

RESUMEN

El titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y la aleación Ti6Al4V son los biomateriales más ampliamente utilizados para el reemplazo de tejidos duros. Su mayor aplicación es como material para implantes dentales y prótesis articulares como cadera, hombro, rodilla, etc. Esto se debe a su excelente biocompatibilidad y a las propiedades mecánicas adecuadas para estas aplicaciones. Se cree que esta biocompatibilidad, atribuida frecuentemente a su gran resistencia a la corrosión en fluido fisiológico, es la principal responsable de la osteointegración que presenta el titanio para implantes, a diferencia de los demás metales usados con este mismo propósito. El comportamiento casi inerte del titanio es el responsable de su biocompatibilidad y capacidad de osteointegración. Este comportamiento es también la causa de que no se produzca un enlace directo entre el implante y el hueso, sin generar ninguna reacción adversa en el tejido circundante. Sin embargo, a pesar de su gran osteointegración a largo plazo, se sabe que los implantes de titanio se ven siempre rodeados de una fina capa de tejido fibroso debida a los micromovimientos relativos en la intercara biomaterial-tejido y que, dependiendo de diversos factores, puede llegar a tener espesores importantes con el paso del tiempo. A pesar de las discrepancias en los diagnósticos de fallo por aflojamiento de los implantes, es indiscutible que la existencia de esta cápsula puede llevar a un deterioro en la función del implante, del tejido en la intercara o de ambos. Por lo tanto, la optimización de las prestaciones de esta intercara sigue siendo uno de los retos más importantes en el campo de los biomateriales. De otro lado, aunque generalmente se acepta que el titanio no genera ninguna reacción biológica fuerte, en algunos casos de disfunción también se han encontrado residuos y altas concentraciones del metal en el tejido circundante.

Para optimizar el comportamiento de la intercara implante-hueso existen varios métodos de modificación superficial con el objeto de convertir la superficie del titanio, considerada *bioinerte*, en una superficie *bioactiva*; es decir, una superficie que pueda formar un enlace químico directo con el hueso. Estos métodos consisten básicamente en modificar la composición y estructura de la capa protectora de óxido de titanio (TiO₂)

del implante convirtiéndola en una capa bioactiva ó en la aportación de un recubrimiento bioactivo. La hidroxiapatita sintética (HA) proyectada por plasma fue el recubrimiento bioactivo inicialmente propuesto para este propósito ya que su composición de partida es muy similar a la que tiene la fase mineral del hueso. Los implantes recubiertos con HA han mostrado una muy buena respuesta a corto plazo pero poca fiabilidad a largo plazo debido a la degradación de la capa.

Los vidrios bioactivos son materiales que, en principio, fueron considerados como una alternativa para ser usados como recubrimiento sobre el titanio y sus aleaciones, ya que estos vidrios permiten la formación *in vitro* e *in vivo* de una capa de hidroxiapatita carbonatada (HCA) que promueve el enlace directo con el hueso. Sin embargo, los primeros intentos por utilizar con este propósito vidrios como los del tipo Bioglass[®] no tuvieron éxito debido a la fisuración producida por las tensiones residuales generadas por la diferencia de expansión térmica con el titanio. Como respuesta a este problema, la División de Ciencias de los Materiales del Laboratorio Nacional Lawrence Berkeley (USA) desarrolló una metodología de recubrimiento por esmaltado que permite recubrir con éxito el titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y la aleación Ti6Al4V con vidrios basados en sílice (SiO₂). Para lograrlo, las composiciones de los vidrios han sido modificadas de tal manera que la diferencia en expansión térmica con respecto al titanio estuviera por debajo de valores críticos, controlando además la formación de una capa nanométrica interfacial de siliciuro de titanio (Ti₅Si₃) que promueve la adherencia del recubrimiento. Varios estudios han mostrado que los recubrimientos con alto contenido de SiO₂ (> 60 % p) están libres de macrofisuras y son totalmente adherentes, pero no son bioactivos. Por otro lado, los recubrimientos con bajo contenido de SiO₂ (ej. 53 % p) son bioactivos pero presentan fisuración y delaminación. Estos comportamientos son consecuencia de la sensibilidad de la expansión térmica y de la bioactividad al contenido de SiO₂ en el vidrio. A partir de estos resultados y del concepto de material gradiente, se desarrolló un recubrimiento bicapa, con un vidrio de alto contenido de SiO₂ en contacto con el metal para garantizar la integridad estructural del implante y uno con bajo contenido de SiO₂ mezclado con un pequeño porcentaje de partículas de HA como capa exterior responsable de la bioactividad superficial.

Los estudios *in vitro* han corroborado la bioactividad del sistema bicapa, observándose una rápida precipitación de HCA en presencia de fluido fisiológico simulado. Los resultados de citocompatibilidad han demostrado que este recubrimiento no presenta ningún efecto negativo en la función celular de los osteoblastos y puede considerarse citocompatible. También los primeros estudios *in vivo* han arrojado prometedores resultados, promoviendo en el sistema bicapa una más rápida transformación de hueso inmaduro a hueso laminar, con respecto a un implante de Ti6Al4V no recubierto.

Además de los estudios *in vitro* e *in vivo*, la necesaria caracterización general del comportamiento y propiedades de este nuevo material requiere la evaluación del comportamiento mecánico intrínseco del recubrimiento bicapa. Para ello, es necesario implementar metodologías de ensayos mecánicos de indentación, los cuales en las últimas dos décadas han pasado de ser una simple herramienta de medición de durezas, a ser utilizados para estimar otras propiedades mecánicas. Estas metodologías permiten evaluar la tenacidad de fractura, la sensibilidad de la resistencia a fisuras controladas, estudiar propagación de fisuras por fatiga en materiales cerámicos y, más recientemente, medir la nanodureza y el módulo de elasticidad mediante la indentación instrumentada.

Los ensayos indentación Hertziana, también denominados de contacto Hertziano, tienen ventajas únicas con respecto a los demás métodos de indentación y se llevan a cabo aplicando una carga localizada sobre la superficie de un material de estudio, utilizando para ello una esfera de un material suficientemente rígido. En estos ensayos, a diferencia de los realizados con indentadores puntiagudos, existe siempre un rango de cargas para el cual la deformación es exclusivamente elástica. Por tanto, se pueden evaluar propiedades elásticas y plásticas del material, así como los modos de daño que se generan en el material en ambos regímenes. Además, el contacto Hertziano permite simular cualquier tipo de contacto real seleccionando adecuadamente el radio del indentador y la carga aplicada para, de esta forma, inducir una determinada presión de contacto en la superficie lo cual genera un estado triaxial de tensiones.

En esta tesis doctoral se estudia entonces la fractura y fatiga por contacto Hertziano de recubrimientos de vidrio, monocapa no-bioactivo y bicapa bioactivo, sobre Ti6Al4V

para implantes y prótesis. En la Fig. R1 se presenta un esquema de la estructura del trabajo realizado en esta tesis.

Este trabajo comienza con un estudio de la influencia del tiempo de calcinación en la composición interfacial y en el daño por contacto del monocapa con alto contenido de SiO_2 diseñado para estar en contacto directo con la aleación. El principal propósito de este estudio es complementar los trabajos existentes sobre la influencia de las condiciones de procesamiento en las características del recubrimiento y, así, definir las condiciones óptimas para la capa interna definitiva del sistema bicapa bioactivo. Este estudio mostró que el espesor de la capa interfacial de Ti_5Si_3 aumenta con el tiempo de calcinación, al igual que la adherencia del recubrimiento medida por diferentes métodos. Este aumento de adherencia se debe al fuerte enlace formado entre la capa policristalina de Ti_5Si_3 y el sustrato de Ti6Al4V gracias al buen ajuste de red entre ambas estructuras.

Aunque la adherencia fue mejor para mayores tiempos de calcinación, se decidió calcinar la capa primaria durante el mínimo tiempo que permitiera obtener un espesor suficiente de Ti_5Si_3 para promover la adherencia, reduciendo al máximo la porosidad para no comprometer la resistencia del recubrimiento. Este tiempo permitió además la adecuada sinterización y densificación del recubrimiento.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de calcinación del recubrimiento monocapa, se estudia su respuesta al contacto Hertziano monotónico usando diferentes radios de esfera. El primer daño producido fue la fisura tipo anillo, convirtiéndose en cono para una carga ligeramente mayor, demostrándose que la relación entre el tamaño del defecto crítico y el radio de contacto, c_c/a , para los diferentes radios de esfera cae dentro del rango de Auerbach. Esto coincide con la observación de una fisura anillo estable y completamente superficial. El valor de la carga crítica para la aparición de esta fisura, P_{ca} , ha sido utilizado para estimar satisfactoriamente la tenacidad de fractura y tensiones residuales utilizando un factor de intensidad de tensiones para un defecto semi-elíptico pre-existente, precursor de la fisura, sometido al gradiente de tensiones inducido por el contacto Hertziano.

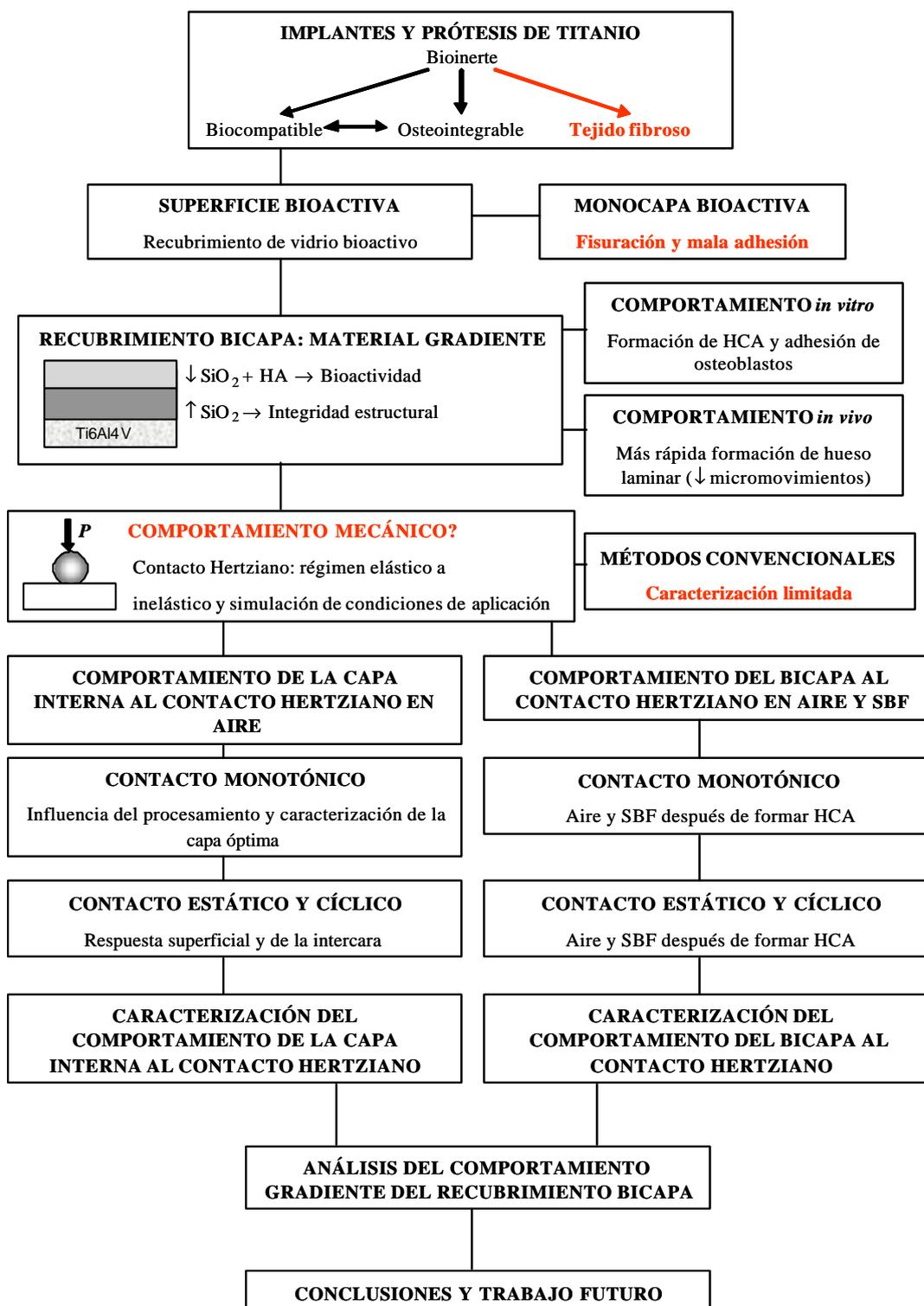


Figura R1. Esquema de la estructura de la tesis.

Los daños posteriores a las fisuras anillo y cono, observados al incrementar la carga de contacto, están claramente determinados por la deformación plástica del substrato metálico. Esto se demostró al comparar con la secuencia de daños observados en vidrios monolíticos, tanto fundidos y sinterizados, en los cuales la fisura anillo se presentó para una carga mayor que en el caso del recubrimiento, seguida solamente por la formación del cono y la aparición gradual de fisuras anillo y cono secundarias afuera del anillo-cono primario. Esta deformación plástica del substrato es la responsable de la fisura radial que se forma en el recubrimiento desde la intercara y sobre el eje de contacto, debido a la tensión de flexión biaxial inducida sobre la cara inferior del recubrimiento. La delaminación del recubrimiento que se presenta después de la fisura radial, a cargas superiores, obedece al efecto combinado de la deformación plástica del substrato y a la presencia de las fisuras radiales, acentuando el efecto de la tensión cizallante en los bordes de la huella en el metal. Por lo tanto, el metal se ve protegido a expensas del daño en el recubrimiento, lo que significa que, además de fomentar la funcionalidad como biomaterial, protegiéndolo contra la corrosión y sirviendo de capa primaria del bicapa bioactivo, este monocapa también aumenta la resistencia del substrato metálico al daño por contacto Hertziano monotónico.

La degradación del monocapa debida al contacto Hertziano estático y cíclico ha sido estudiada utilizando como criterio de daño la aparición de la fisura anillo. La sensibilidad del recubrimiento a la carga estática es similar a la que presenta un vidrio común con el mismo porcentaje de SiO_2 y su comportamiento ha sido racionalizado a partir de la ley potencial de crecimiento de fisura, obteniendo una expresión matemática que relaciona la carga aplicada con el tiempo de contacto. Por otra parte, la comparación entre la cinética de formación de la fisura anillo bajo contacto estático y cíclico demuestra la existencia de un efecto de la carga cíclica, el cual generalmente se asume que no existe en los vidrios comunes. Esta sensibilidad a la carga cíclica se asocia al carácter sinterizado del recubrimiento, permitiendo que exista un mecanismo de disminución del apantallamiento que ejercen inicialmente las microfisuras entre los bordes de partículas sinterizadas, K_{apt} , en el factor de intensidad de tensiones aplicado, K_a . Esto permite que el vidrio sinterizado se degrade mecánicamente bajo carga cíclica a diferencia de lo que sucede en un vidrio fundido. El crecimiento de fisuras por fatiga en

el recubrimiento de vidrio sinterizado ha sido racionalizado y se ha obtenido una relación entre la carga máxima aplicada, P_{\max} , y el número de ciclos para propagar la fisura, N_p , a partir de una ley modificada de Paris-Erdogan. El ajuste de esta relación a los resultados experimentales ha permitido corroborar el comportamiento a fatiga típicamente cerámico del vidrio sinterizado, con una fuerte dependencia del crecimiento de fisura con el factor de intensidad de tensiones máximo, K_{\max} , y una débil dependencia con la amplitud del mismo factor, DK .

La resistencia de la unión recubrimiento monocapa-substrato al contacto Hertziano cíclico fue estudiada utilizando como criterio de daño la primera delaminación observada monótonicamente. Los resultados mostraron que este daño aparece para cargas de contacto cíclico menores a la carga mínima que produce el mismo daño monótonicamente y que existen dos mecanismos según el nivel de la carga máxima aplicada. Para el rango en el cual la carga máxima cíclica, P_{\max} , es menor que la carga crítica monótonica para formar la fisura radial, P_{rc} , la delaminación cíclica se debe a la tensión residual, esencialmente en modo I, que se induce en la intercara. Esta tensión residual es la consecuencia de la deformación plástica del substrato y de la recuperación elástica del recubrimiento, durante la descarga. La deformación plástica del substrato se atribuye fundamentalmente a un efecto de creep cíclico acentuado por el incremento de la tensión efectiva aplicada sobre el substrato debido a la degradación cíclica superficial del recubrimiento. De otro lado, para $P_{\max} > P_{rc}$, con presencia de fisura radial desde el primer ciclo, la delaminación cíclica se debe esencialmente a la tensión de cizalladura que se induce en el borde exterior de la huella de la deformación plástica del substrato, la cual alcanza una magnitud importante ya que, además del mismo efecto de creep cíclico antes mencionado, el incremento de la tensión efectiva aplicada es mayor por la mayor degradación superficial del recubrimiento. El efecto de la tensión de cizalladura se ve acentuado por la presencia de las fisuras radiales que, además, hacen que la recuperación elástica del recubrimiento durante la descarga se vea inhibida.

El trabajo realizado en esta investigación se completa con la caracterización de la respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto Hertziano.

En lo que respecta a los daños producidos durante el contacto Hertziano monotónico en aire, como en el caso de la capa interna previamente estudiada, el primer daño es la fisura tipo anillo. El comportamiento sigue de manera aproximada la ley de Auerbach, $P_{ca} \propto R_e$, para el rango de radio de esferas utilizado, ya que la influencia del substrato en la formación de esta fisura es mínima, a diferencia de lo que sucede en el recubrimiento monocapa. La comparación de los valores de P_{ca} entre el recubrimiento monocapa y el bicapa muestran una mayor resistencia del primero debido tanto a su mayor tenacidad de fractura intrínseca como a las elevadas tensiones residuales por desajuste en expansión térmica en la capa externa del bicapa. Los daños posteriores que aparecen en el bicapa para mayores valores de carga, fisura radial y delaminación de las intercaras externa e interna, son claramente sensibles al radio de esfera. Esta tendencia se debe al predominio de la tensión de flexión en las intercaras para los menores valores de R , promoviendo la fisura radial, y de la tensión cizallante en el substrato para los mayores valores de R , permitiendo la delaminación sin presencia de fisuras radiales. La delaminación del recubrimiento bicapa con respecto al substrato presenta una mayor resistencia que el recubrimiento monocapa como consecuencia del mayor apantallamiento de la tensión en la intercara con el substrato ejercido por la doble capa.

Los resultados comparativos entre la respuesta al contacto monotónico de los recubrimientos monocapa y bicapa han demostrado la mayor capacidad de prevención a la formación del primer daño del recubrimiento monocapa. Esto puede ser considerado como una verificación de la hipótesis a partir de la cual ha sido diseñado este recubrimiento bicapa, en la cual, a partir del concepto de material gradiente, se espera que la capa interna sea la responsable de la integridad mecánica del sistema, mientras la capa externa se encarga de la bioactividad y, por lo tanto del enlace con el hueso, a expensas de su disolución parcial en el medio fisiológico.

La degradación del recubrimiento bicapa bioactivo por el contacto Hertziano estático y cíclico en aire se estudió utilizando nuevamente como criterio de daño la fisura anillo. La degradación bajo carga estática se atribuye al mecanismo clásico de fisuración de sólidos vítreos por corrosión bajo tensión. La mayor degradación observada bajo

contacto cíclico es atribuida al mismo mecanismo que actúa en el recubrimiento monocapa.

El contacto estático en el recubrimiento bicapa generó mayor degradación que en el caso del recubrimiento monocapa debido a la composición química de la capa externa, la cual es más susceptible a la disolución y, por lo tanto, a la corrosión bajo tensión. Las elevadas tensiones residuales térmicas de la capa externa con respecto a la capa interna, el sustrato y las partículas de HA, también aceleran la fisuración bajo carga estática. También la presencia de otras fases además de la HA, como las que resultan de la devitrificación del vidrio, no sólo generan tensiones residuales localmente elevadas, sino que también reducen la resistencia a la propagación de fisuras debido a su baja tenacidad.

La degradación bajo contacto cíclico del recubrimiento bicapa es considerablemente más rápida que bajo contacto estático, obedeciendo al mismo mecanismo de reducción del apantallamiento por microfisuración descrito en el caso del recubrimiento monocapa. En este caso, las diferencias microestructurales determinan la diferente respuesta de los dos recubrimientos.

A pesar de la clara influencia del sustrato en la respuesta al contacto estático y cíclico del recubrimiento monocapa, la degradación es mayor en el recubrimiento bicapa, demostrando el papel predominante de las diferencias microestructurales y químicas en el diferente comportamiento de los recubrimientos.

Los resultados comparativos del comportamiento de fisuración estática y cíclica entre el recubrimiento monocapa y el bicapa, no solamente demuestran que la capa interna es más resistente a la iniciación del daño, sino también más tolerante a su presencia. Esto significa que el sistema bicapa ha sido diseñado de tal manera que cumple razonablemente bien con ambas filosofías de diseño en su capa interna: mayor prevención y tolerancia de los daños monotónicos, estáticos y cíclicos. Estos resultados son consistentes con la hipótesis de material gradiente a partir de la cual se diseñó este recubrimiento bicapa bioactivo.

El estudio de la respuesta del sistema bicapa bioactivo al contacto Hertziano monotónico, estático y cíclico en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF) a 37°C, después de 2 meses de inmersión, mostró la degradación del recubrimiento bicapa bajo ambos tipos de carga. El primer y único tipo de daño que se produce durante el contacto monotónico del recubrimiento bicapa en SBF es una impresión residual de forma circular. Este daño es consecuencia de la naturaleza poco densa, micro y macrofisurada, y de baja tenacidad de la capa precipitada de HCA que permite que se produzca una deformación permanente, inhibiendo la formación de la típica fisura anillo. El mecanismo por el cual se produce esta impresión permanente es el colapso y compactación consecutivos de los aglomerados de los cristales de HCA. Su colapso se debe fundamentalmente a la fractura de los cristales por su baja tenacidad de fractura y al posible deslizamiento entre ellos. Esto se ve seguido por la compactación de los residuos generados en espacios disponibles los cuales permiten que la tensión se transmita a los cristales vecinos, permitiendo que el colapso de la estructura se repita.

El estudio de la degradación del recubrimiento bicapa por contacto estático y cíclico en presencia del SBF, utilizando como criterio de daño la proyección del área dañada (PAD), mostró la degradación del recubrimiento con ambos tipos de carga. La degradación bajo contacto cíclico fue de nuevo claramente mayor como consecuencia de la participación de otros mecanismos que se suman al efecto de la corrosión bajo tensión que actúa exclusivamente durante el contacto estático. Para los menores valores de P_{\max} (menores que 30 N), los daños tanto estáticos como cíclicos se concentran básicamente en la capa de HCA, siendo de magnitud claramente mayor en el caso cíclico ya que, además del mecanismo de corrosión bajo tensión, también se produce daño cuasiplástico cíclico en la capa remanente externa que incrementa la magnitud del daño. Por el contrario, con los mayores valores de P_{\max} (mayores que 30 N) ambos tipos de carga afectan a todas las capas del sistema. En el caso estático, inicialmente se concentra en la capa de HCA, luego en la capa remanente externa del recubrimiento y finalmente alcanza la capa interna. Debido a la diferente resistencia a la disolución de estas dos capas, el aumento del daño disminuye al intervenir la capa interna. En el caso cíclico se presentan también cambios en los incrementos de daño según intervienen las diferentes capas. De igual manera, al contactar la capa interna se presenta una nueva

meseta de daño constante para luego pasar a un incremento de daño menor debido a la mayor resistencia de esta capa a la formación de un daño cuasi-plástico cíclico ya que las microfisuras forman un espesor muy delgado en su exterior.

Las características que presentan los daños estáticos y cíclicos en SBF, a medida que avanzan hacia la intercara con el substrato, coinciden con las destacadas a partir de la comparación de la respuesta al contacto monotónico, estático y cíclico en aire, entre el recubrimiento monocapa y el bicapa. Estas características permiten concluir que la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto Hertziano es razonablemente coherente con la hipótesis de material gradiente a partir de la cual ha sido diseñado: por un lado la utilización de una capa interna mecánicamente fiable, responsable de la integridad estructural del sistema, mientras que la capa externa, mecánicamente poco resistente pero bioactiva, es la responsable de la óptima fijación al hueso la cual se alcanza a expensas de la disolución superficial parcial de esta capa que, a su vez, comprometerá aún más sus propiedades mecánicas, exigiendo aún más, un mejor comportamiento mecánico de la capa interna.

Los resultados obtenidos en este trabajo utilizando la metodología del contacto Hertziano para el estudio del comportamiento de fisuración bajo cargas monotónicas, estáticas y cíclicas, sugieren la viabilidad de extender su aplicación a otros sistemas, al igual que la de las expresiones obtenidas, para el estudio de otros sistemas similares, no solamente en el ámbito de los biomateriales, sino en general para otros tipos de componentes estructurales.

