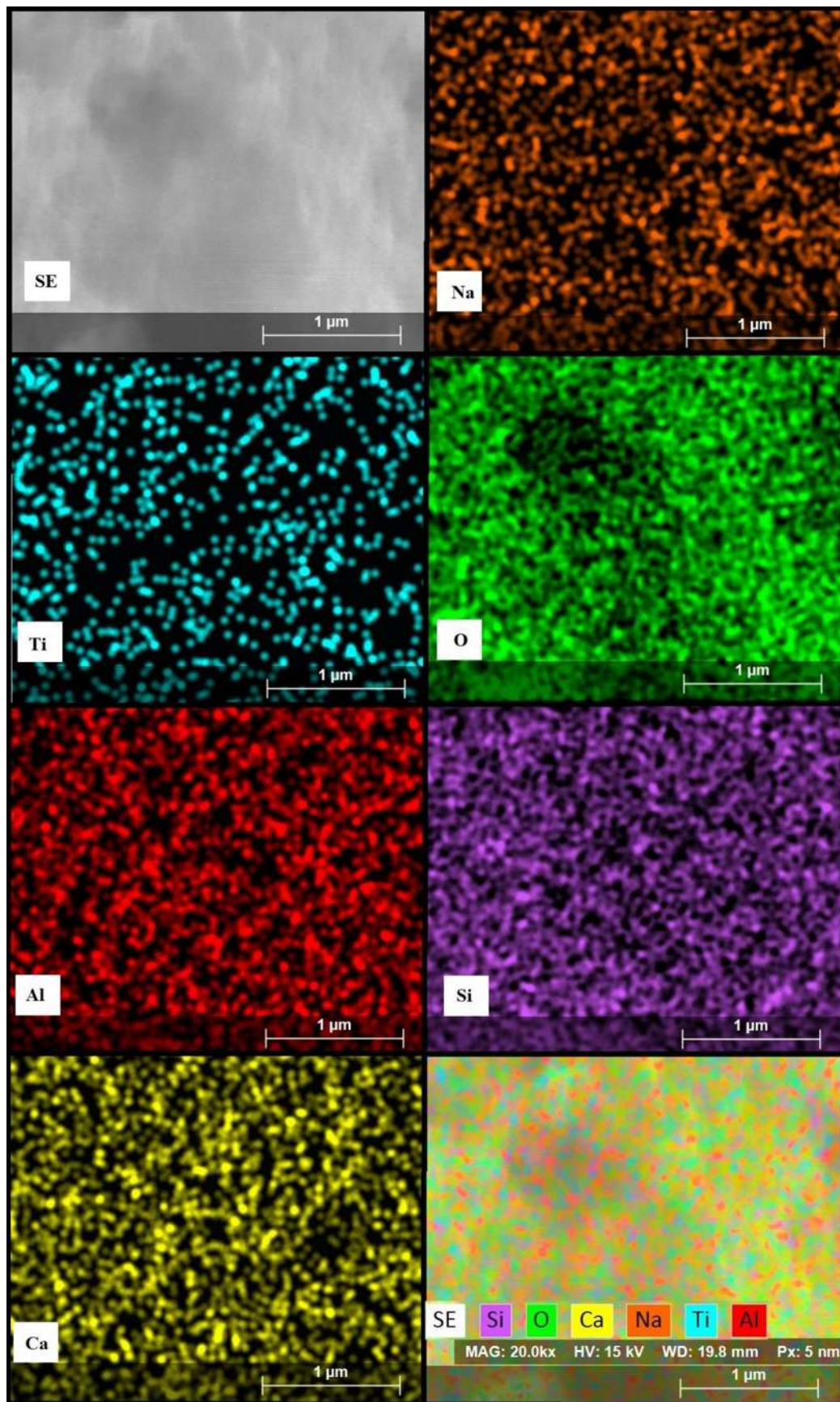
Muestra B52.75600



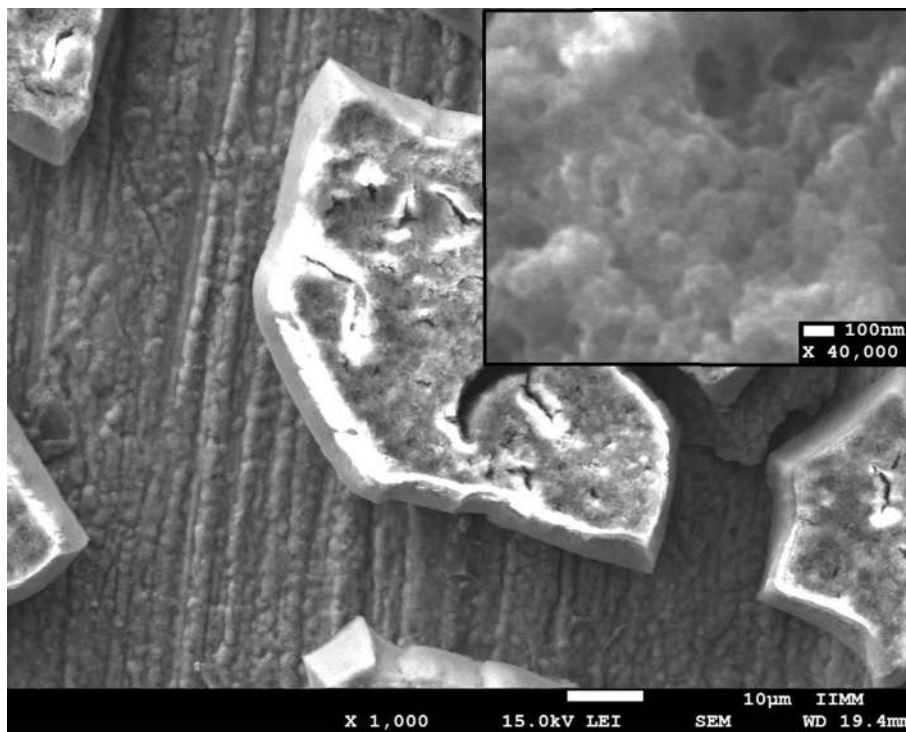


Muestra B53750

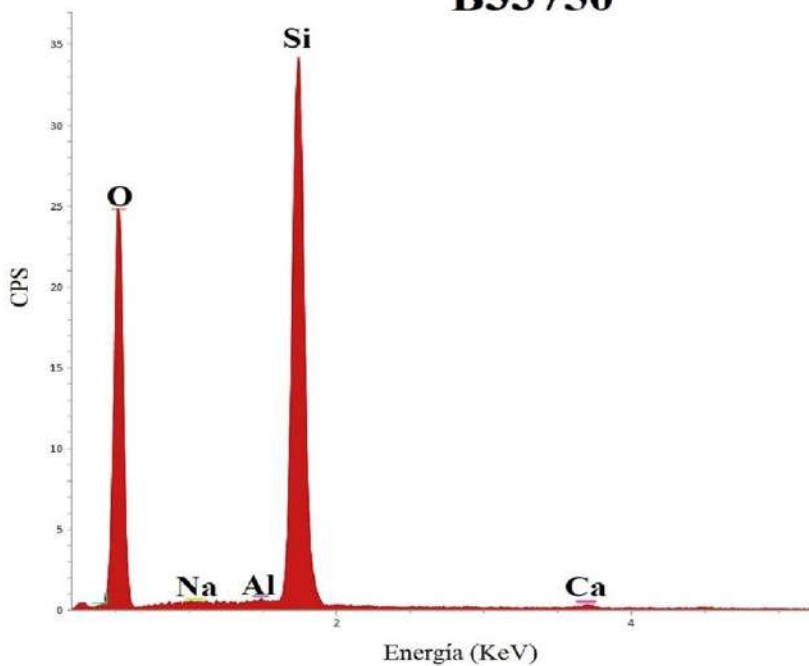


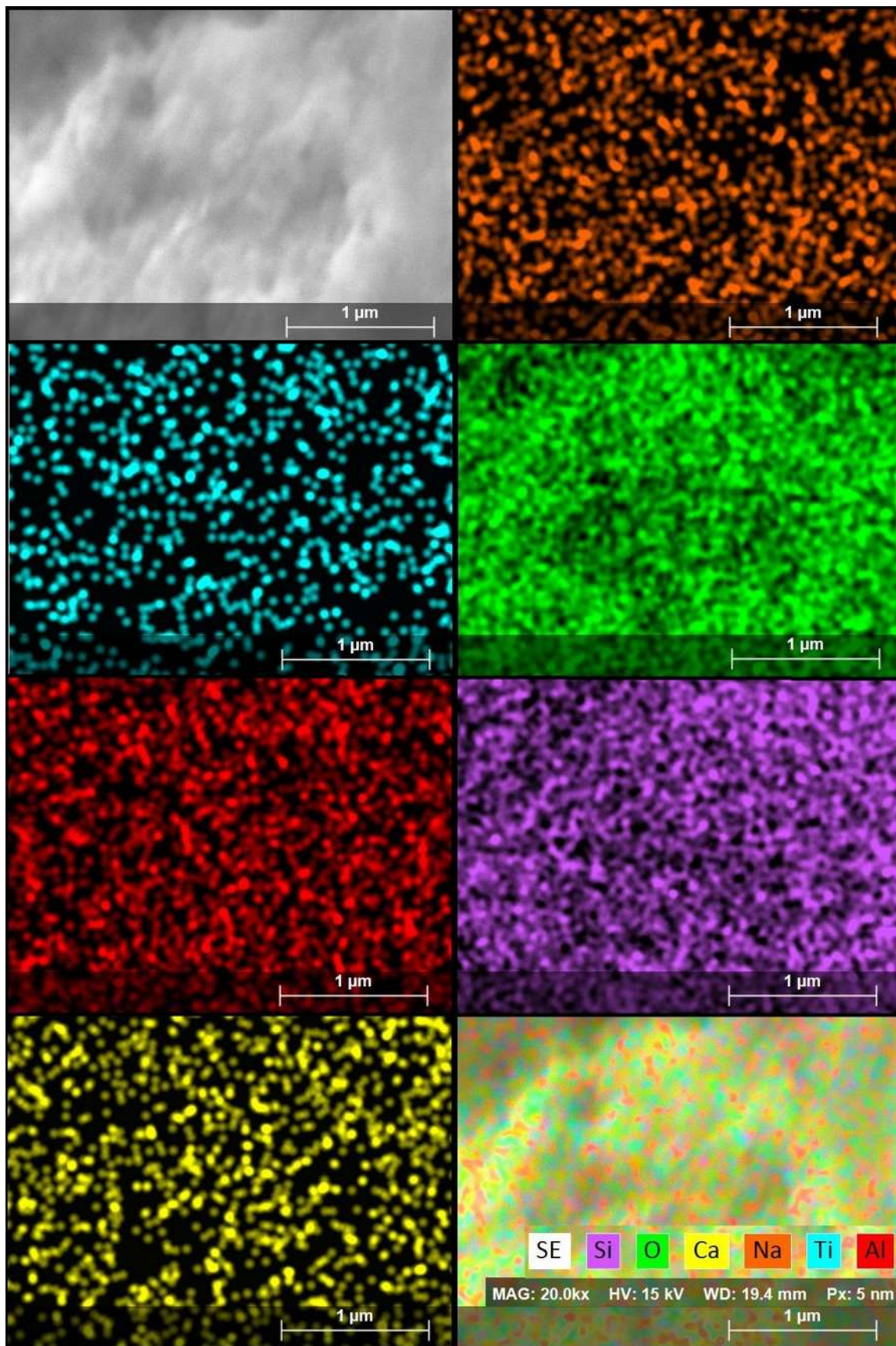


Muestra B33750



B33750





Muestra B52.75750

