

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se plantea la problemática actual de los biomateriales utilizados para el reemplazo de tejidos duros, haciendo énfasis en las ventajas y limitaciones que tiene la aleación Ti6Al4V para esta aplicación. Seguidamente se describen brevemente los métodos existentes de modificación superficial de esta aleación para convertir la superficie bioinerte en una bioactiva, destacando la posibilidad de aplicar recubrimientos de vidrios bioactivos. Finalmente, se presenta una revisión detallada de los fundamentos de la mecánica de contacto Hertziano y de los mecanismos de daño en sólidos monolíticos y sistemas de recubrimientos monocapa y bicapa.

1.1. Biomateriales para el reemplazo del hueso

La degradación de las propiedades de los tejidos asociadas a traumas y enfermedades relacionadas o no con el envejecimiento, hace necesario el uso de materiales biomédicos para reparar o reemplazar dichos tejidos. En el caso del hueso, un ejemplo de esta pérdida de propiedades es la disminución en su densidad a partir de los 30 años de edad que puede traducirse en una reducción de su resistencia mecánica de hasta el 40%, que

puede ser aún mayor en el caso de las mujeres (Fig. 1.1). El efecto de la reducción en la densidad ósea en las propiedades mecánicas puede verse acentuado por la degradación debida a tensiones cíclicas y al desgaste superficial en las articulaciones [1].

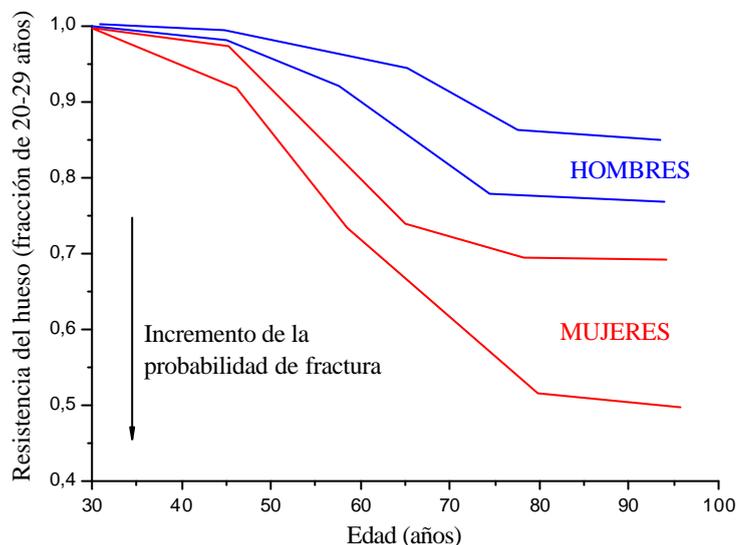


Figura 1.1. Efecto de la edad en la resistencia mecánica del hueso y en la probabilidad de fractura (adaptado de [1]).

El trabajo interdisciplinario de médicos, biólogos, físicos, ingenieros y profesionales de otras áreas ha sido el principal motor para que la aplicación de los materiales en el campo de la medicina haya sufrido una importante evolución durante las últimas tres décadas. Esta mayor utilización de los materiales en la medicina ha sido, sin duda, uno de los factores de mayor repercusión en el aumento de la esperanza de vida observado durante la segunda parte del siglo XX (Fig. 1.2). La importancia creciente de la aplicación de los materiales en la medicina queda mejor ejemplificada atendiendo a las estadísticas recientes de procedimientos quirúrgicos (Tabla 1.1) y del mercado de los biomateriales en los EEUU (Tabla 1.2). Existen varios factores que han contribuido al incremento de estas estadísticas [3]:

1. Limitada disponibilidad, inmuno-rechazo y otros aspectos relacionados con los trasplantes que han hecho que las necesidades sean suplidas en muchos casos por implantes (aprox. 5 millones por año en el mundo).

2. La población mayor de 50 años esta creciendo rápidamente debido fundamentalmente a la mayor expectativa de vida y al crecimiento de la población mundial.
3. En el caso del hueso, el progresivo deterioro de la calidad del tejido conectivo con la edad, especialmente a partir de los 30 años.
4. Aumento de la fiabilidad de implantes y prótesis, corroborada por cirujanos y pacientes.
5. Mejora de habilidades quirúrgicas, equipos e instalaciones hospitalarias para llevar a cabo las cirugías y tratamientos relacionados.
6. Avances en las prestaciones de los materiales utilizados para los implantes y sus diseños.
7. Normas internacionales y regulaciones gubernamentales que aumentan la fiabilidad de los implantes y prótesis.

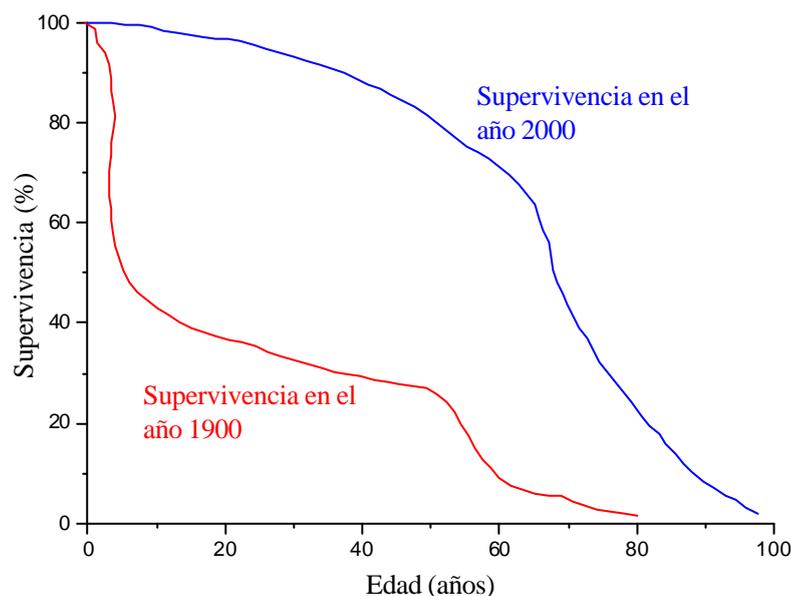


Figura 1.2. Incremento en la esperanza de vida en los Estados Unidos y Europa durante el siglo XX (adaptado de [1]).

Paralelamente a los avances alcanzados, la definición de biomaterial ha sufrido modificaciones para ser cada vez más coherente con los nuevos conocimientos que han permitido el desarrollo y aplicación de materiales de naturaleza diversa. Es así como,

definiciones ampliamente aceptadas como la expuesta en la Conferencia de Chester de la Sociedad Europea de Biomateriales en 1986 [4], que define a un biomaterial como *aquel material no vivo utilizado en un aparato médico y concebido para interactuar con sistemas biológicos*, no abarca los materiales producto de la ingeniería de tejidos. En estos, las células son cultivadas en andamios (*scaffolds*) para que, con la señalización celular adecuada, construyan un tejido igual al que se desea reemplazar. Por tanto, es razonable pensar que la definición de biomaterial deber ser ahora más amplia incluyendo además a los materiales que, diseñados para interactuar con sistemas biológicos, poseen elementos vivos en su estructura. Por tanto, sin las palabras “*no vivo*” en la definición previa, esta se hace más general. Teniendo en cuenta que el material estudiado en este trabajo corresponde a la definición inicialmente expuesta, se omite en esta revisión a los materiales y procedimientos propios de la medicina regenerativa e ingeniería de tejidos [5, 6].

Tabla 1.1. Estadísticas sobre la cantidad de aparatos biomédicos consumidos en los Estados Unidos en el año 1997 según el National Institutes of Health (NIH) [2].

Aparatos	Número/año	Biomaterial
Lentes intraoculares	2,700,000	PMMA
Lentes de contacto	30,000,000	Acrilato de silicona
Injerto vascular	250,000	PTFE, PET
Prótesis de cadera y rodilla	500,000	Titanio, Co-Cr, PE
Catéter	200,000,000	Silicona, Teflon
Válvula cardiaca	200,000	Válvulas de cerdo, PyC, Ti, C-Cr.
Stent (cardiovascular)	>1,000,000	Acero inoxidable, NiTi, Co-Cr.
Implantes de seno	192,000	Silicona
Implantes dentales	300,000	Titanio
Marcapasos	430,000	Poliuretano
Dializador renal	16,000,000	Celulosa

Más allá de las definiciones, la manera más efectiva de entender lo que es un biomaterial es a través del análisis de los requerimientos que debe cumplir para ser aplicado satisfactoriamente. Estos requerimientos están determinados por la naturaleza del tejido que se quiere reemplazar y su entorno funcional. En el caso particular de biomateriales para el reemplazo de hueso, se debe tener en cuenta que el material a

reemplazar es un tejido denominado *duro*, evidente por comparación con otros tejidos, con una rigidez relativamente baja (12 a 20 GPa, según la dirección [7]) y una resistencia mecánica longitudinal de unos 130 MPa [7], de la cual es responsable fundamental la hidroxiapatita [comúnmente abreviada como OHAp, HA ó $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] que es su fase mineral. Las fibras de colágeno, esencialmente tipo I, sirven de substrato de la fase mineral (Fig. 1.3), equilibrando su baja elasticidad y tenacidad. La fase viva del hueso la representan varios tipos de células (osteoblastos, osteoclastos, osteocitos y de revestimiento) en una matriz extracelular compuesta fundamentalmente por colágeno tipo I. La complejidad de la estructura del hueso es la responsable de su comportamiento mecánico particular: anisótropo, heterogéneo, no-lineal, viscoelástico y termo-reológicamente complejo [8]. A todo esto se debe sumar la presencia de un ambiente fisiológico circundante altamente agresivo. Cabe destacar que las propiedades mecánicas antes mencionadas de hueso cortical ó compacto, capa exterior del hueso, cambian drásticamente en el caso del hueso trabecular o esponjoso, capa interna del hueso, tal que la elasticidad se encuentra típicamente entre 0.010 y 2 GPa [9] y la resistencia a compresión, lineal y fuertemente correlacionada con la elasticidad, está en el rango de 0.1 a 30 MPa [10,11].

Por tanto, el material candidato para el reemplazo de hueso debe ser resistente a la corrosión en el ambiente fisiológico, biocompatible, bioadherente (crecimiento de hueso en contacto), biofuncional (propiedades mecánicas adecuadas, especialmente resistencia a fatiga y módulo de Young cercano al del hueso), conformable y disponible [12]. De estas exigencias, es sin duda la biocompatibilidad, la condición fundamental que debe cumplir el material, que no debe ser considerada una propiedad intrínseca, sino el resultado de la interacción de propiedades intrínsecas con el tejido receptor y su entorno biológico. Es indispensable entonces que esta interacción sea positiva o por lo menos que no sea nociva para el tejido circundante y, por tanto, para el resto del organismo, permitiendo de esta manera que el material sea biocompatible.

Como en el caso del término biomaterial, se pueden encontrar en la literatura varias definiciones de biocompatibilidad, la mayoría con una ilustración acertada del concepto. La idea principal de biocompatibilidad esta expresada de manera precisa en la

Tabla 1.2. Estadísticas sobre el mercado de los biomateriales y de la salud en general en los Estados Unidos [2].

Total de gastos en salud (2000)	US \$ 1,400,000,000,000
Total de gastos en investigación y desarrollo (2001)	US \$ 82,000,000,000
Número de empleados en el sector de aparatos biomédicos (2003)	300,000
Fabricantes de aparatos biomédicos registrados (2003)	13,000
Mercado total de aparatos biomédicos	US \$ 77,000,000,000
Mercado de biomateriales	US \$ 9,000,000,000
Ventas individuales de aparatos biomédicos:	
Control de la diabetes (1999)	US \$ 4,000,000,000
Aparatos cardiovasculares (2002)	US \$ 6,000,000,000
Cirugía ortopédica y afines (1998)	US \$ 4,700,000,000
Diagnósticos In Vitro (1998)	US \$ 10,000,000,000
Número de aparatos biomédicos:	
Lentes intraoculares (2003)	2,500,000
Lentes de contacto (2000)	30,000,000
Injertos vasculares	300,000
Válvulas cardíacas	100,000
Marcapasos	400,000
Catéteres	200,000,000
Stent (cardiovascular)	1,500,000
Prótesis de cadera (2001)	250,000
Prótesis de rodilla (2002)	250,000
Implantes dentales (2000)	910,000

definición consensuada en la conferencia de Chester [4], estableciendo que biocompatibilidad es la *capacidad de un material de ser utilizado con una respuesta apropiada del tejido receptor en una aplicación específica*. Esta definición queda adecuadamente complementada con la norma ISO10993-1 [13] en la cual se presentan las pautas para la evaluación sistemática *in vivo* de un material del cual se quiere saber su biocompatibilidad. La evaluación de la “reacción a cuerpo extraño” del tejido receptor después de un mes de implantación es considerada como una manera práctica de estimar la biocompatibilidad de un material, especialmente útil a nivel clínico [14].

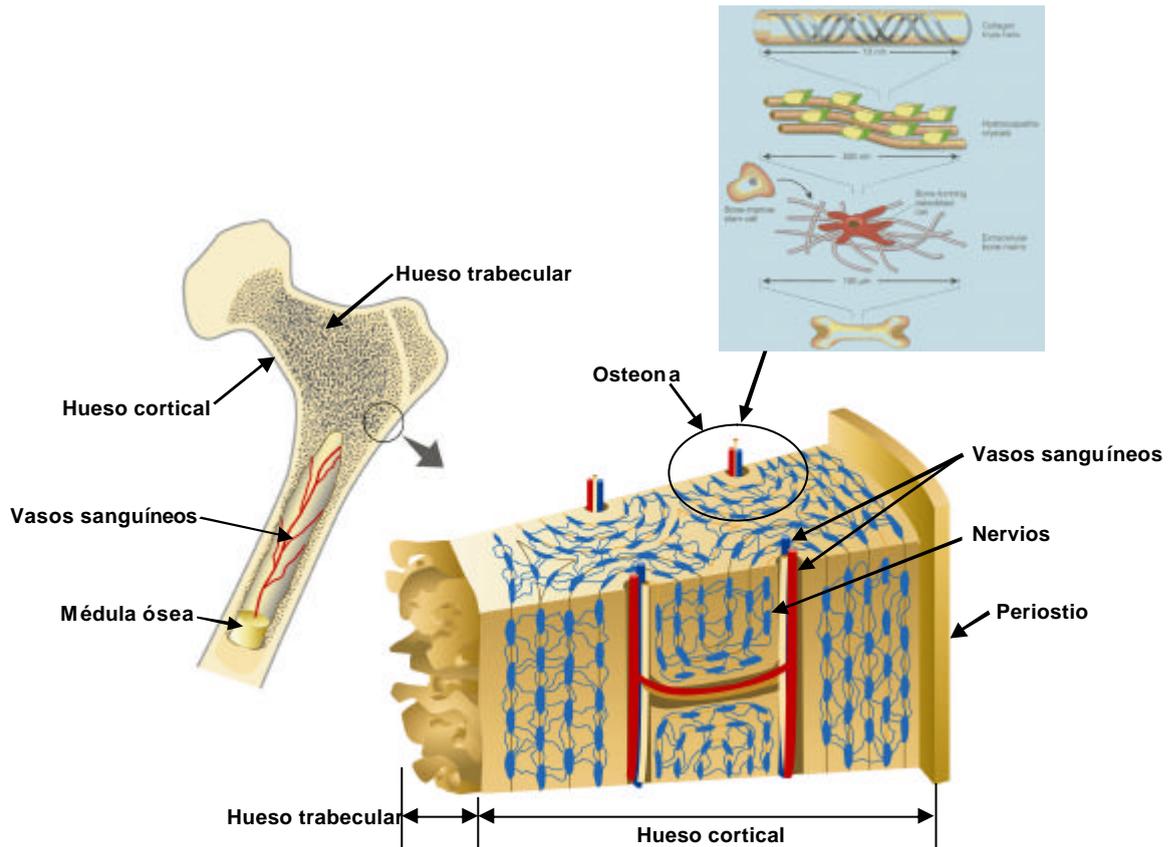


Figura 1.3. Estructura del hueso cortical [3].

1.2. Clasificación según la respuesta del hueso

La evaluación de un material para ser usado en implantes o prótesis pasa necesariamente por el análisis del tipo de reacción que induce en la interacción biomaterial-tejido, la cual a su vez, determina el mecanismo de adhesión al tejido. Es ampliamente aceptado que ningún material probado hasta ahora en un tejido vivo puede considerarse totalmente inerte ya que se ha demostrado que todos generan una respuesta en dicho tejido, afectando invariablemente el proceso normal de curación. Generalmente se acepta la existencia de cuatro clases de respuesta tisular y cuatro formas de adhesión del biomaterial al tejido [15]. Las Tablas 1.3 y 1.4, resumen de manera precisa tanto las clases de respuesta como las formas de adhesión asociada.

Tabla 1.3. Tipos de respuestas del tejido al implante [15].

Material tóxico: tejido circundante muere.

Material no-tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte): se forma un tejido fibroso de espesor variable.

Material no-tóxico y biológicamente activo (bioactivo): se forma un enlace interfacial.

Material no-tóxico y se disuelve: el tejido circundante lo reemplaza.

El concepto de osteogénesis, formación de hueso por crecimiento o por reparación debido a la actividad de los osteoblastos, ha sido propuesto como el método más conveniente para evaluar la respuesta del hueso a los biomateriales utilizados para su reemplazo [16]. Por tanto, a partir del análisis de los patrones de osteogénesis los biomateriales se dividen en tres clases, como se presenta en la Tabla 1.5. Nótese que esta clasificación es complementaria a la presentada previamente en función de la reacción interfacial, ya que la forma en la cual el hueso crece es consecuencia de la reacción del tejido en la intercara. Es por esto que el acero inoxidable es considerado un material biotolerante, según la osteogénesis que induce, pero estaría en una clasificación intermedia entre no-tóxico y bioinerte, según la reacción interfacial con el tejido. Esto debido a la posibilidad de liberación de iones y reacciones alérgicas asociadas a su composición química [17].

Por lo tanto, se utiliza a continuación la clasificación según el patrón de osteogénesis para presentar una revisión de dichos materiales. Al final, se hace una breve mención de los materiales no-tóxicos y biodegradables, los cuales no están incluidos en la clasificación según la osteogénesis. La descripción de los biomateriales bioactivos, los cuales presentan osteogénesis de enlace, se hace de manera separada más adelante, teniendo en cuenta su relevancia en el material estudiado en este trabajo.

Tabla 1.4. Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación [15].

Tipo de adhesión	Ejemplo
1. Los cerámicos densos, no-porosos, casi inertes, se adhieren por crecimiento del hueso en las irregularidades superficiales por cementación del implante en el tejido o por ajuste a presión dentro del defecto (“fijación morfológica”).	Al_2O_3 (mono y policristalina)
2. En los implantes inertes y porosos el hueso crece al interior y la adhesión es de tipo mecánica (“fijación biológica”).	Al_2O_3 (policristalina) y metales porosos recubiertos con hidroxiapatita
3. Los cerámicos, vidrios y vitrocerámicas densos, no-porosos y reactivos superficialmente se adhieren directamente por enlace químico con el hueso (“fijación bioactiva”).	Vidrios y vitrocerámicas bioactivas e hidroxiapatita
4. Los cerámicos degradables, densos, no-porosos (o porosos), están diseñados para ser reemplazados lentamente por el hueso.	Sulfato de calcio, fosfato tricálcico, sales calcio-fosfato.

1.2.1. Biomateriales biotolerantes

Los biomateriales biotolerantes se caracterizan por que, una vez implantados, se ven rodeados por una capa delgada de tejido fibroso. Además, su composición química y propiedades superficiales pueden dar lugar a reacciones adversas del tejido circundante, debido a la liberación de iones al medio o de residuos particulados [16].

El acero inoxidable es sin duda el más representativo de los biomateriales biotolerantes para el reemplazo de hueso, siendo también el primer material metálico utilizado con relativo éxito para este propósito [18]. Otro ejemplo son las aleaciones base Co-Cr, representativas de las aleaciones de Co utilizadas para aplicaciones biomédicas. Estas

tienen mayor resistencia al desgaste que los aceros inoxidables y las aleaciones de titanio, por lo cual son más adecuadas para la cabeza de la prótesis. El polimetilmetacrilato (PMMA, cemento óseo) utilizado para la fijación de prótesis de cadera, es considerado también como biomaterial biotolerante. Esto se debe a que existe siempre la posibilidad de la formación de la cápsula de tejido fibroso en varias regiones de la intercara PMMA-hueso debido a factores como la toxicidad del monómero libre metilmetacrilato, necrosis del hueso por las altas temperaturas de polimerización o devascularización durante la preparación del canal en el hueso [19].

Tabla 1.5. Biocompatibilidad de algunos materiales según su patrón de osteogénesis [16].

Patrón de osteogénesis	Biomateriales	
Osteogénesis intervenida	Acero inoxidable, Vitallium, PMMA	Materiales biotolerantes
Osteogénesis por contacto	Titanio y aleaciones, carbono, alúmina, circonita, titania, nitruro de titanio, nitruro de silicio	Materiales bioinertes
Osteogénesis por enlace	Vidrios y vitrocerámicos bioactivos, hidroxiapatita	Materiales bioactivos

1.2.2. Biomateriales bioinertes

Como se ha mencionado previamente, ningún material de los utilizados hasta ahora para implantes puede considerarse como inerte ya que todos inducen una respuesta en el tejido vivo (Tablas 1.3 y 1.4). Desde el punto de vista de la respuesta en la intercara implante-tejido, los biomateriales bioinertes se caracterizan por no reaccionar de manera apreciable con el tejido (considerados química y biológicamente inactivos), permitiendo

la formación de una capa de tejido fibroso de espesor variable [15]. Como consecuencia, la adhesión del implante es exclusivamente mecánica produciéndose la denominada “fijación biológica”. El espesor de la cápsula fibrosa puede variar dependiendo del material y de la extensión del movimiento relativo. Desde el punto de vista del patrón de osteogénesis, los biomateriales bioinertes permiten una “osteogénesis por contacto” en la cual el hueso crece de manera ordenada en contacto directo con el implante generalmente con un espesor mínimo de capa de tejido fibroso [16]. Esto es equivalente al concepto de osteointegración utilizado por primera vez por Brånemark [20] para describir el comportamiento de implantes dentales de titanio en contacto con el hueso: *aposición íntima del hueso con respecto al implante de titanio sin tejido intermedio*. Esta definición de osteointegración supone la no presencia de tejido fibroso, al observar la intercara implante-hueso al microscopio óptico con una resolución de 0.5 μm . Sin embargo, numerosos trabajos posteriores al trabajo de Brånemark, con instrumentos de mayor resolución, han corroborado la existencia de una delgada capa de tejido fibroso, modificando la concepción que inicialmente se tenía de la osteointegración [21].

En la Tabla 1.6 se resumen las principales aplicaciones y propiedades de los biomateriales bioinertes utilizados para implantes. Las características metalúrgicas y funcionales de la aleación Ti6Al4V, material bioinerte y sustrato del recubrimiento investigado en este trabajo, se describen de manera más amplia en el apartado 1.3.

1.2.3. Biomateriales reabsorbibles

Los biomateriales reabsorbibles están diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y, por tanto, para ser reemplazados por el tejido receptor. A pesar de que este es el concepto ideal para el reemplazo de cualquier tejido, el desarrollo de biocerámicos reabsorbibles funcionalmente óptimos presenta una serie de complicaciones asociadas fundamentalmente a la dificultad para ajustar las velocidades de reabsorción con las de sustitución por tejido nuevo y al mantenimiento de la resistencia y de la estabilidad interfacial durante el periodo de degradación [22]. Casi todos los biocerámicos reabsorbibles son variaciones de fosfato de calcio y su carácter biodegradable radica en

su similitud con la fase mineral del hueso que consiste básicamente en iones calcio y fosfato, con trazas de magnesio, carbonato, hidroxilo, cloruro, fluoruro y citrato [15].

Tabla 1.6. Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes [3].

Materiales	Aplicaciones	Propiedades
Aleación Co-Cr	Vástago, bola y copa de las prótesis de cadera.	Rígido, duro y resistente al desgaste
Aleación de titanio	Vástago, recubrimiento poroso, soporte para el UHMWPE.	Baja rigidez
Titanio puro (c.p.)	Implantes dentales, recubrimiento poroso.	Excelente osteointegración
Hidroxiapatita	Recubrimiento.	Rápida osteointegración, degradación largo plazo.
Alúmina	Bola y copa.	Dura, frágil, elevada resistencia al desgaste.
Circona	Bola	Alta tenacidad, elevada resistencia al desgaste.
UHMWPE	Copa y plato de la tibia en prótesis de rodilla	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga
PMMA	Fijación con cemento óseo	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga

1.3. La aleación Ti6Al4V

La aleación Ti6Al4V intersticial extra-baja (ELI) (ASTM F136) y el titanio comercialmente puro (Ti c.p., ASTM F67) son los biomateriales metálicos más ampliamente utilizados en la actualidad. Las aplicaciones principales son prótesis articulares (cadera, rodilla, hombro, etc.) e implantes dentales. El hecho de que la aleación Ti6Al4V y el Ti c.p. cumplan de manera eficiente con las condiciones básicas para la utilización de un biomaterial en el reemplazo de hueso (ver sec. 1.1) es la razón para su amplia aceptación a nivel clínico. A continuación se hace una descripción de las características metalúrgicas y propiedades mecánicas más relevantes de la aleación Ti6Al4V a la luz de su aplicación, al igual que se analiza su alta resistencia a la corrosión y su carácter bioinerte.

1.3.1. Características metalúrgicas y propiedades mecánicas

La aleación Ti6Al4V es una del tipo alfa+beta (**a** +**b**) y su microestructura depende del tratamiento térmico y de la conformación mecánica previa. Actualmente es la aleación de titanio de mayor uso, tal que más del 50% del titanio producido en el mundo se dedica a su fabricación [23]. Aproximadamente el 80% de la producción se dedica a la industria aeroespacial, un 3% para aplicaciones biomédicas y el resto en los sectores automotriz, químico y marino. Cuando esta aleación es calentada por encima de 1000°C en el campo de la fase **b** bcc (Fig. 1.4), donde esta es la fase termodinámicamente estable, y luego enfriada lentamente a temperatura ambiente, se produce una estructura Widmanstätten de dos fases. La fase **a** hcp, rica en aluminio y pobre en vanadio, precipita como placas ó agujas con una orientación cristalográfica específica dentro de los granos de la matriz **b**. De otro lado, si el enfriamiento desde la fase **b** es más rápido (ej. en aceite), se produce una microestructura tipo acicular debida a la transformación martensítica o bainítica.

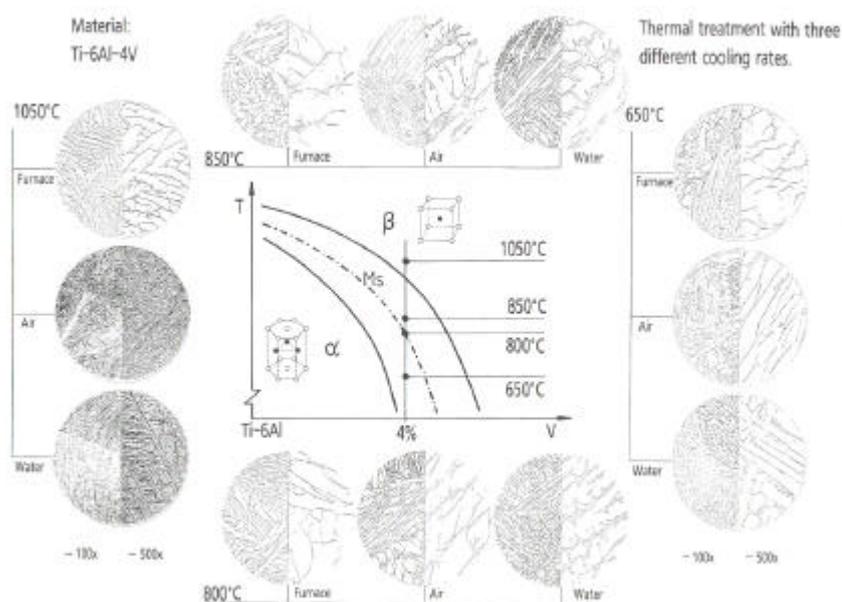


Figura 1.4. Evolución microestructural de la aleación Ti6Al4V en función de la temperatura máxima y la velocidad de enfriamiento [23].

La aleación Ti6Al4V más utilizada para el reemplazo de hueso es la que tiene una microestructura del tipo “mill annealed” (Fig.1.5) que consiste en granos equiaxiales y placas de Widmanstätten **a**, en una matriz **b** no transformada. Esta microestructura es el resultado de calentar y deformar en la región **a + b** y enfriar luego lentamente, permitiendo la transformación de **b** a **a**. Este tipo de microestructura permite obtener una excelente combinación de resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a fatiga [23]. Concretamente, su límite elástico, resistencia a tracción, porcentaje de alargamiento y estricción son superiores a los que presenta la aleación con microestructura tipo Widmanstätten (Tabla 1.7). Además, la velocidad de propagación de fisuras por fatiga es mayor en la aleación con microestructura tipo Widmanstätten con respecto a la mill annealed [25].

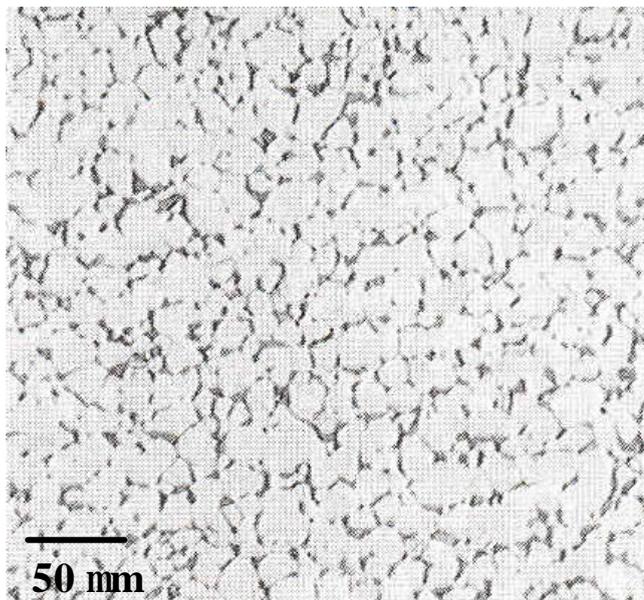


Figura 1.5. Microestructura típica de la aleación Ti6Al4V mill annealed de grado médico [23].

La resistencia mecánica del Ti c.p. y de la aleación Ti6Al4V es menor que la del acero inoxidable 316L y de la aleación CoCrMo (Tabla 1.8). Sin embargo, cuando se compara la resistencia específica (relación resistencia mecánica/densidad), tanto el Ti c.p. como la aleación Ti6Al4V superan a las otras aleaciones antes mencionadas. Biomecánicamente, la ventaja más importante de ambos materiales frente al 316L y al CoCrMo, es su menor módulo de elasticidad, 110 – 120 GPa, contra 200 GPa y 220

GPa para el 316L y el CoCrMo, respectivamente. Teniendo en cuenta que el módulo de elasticidad del hueso cortical varía entre 12 y 20 GPa dependiendo de la dirección, el titanio es más compatible elásticamente que el 316L y el CoCrMo.

Tabla 1.7. Propiedades mecánicas a tracción de la aleación Ti6Al4V [24].

Microestructura	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Mill-annealed	880	945	18	34
Widmanstätten	750	885	15	18
Martensita	840	1070	7	14

1.3.2. Comportamiento del titanio como implante: bioinerte, biocompatible y osteointegrable

Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales son complejos debido a la gran variedad de factores involucrados relacionados con la naturaleza del material, especialmente las propiedades superficiales, y con el ambiente fisiológico. Estos mecanismos no se han dilucidado completamente y siguen siendo motivo de estudio e investigación en el ámbito de los biomateriales.

La etapa final del proceso curativo de respuesta al implante de un biomaterial bioinerte como la aleación Ti6Al4V es la fibrosis ó encapsulación fibrosa compuesta de colágeno y fibroblastos [26]. A esta etapa final le preceden una secuencia de eventos previos (Tabla 1.9), más o menos bien caracterizados, que determinan las características definitivas de la capa de tejido fibroso y, por lo tanto, de la intercara general tejido receptor-implante. En este apartado, sólo se hace una breve descripción de dichos eventos.

El primer evento que sucede, casi inmediatamente después de implantar el biomaterial, es la adsorción de proteínas, tal que, en pocos minutos, se forma una monocapa de ellas en la superficie. Las propiedades fisicoquímicas de la superficie implantada determinan

Tabla 1.8. Propiedades mecánicas típicas de los metales para prótesis e implantes [24].

Material	ASTM	Condición	M. de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Límite de fatiga* (MPa)
Acero inoxidable	F745	Recocido	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Recocido	190	331	586	241-276
		30% trabajado en frío	190	792	930	310-448
Aleaciones Co-Cr	F75	Forjado en frío	190	1213	1351	820
		Fundido/reco cido	210	448-517	655-889	207-310
	F799	P/M HIP	253	841	1277	725-950
		Forjado en caliente	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Recocido	210	448-648	951-1220	NA
		44% trabajado en frío	210	1606	1896	586
	F562	Forjado en caliente	232	965-1000	1206	500
		Trabajado en frío, envejecido	232	1500	1795	689-793 (tracción axial, $R = 0.05$, 30 Hz)
Aleaciones de Ti	F67	30% trabajado en frío, G4	110	485	760	300
	F136	Forjado recocido	116	896	965	620
		Forjado, tratado térmicamente	116	1034	1103	620-689

*Para 10^7 ciclos y $R = -1$.

la naturaleza de las proteínas adsorbidas. En vista de que esta adsorción ocurre mucho antes de que las células lleguen a la superficie del material, las proteínas es lo primero que las células se encuentran. El resultado de los procesos celulares originados por la naturaleza de las proteínas adsorbidas es lo que se conoce generalmente como “reacción a cuerpo extraño”, que es una forma especial de inflamación no específica. La etapa posterior de reacción a cuerpo extraño está determinada fundamentalmente por la forma y la topografía de la superficie del biomaterial.

Finalmente, aún en materiales altamente inertes como el Ti c.p. y Ti6Al4V, la fibrosis (i.e. cápsula de tejido fibroso) rodea el implante con el tejido resultante de la reacción a cuerpo extraño, aislándolo del tejido local. Las características de la fibrosis dependen de una serie de factores que no están totalmente clarificados: la naturaleza fisicoquímica de la superficie, las condiciones de carga, las condiciones del tejido receptor, la extensión de la lesión creada durante la implantación y la cantidad de matriz provisional generada, etc. [27].

Tabla 1.9. Secuencia de reacciones en el tejido receptor después de la implantación [26].

Herida

Interacciones material-sangre

Formación de la matriz provisional

Inflamación aguda

Inflamación crónica

Granulación del tejido

Reacción a cuerpo extraño

Desarrollo de la cápsula fibrosa (Fibrosis)

Como se ha mencionado antes, el Ti c.p. y el Ti6Al4V no se pueden considerar totalmente bioinertes ya que existe evidencia de la liberación de iones de Ti, Al y V, en concentraciones de ppm, y de presencia de partículas en la cápsula de tejido fibroso circundante [28]. En general, se asocia el carácter casi inerte del Ti c.p. y el Ti6Al4V a su elevada resistencia a la corrosión en el ambiente fisiológico, debida a la capa protectora de TiO_2 que se forma en la superficie por su alta reactividad con el oxígeno del aire. Sin embargo, se cree que deben existir otros factores, además de la resistencia a la corrosión, que favorezcan dicho comportamiento tales como la topografía de la

superficie, la interacción de las proteínas con dicha superficie y con las células del medio, condiciones de carga en la intercara tejido-implante, etc. [29].

La gran osteointegración del titanio, especialmente referida a los implantes dentales, es una consecuencia directa de su alta biocompatibilidad y, por lo tanto, de su carácter bioinerte o casi inerte. Como se mencionó antes, el concepto de osteointegración fue desarrollado inicialmente por el grupo del Prof. Per-Invar Brånemark en la universidad de Goteborg en Suecia [20]. Sin embargo, la primera definición de osteointegración propuesta por Brånemark, en la que se consideraba que la conexión del hueso con la superficie del implante era de *intima aposición sin tejido intermedio*, se ha visto modificada en los años posteriores, con la demostración de la existencia de la capa intermedia de tejido fibroso, generalmente muy delgada. Esto ha llevado a la definición modificada años más tarde por el mismo Brånemark, en la cual la osteointegración se define como *la conexión directa estructural y funcional entre hueso vivo y ordenado y la superficie de un implante soportando carga* [30].

A pesar de que las estadísticas de fallo en los implantes de Ti c.p. y Ti6Al4V no se relacionan siempre a la presencia de la cápsula de tejido fibroso o la liberación de iones y partículas al medio, el hecho de que la mayoría de estos fallos se originan en la intercara tejido-implante [31,32], permite pensar que, especialmente la fibrosis, puede tener un papel importante en dichos fallos. Este papel será más importante, en la medida en que el espesor de la capa de tejido fibroso sea mayor, ya que la posibilidad de micromovimientos aumenta y, por lo tanto, se ve comprometida la estabilidad mecánica del implante e incluso la osteointegración original del implante. Las estadísticas de número de implantes al año en los Estados Unidos presentados en las Tablas 1.1 y 1.2 y el hecho de que aproximadamente un 20% de las cirugías realizadas son para reemplazar implantes que han fallado [32], hace necesario el trabajo continuado para optimizar la fiabilidad de los implantes de Ti6Al4V utilizados. Para lograrlo, existe un consenso en que el mejoramiento de dicha fiabilidad pasa necesariamente por solucionar los problemas en la intercara implante-tejido. Todo esto ha promovido la utilización de diferentes metodologías para la modificación de la superficie de los implantes de titanio con el objetivo de mejorar la estabilidad a largo plazo promoviendo

una mejor osteointegración e incluso, fomentando un enlace directo con el hueso (fijación bioactiva) evitando la presencia de la fibrosis.

1.3.3. Modificación superficial para mejorar la respuesta del tejido

Los diferentes métodos de modificación superficial aplicados en los implantes y prótesis de titanio buscan actuar sobre una o varias de las propiedades que caracterizan la superficie (Tabla 1.10), con el objetivo de afectar positivamente uno o varios de los factores que determinan la reacción de respuesta del tejido receptor. La modificación de la naturaleza química de la superficie de los implantes de Ti6Al4V es una de las alternativas existentes para el mejoramiento de su comportamiento en contacto con el hueso y, al ser utilizada en este trabajo, se describe detalladamente a continuación.

1.3.4. Modificación de la naturaleza química superficial: bioinerte a bioactiva

El carácter bioinerte de materiales como el titanio ha sido descrito en apartados anteriores definiéndose como la capacidad que tienen algunos biomateriales de no inducir una reacción apreciablemente adversa en el tejido huésped, quedando finalmente encapsulados en una capa muy delgada de tejido fibroso (fibrosis). Como consecuencia, no forman un enlace directo con el tejido, lográndose por lo tanto una unión exclusivamente mecánica denominada “fijación biológica” [15].

Los biomateriales bioactivos tienen un comportamiento intermedio entre los reabsorbibles y los bioinertes, y se caracterizan por estimular reacciones favorables en el tejido receptor tal que, finalmente, logran un enlace químico directo con él, produciéndose una fijación denominada “fijación bioactiva” [15]. Formalmente, un material bioactivo se define como aquel que no es tóxico y que es biológicamente activo, a diferencia de los biomateriales bioinertes que se consideran no tóxicos y biológicamente no activos [4]. Una definición más completa de material bioactivo fue propuesta por Hench y Wilson [34]: *un material bioactivo es aquel que genera una respuesta biológica específica en la interacción del material con el tejido resultando en un enlace entre ambos*. Este concepto, utilizado por primera vez por Hench [35] a partir

de su descubrimiento de los vidrios bioactivos, está basado en el control de la química superficial del material tal que, cuando este es bioactivo, reacciona químicamente con el fluido fisiológico de manera compatible con el proceso de reparación del tejido.

Tabla 1.10. Propiedades que caracterizan la superficie de un implante [33].

Propiedad	Descripción
Composición química	Composición atómica y estado químico de los elementos
Estructura y defectos	Cristalinidad, inclusiones, vacantes y límites de grano
Morfología	Forma 2D y 3D de los detalles superficiales
Textura	Área específica
Rugosidad	Porosidad
Energía superficial	Mojabilidad Adsorción Energía superficial
Eléctrica	Potencial de superficie
Mecánica	Elasticidad/plasticidad Tensión residual

El mecanismo de bioactividad de los materiales bioactivos en contacto con el hueso se caracteriza por una modificación de la superficie, dependiente del tiempo en contacto con el fluido fisiológico, que ocurre después de la implantación [36]. Después de implantado, se forma en la superficie del material una capa biológicamente activa de hidroxicarbonato de apatita (HCA) que promomueve el enlace con el tejido. La extensión en la reacción de formación de esta capa depende del nivel relativo de

reactividad de la superficie con el medio (Figs. 1.6 y 1.7). La capa de HCA que se forma es química y estructuralmente equivalente a la fase mineral del hueso. Sin embargo, es su comportamiento biológicamente equivalente al de dicha fase mineral, el principal responsable del enlace interfacial con el hueso. Los materiales bioactivos desarrollan una intercara adherente con el tejido que resiste tensiones mecánicas de cierta magnitud. En muchos casos, la resistencia interfacial es equivalente o mayor que la resistencia intrínseca del material del implante o del tejido receptor. La Fig. 1.8 muestra un implante bioactivo unido al hueso con una adherencia suficientemente grande para resistir a la fractura. El fallo se presenta ya sea en el implante o en el hueso, pero rara vez en la intercara. Esta buena resistencia mecánica de la intercara tejido-implante se debe a la ausencia del tejido fibroso intermedio, reemplazado por hueso reparado y enlazado directamente al implante. La estabilidad mecánica de la intercara también se ve favorecida por las fibrilas de colágeno que se enlazan dentro del aglomerado policristalino de HCA, enlazando a su vez la superficie del implante con los componentes orgánicos del tejido. Por tanto, se considera que la intercara entre el material bioactivo y el hueso es casi idéntica a la que se presenta naturalmente entre el hueso y los tendones y ligamentos [34]. Esto implica que la transferencia de carga a través de la intercara genera un gradiente de tensiones similar al que se presenta en la intercara fisiológica original. Esta ventaja, sin embargo, no ha podido ser explotada con el uso de materiales bioactivos monolíticos debido a su gran fragilidad. En consecuencia, la opción ha sido utilizarlos como recubrimientos sobre metales como el titanio, generando una bioactividad superficial con substrato de alta resistencia mecánica. Siendo el material estudiado en este trabajo un ejemplo de esta aplicación, se dedica más adelante un apartado completo a la utilización de recubrimientos de materiales bioactivos sobre el titanio.

El concepto actual de material bioactivo se ha visto ampliado para incluir un gran número de materiales que no sólo se caracterizan por la formación de HCA, sino que además, poseen un amplio rango de velocidades de enlace con el hueso y de espesores de capa de HCA precipitada (Fig. 1.7 y Tabla 1.4).

Desde el punto de vista del patrón de osteogénesis con respecto a la superficie del implante, los biomateriales bioactivos pueden clasificarse en dos grupos [37]: los *osteoconductores* que se enlazan al hueso y estimulan su crecimiento a lo largo de la superficie del material (ej. HA sintética y las cerámicas de fosfato tricálcico) y los *osteoconstructores* que estimulan el crecimiento de nuevo hueso lejos de la intercara hueso-implante (ej. el vidrio bioactivo).

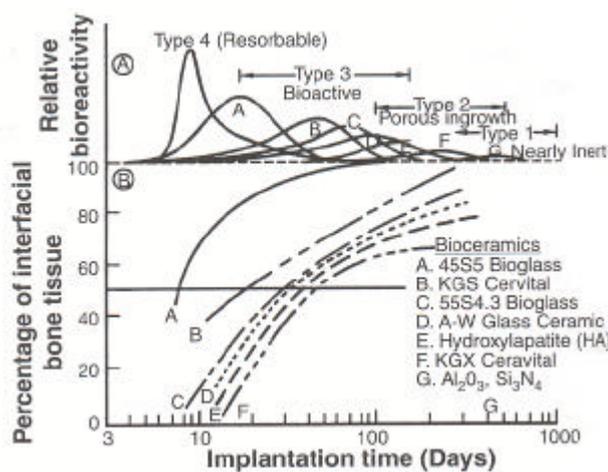


Figura 1.6. Espectro de bioactividad para varios implantes biocerámicos [15]: A) Velocidad relativa de bioactividad; B) Dependencia con el tiempo de la formación del enlace con el hueso en la intercara.

1.4. Recubrimientos bioactivos sobre la aleación Ti6Al4V

Con el objetivo de aprovechar la biofuncionalidad superficial de los materiales bioactivos y la funcionalidad mecánica del titanio, estos materiales se pueden combinar en un sistema recubrimiento bioactivo/substrato de titanio. Se conocen dos maneras de aproximarse a este concepto: i. la modificación fisicoquímica de la capa protectora de TiO_2 convirtiéndola en una superficie bioactiva y ii. el aporte de un nuevo material bioactivo que recubra la superficie bioinerte del titanio o, más concretamente, del TiO_2 .

De las dos aproximaciones mencionadas, la primera se ha realizado mediante el ataque químico alcalino de la capa de TiO_2 , seguido por un tratamiento térmico que forma una capa compuesta mayoritariamente de titanato de sodio ($Na_2Ti_5O_{11}$) [38,39]. Cuando el

titanio, así modificado superficialmente, se sumerge en fluido fisiológico se presenta la formación de apatita similar a la del hueso y fuertemente adherida al sustrato. La alternativa mixta, en la cual, antes de este tratamiento termoquímico, el titanio se somete a un tratamiento de granallado con partículas cerámicas de diferente naturaleza, fue utilizada con éxito por Aparicio [14], demostrando mejores resultados en la osteointegración del titanio.

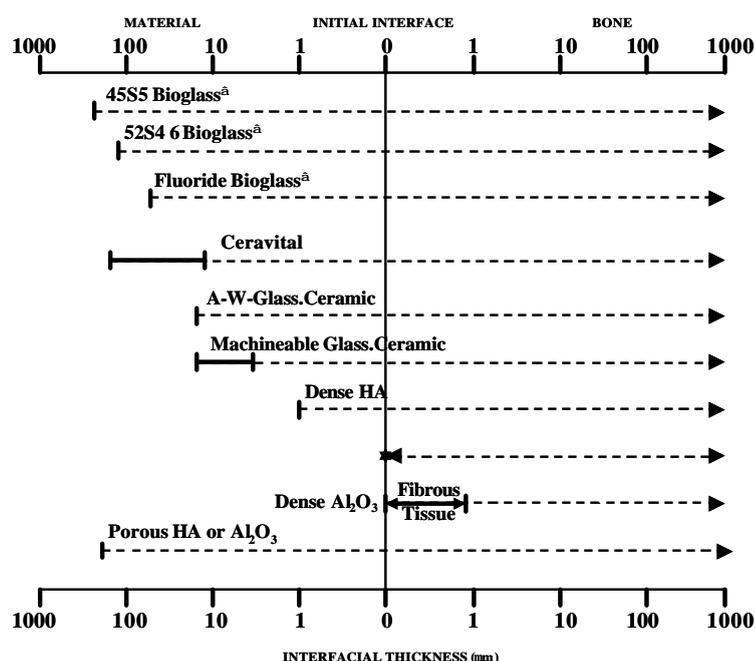


Figura 1.7. Comparación del espesor interfacial (μm) de la capa de reacción en implantes bioactivos o tejido fibroso de biocerámicos inactivos [15].

El material bioactivo por excelencia utilizado para recubrir el titanio ha sido la hidroxiapatita sintética $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ depositada mediante proyección por plasma. Los vidrios bioactivos también han sido candidatos para esta aplicación, por su capacidad de precipitar HCA en presencia de fluido fisiológico. En vista de que estas dos vías tienen una gran relevancia dentro de la hipótesis de trabajo de esta investigación, se tratan con suficiente detalle a continuación.

1.4.1. Recubrimientos de hidroxiapatita (HA)

La hidroxiapatita sintética, como biomaterial para el reemplazo de hueso, debe considerarse, en principio, como una opción obvia teniendo en cuenta que el hueso natural tienen aproximadamente el 70 % en peso y el 50% en volumen de una fase mineral de apatita biológica. Aunque esta apatita difiere de la hidroxiapatita sintética en estequiometría, composición, cristalinidad, propiedades físicas y mecánicas, ha demostrado ser biológicamente equivalente, ya que induce básicamente la misma respuesta celular [40].

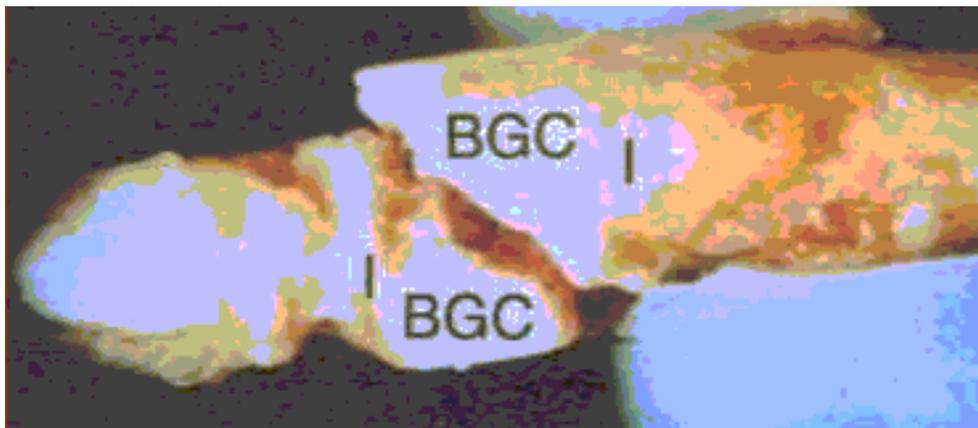


Figura 1.8. Fractura por impacto torsional de BGC (Bioglass[®]-ceramic) 45S5 utilizado en reemplazo de hueso de mono. Nótese la intercara enlazada (I) [1].

La apatita biológica presente en el hueso es un fosfato deficiente en calcio (Ca^{2+}) y siempre sustituido por carbonato (CO_3^{2-}). Por tanto, es más apropiado referirse a esta fase como *apatita carbonatada* y no como HA [41]. Esta apatita carbonatada se presenta generalmente en forma no-estequiométrica, con bajas relaciones Ca/P y contiene, además de imperfecciones estructurales, cantidades importantes de otros iones extraños diferentes al CO_3^{2-} , como el citrato ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^+) y trazas de cloruro (Cl), fluoruro (F^-), potasio (K^+), estroncio (Sr^{2+}) y otros iones metálicos [42-44]. La Tabla 1.11 presenta una comparación entre las propiedades de la apatita carbonatada del hueso y la hidroxiapatita sintética.

La HA, estrictamente hidroxiapatita de calcio, es un compuesto perteneciente a la familia de las apatitas, con una composición definida $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ y una estructura cristalográfica definida (sistema hexagonal) [45-46]. El comportamiento

bioactivo de la HA ha sido ampliamente demostrado por numerosos estudios. La formación de microcristales de apatita carbonatada, generalmente con crecimiento epitaxial, sobre la superficie de muestras de HA, tanto *in vitro* como *in vivo*, se cree que es la consecuencia de un proceso de disolución-precipitación en dicha superficie [40]. Estos cristales se han visto siempre íntimamente asociados a la formación de una matriz orgánica, sin estar esto totalmente explicado hasta ahora. De otro lado, el efecto favorable de la bioactividad de la HA en la respuesta del tejido receptor ha sido también ampliamente estudiado, demostrando el aumento de la adhesión de diferentes tipos de células, incluyendo osteoblastos y osteoclastos [47]. La HA es considerada bioactiva y osteoconductor, con lo cual, además de formar un enlace directo con el hueso receptor, sin la presencia de fibrosis (osteogénesis de enlace), permite la formación de hueso sirviendo como “andamio” ó “plantilla”, lo que a su vez contribuye a la adhesión de células productoras de matriz extracelular y de moléculas orgánicas [40].

Tabla 1.11. Comparación de la composición, cristalografía y propiedades mecánicas del hueso y de la hidroxiapatita [40].

	Hueso	HA
<i>Constituyentes (% en peso)</i>		
Calcio, Ca ²⁺	24.5	39.6
Fósforo, P	11.5	18.5
Ca/P molar	1.65	1.67
Sodio, Na ⁺	0.7	trazas
Potasio, K ⁺	0.03	trazas
Magnesio, Mg ⁺	0.55	trazas
Carbonato, CO ₃ ²⁻	5.8	-
Fluoruro, F ⁻	5.8	-
Cloruro, Cl	0.1	-
Residuo seco (inorgánico total)	65	100
Orgánico total	25.0	-
Agua absorbida (cortical)	9.7	-
<i>Propiedades cristalográficas</i>		
Parámetros de red (±0.003Å)		
Eje a	9.419	9.422
Eje c	6.880	6.880
Índice de cristalinidad	33-37	100
<i>Propiedades mecánicas</i>		
Modulo de elasticidad (10 ⁶ MPa)	0.020	0.01
Resistencia a tracción (MPa)	150	100

A pesar de las enormes ventajas que ofrece la HA para su utilización en el reemplazo de hueso, desde el punto de vista de la respuesta biológica, sus pobres propiedades mecánicas (Tabla 1.11) han limitado su aplicación clínica a situaciones en las que las exigencias biomecánicas son despreciables: pequeños implantes sin carga como los del oído medio, con metal de refuerzo en implantes dentales ó para implantes porosos de baja carga en los cuales el hueso actúa como fase de refuerzo [15]. Las bajas prestaciones mecánicas de la HA han sido una de las principales motivaciones para utilizarla como recubrimiento de los implantes metálicos con el ánimo de sumar su bioactividad con la resistencia mecánica del sustrato.

Existen varias técnicas disponibles para aplicar recubrimientos de HA como la electrofóresis, el sol-gel, técnicas electroquímicas, biomiméticas y de recubrimiento en vacío (PVD). Sin embargo, la más utilizada es la proyección por plasma [48, 49] que consiste básicamente en emplear un plasma ó gas ionizado como vehículo para depositar las partículas de HA sobre el sustrato. Las variables involucradas en la proyección por plasma son numerosas, tales como los gases usados, los dispositivos eléctricos, la separación entre la boquilla y el sustrato, la naturaleza química de las partículas y su estabilidad térmica, su morfología, tamaño medio de partícula y distribución de tamaño, entre otras [50]. Concretamente, debido a las altas temperaturas y cortos tiempos involucrados en el proceso, el comportamiento del polvo de HA es generalmente diferente al esperado a partir del diagrama de equilibrio. Así, los análisis de difracción de rayos X han mostrado que los recubrimientos de HA difieren en cristalinidad (HA de baja cristalinidad y otros fosfatos tanto amorfos como cristalinos) y composición (no homogénea, con mayor contenido en fosfato amorfo cerca del sustrato) con respecto al polvo HA de partida [51, 52]. Teniendo en cuenta que cada fase de fosfato de calcio tiene diferente solubilidad en solución acuosa, la presencia de estas fases compromete la estabilidad de los implantes recubiertos con HA, especialmente a mediano y largo plazo, como se ha observado en algunas investigaciones [53]. De otro lado, a pesar de que tanto la HA como los vidrios bioactivos son considerados igualmente bioactivos, con un patrón de osteogénesis de enlace directo, el mecanismo de enlace con el hueso es diferente [54]. El crecimiento de hueso a partir de la superficie de HA se presenta en forma de cristales epitaxiales que

forman una capa muy delgada entre el hueso adyacente y el implante de HA, mientras que en el caso del vidrio bioactivo la zona de enlace tiene un espesor considerablemente mayor (Fig. 1.7) y el crecimiento del hueso en esa zona es en forma de aglomerados de cristales. Como consecuencia, existe un elevado gradiente en el módulo de elasticidad en la intercara de enlace entre la HA y el hueso que, a la luz de la ley de Wolf [55], se traduce en la remodelación del hueso adyacente.

1.4.2. Los vidrios bioactivos

La posibilidad de enlazar químicamente el hueso con vidrios de cierta composición fue demostrada por primera vez por Hench y col. en 1969 [56]. Este grupo de vidrios se han denominado *Vidrios Bioactivos* y han dado lugar a la definición de material bioactivo expuesta anteriormente en el apartado 1.3.4. El primer implante fabricado con uno de estos vidrios (Bioglass[®]) fue realizado por el Dr. Gerry Merwin en 1984 para reemplazar los huesos del oído medio. Años más tarde, miles de pacientes pudieron recuperar la capacidad auditiva con el uso de este tipo de implantes [57]. Estos vidrios tienen además otras aplicaciones en la reparación y reconstrucción de tejidos enfermos y dañados, especialmente de hueso, las cuales se exponen más adelante.

La característica común entre los vidrios bioactivos y los demás cerámicos bioactivos, como la HA, es la modificación cinética superficial que ocurre una vez se implantan, formando una capa de HA carbonatada, biológicamente activa, que promueve el enlace interfacial con el hueso. Sin embargo, un aspecto que diferencia a los vidrios bioactivos es la posibilidad de controlar el rango de propiedades químicas y, en consecuencia, la cinética de enlace con el hueso. Esto ha permitido incluso que las composiciones de vidrios bioactivos más reactivas desarrollen un enlace estable con el tejido blando similar al observado con el hueso [58]. Es esta posibilidad de diseñar vidrios con propiedades específicas para una aplicación clínica particular la que ha permitido recientemente estudiar su potencial uso como material para andamios (*scaffolds*) en la ingeniería de tejidos [37].

Los componentes básicos en la mayoría de los vidrios bioactivos son SiO_2 , Na_2O , CaO y P_2O_5 . Existen tres características fundamentales en la composición química de estos vidrios que los distinguen de los tradicionales soda-cal-sílice y que los hacen altamente reactivos en medio acuoso: 1) contenido de SiO_2 menor al 60 % molar, 2) alto contenido de Na_2O y CaO y 3) alta relación $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$. El primer vidrio bioactivo desarrollado y, por tanto, el más estudiado ha sido el denominado Bioglass[®] 45S5. Así, muchos de los vidrios desarrollados posteriormente se han basado en la formulación del 45S5: 45 % en peso de SiO_2 (Si como formador de red) y una relación $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ de 5:1. Los vidrios con relaciones más bajas $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$ no se enlazan directamente con el hueso.

Las investigaciones de Hench y col. [59] sobre la cinética de las reacciones superficiales de una serie de vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$, con un porcentaje de P_2O_5 fijado en 6 % en peso, le permitieron elaborar un diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ (Fig. 1.9) que resume su trabajo. Este diagrama establece la dependencia del enlace con el hueso ó con el tejido blando, con respecto a la composición química. Las composiciones en el medio del diagrama, región A, forman enlace con el hueso, tal que esta región se denomina *límite bioactivo de enlace con el hueso*. Los vidrios dentro de la región B (ej. vidrios de ventanas, botellas y portaobjetos para microscopio) son bioinertes. Los vidrios en la región C son reabsorbibles y desaparecen entre los 10 y 30 días después de la implantación. En la región D, los vidrios no son técnicamente viables y, por tanto, no se han estudiado como implantes. El límite entre las regiones A y C depende tanto, de la relación entre el área superficial del vidrio y el volumen de solución efectiva del tejido, como de la composición y estructura del vidrio. Las partículas finas se reabsorben más rápidamente que los implantes macizos. Las sustituciones del CaO por MgO y del Na_2O por K_2O han mostrado tener muy poca influencia en la capacidad de enlace con el hueso de los vidrios en la región A. Esta característica ha sido aprovechada para adecuar las propiedades del vidrio para su utilización como recubrimiento sobre el titanio, como se verá más adelante al exponer los detalles del desarrollo del material estudiado en este trabajo.

En general, el espesor de la capa interfacial del enlace entre el vidrio bioactivo y el hueso está determinado por el nivel relativo de reactividad de la superficie del vidrio y, por tanto, por su composición, como se observó en las Figs. 1.6 y 1.7. Esta reactividad superficial, sumada con la rápida velocidad de reacción, son los factores que permiten que el enlace con el hueso se produzca rápidamente. El resultado de la secuencia de reacciones superficiales en presencia del fluido fisiológico es la formación de una capa de hidroxiapatita carbonatada (HCA) que forma el enlace con el hueso. La Fig. 1.10 presenta esta secuencia de reacciones [39]. Generalmente se acepta que las 5 primeras etapas que se describen en esta figura no se ven apreciablemente afectadas por la presencia de tejido en la intercara [15]. Es por ello que, en la Fig. 1.10, las etapas que dan inicio al enlace con el tejido (6 a 11) se cree que no coinciden con ninguna de las 5 primeras, tal que se presentan posterior a la cristalización de la HCA. Estas etapas para el enlace definitivo con el tejido están menos definidas que las descritas para la precipitación de la HCA y los factores que intervienen no se han clarificado totalmente. Actualmente se acepta que la secuencia de eventos más probable es la que comprende las etapas entre la 6 y la 11 en la Fig. 1.10.

A pesar de que los mecanismos de enlace definitivo del vidrio bioactivo con el tejido no se encuentran totalmente dilucidados, la elevada resistencia de este enlace es un criterio suficientemente contrastado. Aunque no existe un consenso sobre el mejor método para medir esta resistencia, la mayoría de los estudios han mostrado que el fallo se presenta en el implante (Fig. 1.8) ó en el hueso adyacente, antes que en la intercara [1]. Esta resistencia de la intercara ha mostrado ser inversamente proporcional al espesor de la capa de enlace entre el implante y el hueso.

Las aplicaciones clínicas, actuales y potenciales, de los vidrios bioactivos son diversas, especialmente debido a la posibilidad que ofrecen de formar enlace con los tejidos duros y blandos, en función de su composición. La posibilidad de modificar su velocidad de disolución, también en función de la composición, abre igualmente un amplio espectro de aplicaciones, concretamente para andamios en ingeniería de tejidos. Revisiones detalladas de las posibles aplicaciones han sido publicadas por numerosos autores [60, 61]. Concretamente, cabe destacar el éxito clínico de los implantes de oído medio

fabricados en Bioglass® [57], al igual que los buenos resultados del Ceravital, tanto en oído medio como en defectos periodontales [62].

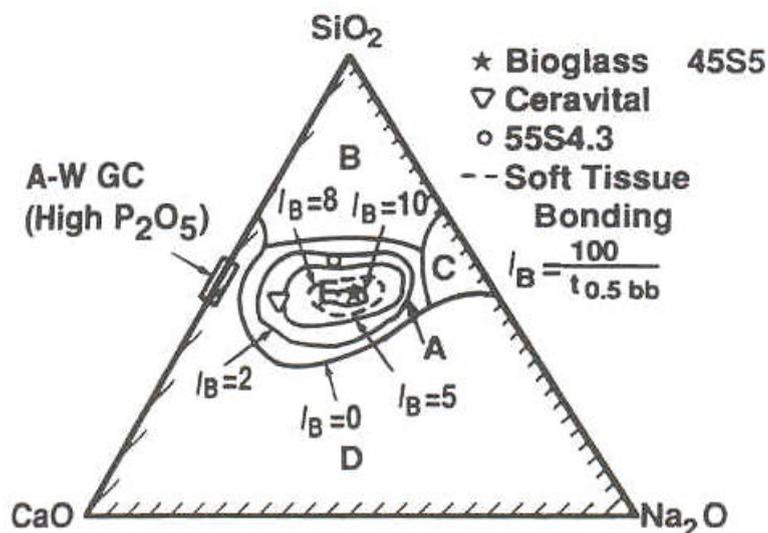


Figura 1.9. Dependencia del enlace de los vidrios bioactivos con el hueso y con el tejido blando, con la composición química (% en peso). Todas las composiciones en la región A tienen un contenido fijo de 6% en peso de P_2O_5 [15].

1.4.3. Recubrimientos de vidrio bioactivo

Teniendo en cuenta el carácter bioinerte del titanio y sus aleaciones, el principal objetivo de recubrir este metal con un vidrio bioactivo es promover la formación del enlace directo con el tejido. Desde otro punto de vista, la utilización del vidrio bioactivo, frágil y con baja resistencia, sobre un substrato resistente, permite su aplicación para reemplazo de hueso en condiciones de soporte de carga. Además de estas dos ventajas fundamentales, existen otros efectos no menos importantes asociados a la utilización de un recubrimiento bioactivo sobre el titanio como [63]: i. protección del metal contra la corrosión en el medio fisiológico; ii. protección del tejido receptor de posibles productos de corrosión que puedan generar efectos sistémicos; iii. mejor fijación de los implantes y, por tanto, mejor distribución de tensiones en la intercara implante-hueso.

Las diferentes metodologías utilizadas inicialmente para recubrir el titanio con vidrios bioactivos como el Bioglass[®] han presentado dificultades diversas, en la mayoría de los casos asociadas a las diferencias en las propiedades fisicoquímicas entre el recubrimiento y el sustrato, especialmente reflejadas en la intercara vidrio-metal. Metodologías como la proyección por llama, proyección por plasma y la inmersión rápida en vidrio fundido presentan problemas asociados a las tensiones residuales generadas por las diferencias en coeficientes de expansión térmica entre el vidrio y el sustrato, además de la alta reactividad entre ambos que genera burbujas y, en algunos casos, fases muy frágiles en la intercara [65,66]. Como consecuencia, los recubrimientos resultan altamente fisurados y poco adherentes. Incluso los primeros intentos de Hench y col. [63] por obtener recubrimientos de vidrios bioactivos por esmaltado no funcionaron debido a la difusión de iones presentes en la capa primaria (*ground coat*) hacia la capa externa (bioactiva) que eliminaron su bioactividad.

Basado en la composición química del Bioglass[®] desarrollado por Hench, el grupo del Dr. A. P. Tomsia en el Lawrence Berkeley National Laboratory [65,66] desarrolló una metodología de esmaltado que permite obtener recubrimientos de vidrio, bioactivos y no-bioactivos, con diferentes composiciones y niveles de integridad estructural. La composición química de los vidrios y las condiciones de calcinación fueron ajustadas con el propósito de mejorar la compatibilidad física entre el recubrimiento y el sustrato, controlando además el efecto nocivo de las reacciones interfaciales.

En lo que respecta a las modificaciones en composición química, estas fueron realizadas inicialmente con el propósito de ajustar el coeficiente de expansión térmica del vidrio con el del sustrato, afectando mínimamente las demás propiedades de importancia como la bioactividad, la densificación y la cristalización. Para ello, el punto de partida ha sido el diagrama ternario desarrollado por Hench y col. (Fig. 1.9), concentrándose en la región A del *límite bioactivo de enlace con el hueso*. Concretamente, al sistema SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅ con un porcentaje de P₂O₅ (6 % en peso) utilizado por Hench, se le ha modificado el contenido de SiO₂, agregando además K₂O y MgO (Tabla 1.12).

El incremento en el contenido de SiO₂ (hasta 68 % en peso) se ha reflejado en la reducción del coeficiente de expansión térmica, α , y en el aumento, tanto de la

temperatura de transformación ó transición vítrea, T_g , como de la temperatura de ablandamiento, T_s (Tabla 1.12). Estos son efectos esperados a la luz de los estudios existentes sobre la influencia del SiO_2 en las propiedades de los vidrios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ [67].

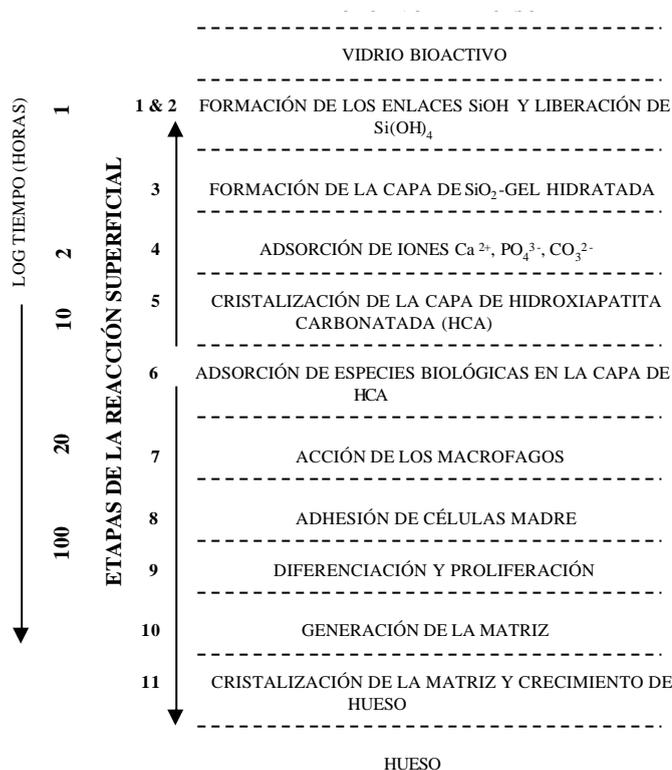


Figura 1.10. Secuencia de las reacciones interfaciales para formar el enlace entre el vidrio bioactivo y el hueso [15].

Las adiciones de K_2O y MgO se han realizado igualmente con el propósito de reducir los valores de a , teniendo en cuenta que ambos óxidos poseen coeficientes empíricos para su estimación aditiva menores que los del Na_2O y el CaO [68]. Los resultados han mostrado que, además de reducir los valores de a_v , las adiciones de K_2O y MgO aumentan el valor de la temperatura de ablandamiento, T_s . Sin embargo, este incremento no es suficiente para acercarse a la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \beta$ en la aleación Ti6Al4V (955 - 1010°C [69]).

Los diferentes vidrios fabricados con las modificaciones anteriormente mencionadas (Tabla 1.12), incluyendo el Bioglass®, fueron utilizados para recubrir la aleación

Ti6Al4V por la técnica de esmaltado [65,66]. Esta metodología consiste básicamente en recubrir el metal con partículas muy pequeñas de vidrio, procedentes de la trituración del mismo, que ha sido previamente fundido a partir de sus sales componentes. Teniendo en cuenta que esta metodología fue realizada para fabricar las probetas utilizadas en este trabajo, en el apartado experimental se describe con detalle.

Tabla 1.12. Composiciones de los vidrios (% en peso) y sus propiedades térmicas, incluyendo el Bioglass® y el vidrio común (soda-cal). El coeficiente de expansión térmica (α) fue medido entre 200°C y 400°C; T_g es la temperatura de transición vítrea y T_s es la temperatura de ablandamiento [66].

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	α (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	T_g (°C)	T_s (°C)
Bioglass[®]	45	24.5	---	24.5	0.0	6.0	15.1	511	557
Vidrio soda-cal*	72	14	1	7	4	---	---	---	---
6P44-a	44.2	23.6	6.5	12.6	7.1	6.0	15.6	449	503
6P44-b	44.2	17	4.6	18	10.2	6.0	13	516	560
6P44-c	44.2	10.3	2.8	23.4	13.3	6.0	11.3	527	599
6P50	49.8	15.5	4.2	15.6	8.9	6.0	12.2	522	560
6P53A	52.7	17.0	4.6	12.6	7.1	6.0	12.9	530	565
6P53B	52.7	10.3	2.8	18.0	10.2	6.0	11.5	531	608
6P55	54.5	12.0	4.0	15.0	8.5	6.0	11	548	602
6P57	56.5	11.0	3.0	15.0	8.5	6.0	10.8	557	609
6P61	61.1	10.3	2.8	12.6	7.2	6.0	10.2	564	624
6P64	64.1	9.8	2.7	11.1	6.3	6.0	9.1	565	622
6P68	67.7	8.3	2.2	10.1	5.7	6.0	8.8	565	644

*Contiene además 2 % en peso de Al₂O₃

A partir de los vidrios de la Tabla 1.12, utilizando diferentes temperaturas y tiempos de calcinación, se han podido elaborar mapas de características de los recubrimientos como el que se presenta en la Fig. 1.11. De esta manera, fue posible obtener recubrimientos monocapa con excelente adhesión, sin macrofisuras, poco porosos y con baja cristalinidad, como se observa en la Fig. 1.12. Para ello, el contenido de SiO₂ debe estar entre 56 y 68 % en peso, la temperatura de calcinación entre 800 y 840 y el tiempo de calcinación siempre inferior a 1 minuto. Estas condiciones de calcinación garantizan la

adecuada fluidez y sinterización de las partículas de vidrio, con la mínima cristalización. Además, permite el control de la reacción interfacial entre el Ti del sustrato y el SiO₂ del vidrio, para producir el compuesto intermetálico de siliciuro de titanio, Ti₅Si₃ [65,66]. Las reacciones asociadas a la formación de este compuesto se presentan en la secuencia descrita en la Fig. 1.13. La secuencia se inicia con la disolución del óxido de titanio del sustrato presente en la superficie del sustrato por efecto del vidrio que fluye a una temperatura superior a la T_s. Una vez el vidrio moja completamente la superficie de la aleación, se forma una capa muy delgada de Ti₅Si₃ (~150 nm) según la siguiente reacción [70]:

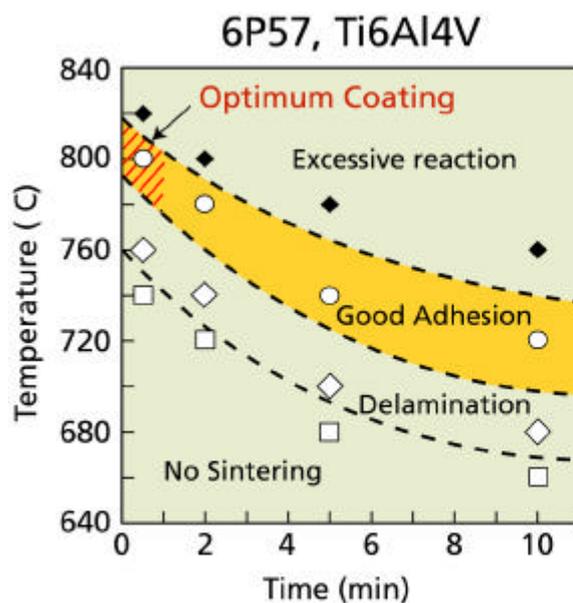


Figura 1.11. Mapa de procesamiento del recubrimiento de vidrio 6P57 sobre Ti6Al4V [66].

Esta capa de Ti₅Si₃ se divide en dos regiones (Fig. 1.14): una capa policristalina continua formada por nanocristales en contacto con la aleación y, encima, una capa de nanopartículas aisladas y dispersas en el vidrio. Para la obtención de una capa ideal de Ti₅Si₃ y, por tanto, de una óptima adhesión del recubrimiento al sustrato, se requiere un control estricto del tiempo y la temperatura de calcinación, ya que las características

de esta capa son muy sensibles a estos parámetros. La capa debe tener un espesor suficiente para promover la adhesión del recubrimiento, que se cree se ve favorecida por el buen ajuste de red entre el Ti_5Si_3 y el Ti, alguna relajación en la deformación debida a la intercara nanoestructurada y a la transición que proporciona esta capa entre el enlace metálico de la aleación y el enlace iónico-covalente del vidrio [70]. De otro lado, la excesiva presencia del Ti_5Si_3 o de otros siliciuros, asociados a temperaturas muy altas de calcinación o tiempos muy prolongados, afecta la estabilidad de la intercara por varias razones: i. Los siliciuros son generalmente frágiles y tienen un coeficiente de expansión térmica mayor que el de Ti6Al4V ($a_{Ti_5Si_3} = 11.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$); ii. La liberación de oxígeno (reacción 1.1) puede resultar en la formación de burbujas en el recubrimiento. Además, si queda óxido de titanio (TiO_x) en la superficie del metal, debido a la disolución incompleta por el vidrio, el enlace interfacial es débil por la naturaleza porosa de la capa de óxido e incompatibilidad física con el sustrato.

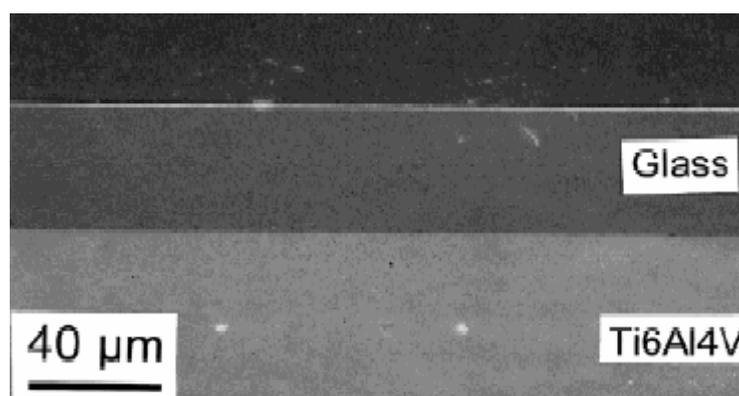


Figura 1.12. Sección transversal del recubrimiento de vidrio 6P57 sobre Ti6Al4V [66].

Previamente se mencionó que, de los vidrios utilizados para recubrir la aleación Ti6Al4V con el procedimiento de esmaltado descrito, sólo los que tienen un porcentaje de SiO_2 menor al 56 % en peso presentan fisuración y delaminación. Sin embargo, estos mismos recubrimientos son los que han mostrado el mejor comportamiento *in vitro*, al estudiar su evolución química y microestructural en fluido fisiológico simulado o mejor conocido en la literatura como *Simulated Body Fluid* (SBF), el cual posee un contenido iónico similar al del plasma humano. Las características de este fluido se describen con mayor detalle en el apartado experimental de este trabajo. Los recubrimientos con

porcentajes de SiO_2 menores a 57 % en peso precipitaron hidroxiapatita carbonatada (HCA), tal que el mecanismo de precipitación fue consistente con el descrito por Hench para el Bioglass® [71,72]. A menor contenido de SiO_2 la precipitación fue más rápida, mientras que para contenidos mayores al 57 % en peso no se produjo la precipitación de HCA aunque fueron altamente resistentes a la corrosión en SBF. Así, recubrimientos con 50 % en peso SiO_2 precipitaron HCA después de 10 días en SBF, mientras que para uno con 57 % en peso de SiO_2 la precipitación se presentó después de 30 días de inmersión.

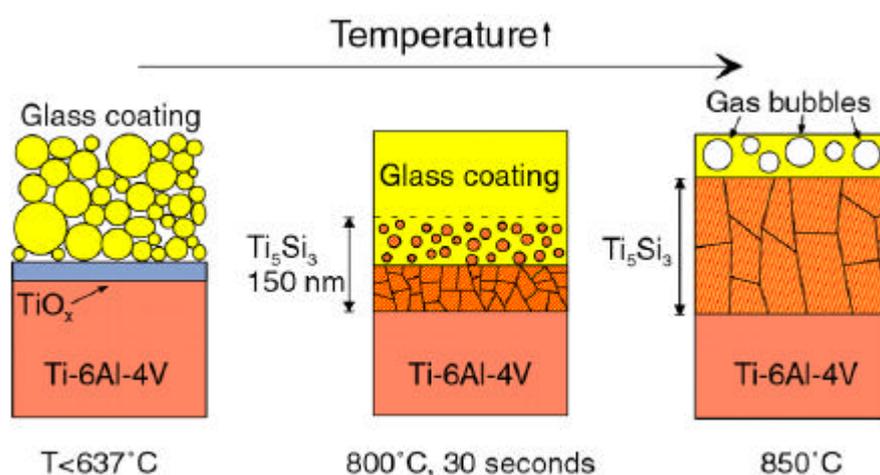


Figura 1.13. Evolución de la intercara vidrio/metal durante la calcinación [70].

Los resultados de integridad estructural por inspección visual y de bioactividad de los recubrimientos antes descritos han sido resumidos en la Fig. 1.15 en la cual se incluye un diagrama ternario similar al propuesto por Hench para ilustrar las relaciones entre composición química y bioactividad. En esta figura se diferencia la zona en la cual se puede obtener un recubrimiento óptimo estructuralmente y resistente a la corrosión, pero no-bioactivo, de la zona en la cual el recubrimiento es bioactivo pero fisurado y con baja resistencia a la corrosión, la cual está dentro de la zona del *límite bioactivo* de Hench (Fig. 1.9).

La imposibilidad de combinar en un recubrimiento monocapa las propiedades de bioactividad y adherencia al sustrato, sin presencia de macrofisuras, ha llevado a la utilización del concepto de material con función gradiente (FGM) para desarrollar un

recubrimiento bicapa que cumpla con ambos requerimientos [72]. Para ello, se ha elegido como capa interna un vidrio con alto contenido de SiO_2 , en este caso 64 % en peso el cual, por su coeficiente de expansión térmica ($a_{6P64C} = 9.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [68]) menor que el del Ti6Al4V ($a_{\text{Ti6Al4V}} = 9.1\text{-}9.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [65]), se espera que garantice la integridad estructural de esta capa. Por otro lado, para asegurar la bioactividad superficial, la capa exterior tiene un bajo contenido de SiO_2 (53 % en peso) con un pequeño porcentaje de partículas de hidroxiapatita sintética (5 % en peso de HA). La adición de HA fue necesaria después de observar que sólo la capa con 53 % en peso de SiO_2 no era suficiente para precipitar HCA debido a la difusión de iones entre capas, como ya fue observado por Hench [63]. La HA promueve la precipitación de HCA al actuar como centros de nucleación. En La Fig. 1.16 se presenta un esquema de este recubrimiento bicapa, resumiendo las funciones esperadas para cada una de sus capas.

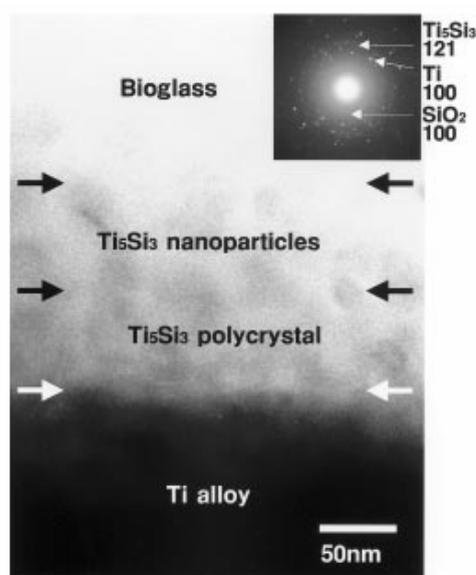


Figura 1.14. Estructura de la capa interfacial de Ti_5Si_3 formada por la reacción entre el vidrio y el metal [70].

En lo que respecta al comportamiento *in vivo* de implantes de Ti6Al4V recubiertos con el recubrimiento bicapa bioactivo, los primeros resultados obtenidos de un estudio comparativo con implantes no recubiertos son prometedores [73]. A pesar de que los valores de la resistencia de la unión implante-hueso fueron similares, el implante recubierto promovió la transformación más rápida de hueso inmaduro a hueso laminar

(maduro) en la región adyacente al implante (Fig. 1.17). Es razonable asociar este resultado a la existencia de menos micro-movimientos en la intercara entre el implante recubierto y el hueso, permitiendo una mejor integración biomecánica y, por tanto, facilitando la más rápida transformación a hueso laminar. Esta mayor estabilidad de la intercara debe estar sin duda asociada a la menor ó nula presencia de tejido fibroso entre el implante y el hueso.

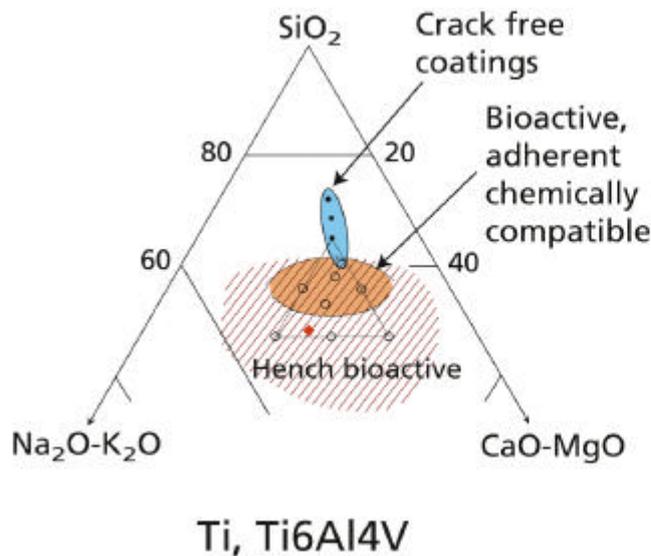


Figura 1.15. Diagrama ternario de composición que muestra los rangos adecuados para recubrir satisfactoriamente el Ti c.p. y el Ti6Al4V. El contenido de P₂O₅ está fijado en 6 % en peso [68].

1.5. Solicitaciones mecánicas sobre los implantes y prótesis de Ti6Al4V

Aunque los recubrimientos bioactivos y no-bioactivos estudiados en este trabajo son, en principio, potencialmente utilizables en todos los implantes de Ti c.p. y de Ti6Al4V, a continuación se hace una breve descripción de las sollicitaciones mecánicas a las que se verán sometidos durante su aplicación sólo en implantes dentales y en las prótesis de cadera. Estas dos clases de implantes son, sin duda, los de mayor importancia clínica por la cantidad de procedimientos quirúrgicos asociados y, además, son representativos del estado complejo de tensiones que se presentan en la intercara implante-hueso.

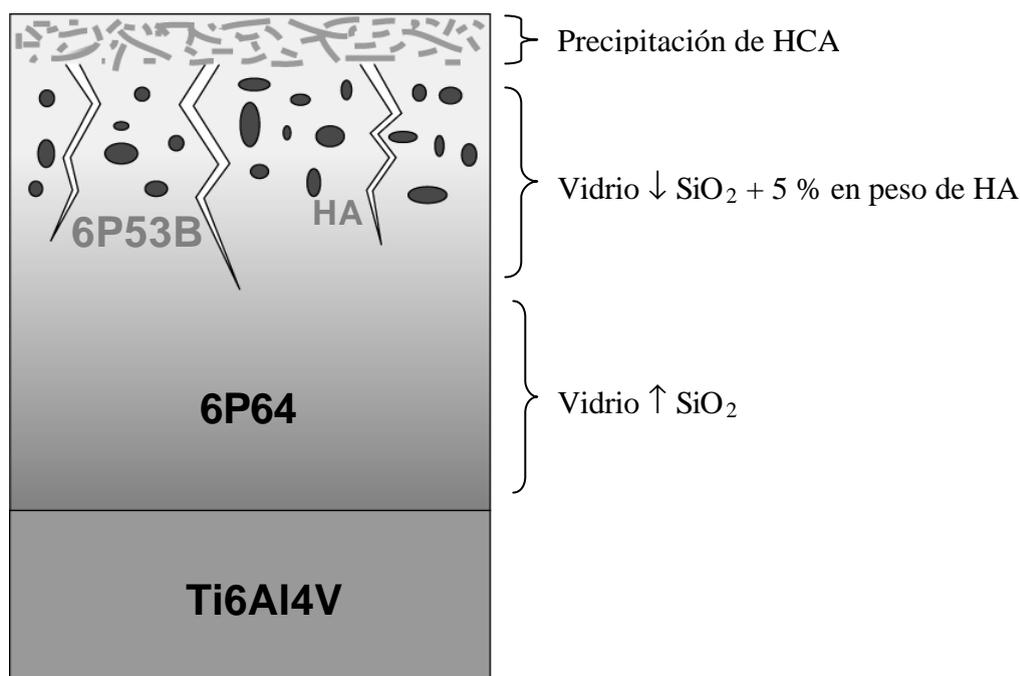


Figura 1.16. Esquema del recubrimiento bicapa con capa externa bioactiva (6P53B+5HA). La capa interna ($\uparrow \text{SiO}_2$) garantiza la estabilidad mecánica, mientras la capa externa ($\downarrow \text{SiO}_2$) permite la precipitación de HCA en presencia del fluido fisiológico, presentando fisuración por efecto de la corrosión bajo tensión.

1.5.1. Estado de tensiones en la intercara implante dental-hueso

De los diversos tipos de implantes de Ti c.p. y Ti6Al4V utilizados a nivel clínico, los que se disponen dentro del hueso, denominados endoóseos, son los más utilizados. Esto se debe fundamentalmente a que se pueden emplear para solucionar la mayoría de casos clínicos, ya que facilitan la osteointegración [14]. De estos implantes endoóseos, los de raíz de tipo roscado son los más usados ya que promueven una mejor osteointegración que los de raíz del tipo cilíndrico (Fig. 1.18). Es por esto que se hace a continuación una breve revisión del estado de tensiones en este implante.

Las condiciones de carga en la intercara implante-hueso dependerán de la etapa de implantación en la que se encuentre el implante [14]. Así, durante la fase inicial de cicatrización (3 a 6 meses), en la que se espera que se produzca la osteointegración, el implante está libre de carga externa. Esto no implica que la intercara esté exenta de

tensiones, ya que, tanto la mucosa como el proceso de consecución de la osteointegración inducen tensiones “pasivas” en la intercara [74]. Sin embargo, es realmente a partir del inicio de la masticación, que la intercara se ve sometida a solicitaciones exigentes debido al avance de la osteointegración hasta que, meses después, se alcanza un estado estable de mantenimiento de la osteointegración. A esta fase corresponden los trabajos de predicción de tensiones en la intercara que se citan a continuación.

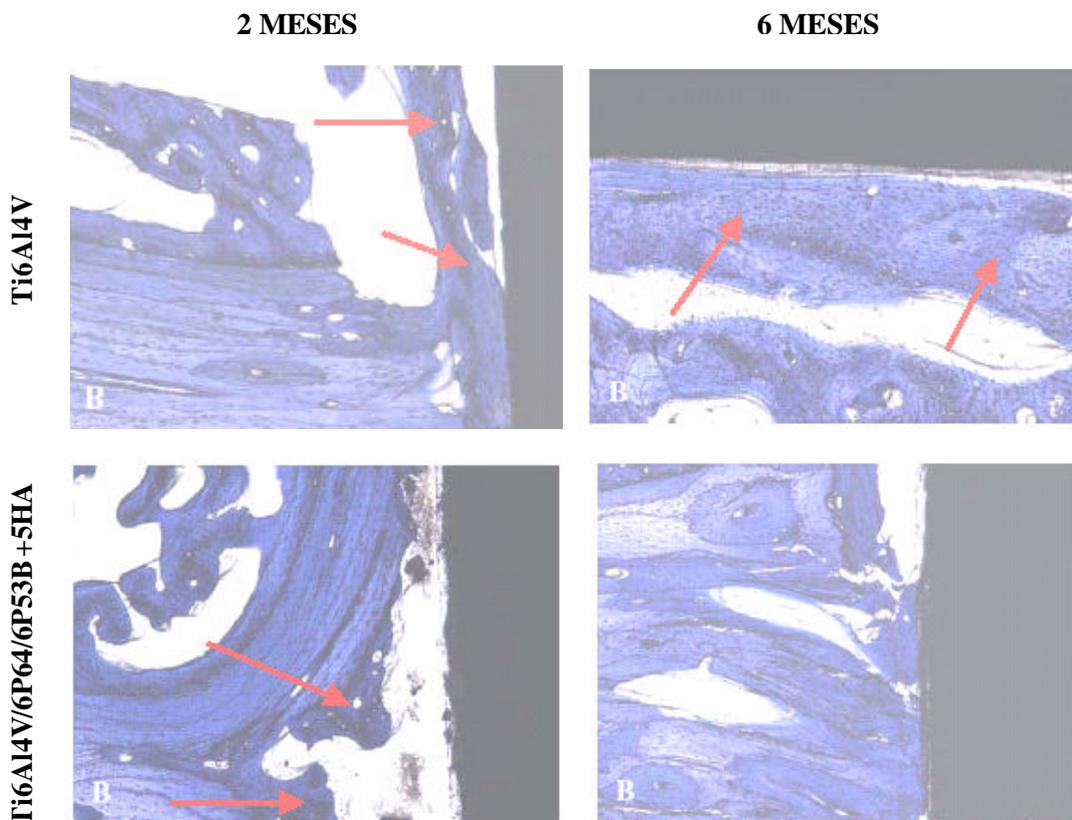


Figura 1.17. Micrografías de las secciones histológicas de los implantes utilizados en el estudio en el defecto de tibia de cerdo. Nótese que el implante recubierto ha promovido mayor formación de hueso laminar en la matriz ósea adyacente a la intercara después de 6 meses de implantado [73].

Cualquier implante que soporte una prótesis dental se verá sometido a un estado complejo de fuerzas y momentos *in vivo*, que deben ser soportados por la intercara del implante con el hueso. Este soporte se presenta a través de una distribución de tensiones que se genera en dicha intercara. Los campos de tensiones inducidos en el

hueso generan, a su vez, tensiones de tracción, cizalladura y compresión que actúan en toda la intercara del implante con el hueso (Fig. 1.19). Es por lo tanto fundamental el conocimiento del estado de tensiones en esta intercara ya que esto estará estrechamente relacionado con la estabilidad mecánica del implante. A pesar de que no existen demasiados trabajos acerca de las fuerzas y momentos aplicados sobre implantes, algunos investigadores han utilizado la fotoelasticidad y el análisis por el método de los elementos finitos para entender, por ejemplo, cual es el efecto de la forma del implante en el campo de tensiones en la intercara [76,77]. Siegele y Soltesz [77] compararon los campos de tensiones alrededor de diferentes geometrías de implantes. Los resultados para los implantes roscados arrojaron los detalles más relevantes del estudio (Fig. 1.20): los resultados mostraron que la concentración de tensiones, aunque claramente mayor en el implante roscado, también se puede presentar en el cilíndrico. En la Fig. 1.20a se aprecia la concentración de tensión cerca de la punta de cada filete en el implante roscado.

A pesar de que todos estos estudios pueden considerarse como un marco de referencia razonable para un estudio del comportamiento mecánico superficial de un implante, es innegable que estos resultados corresponden a una serie de aproximaciones y simplificaciones de los numerosos factores que pueden determinar el estado real de tensiones en la intercara implante-hueso. Estos factores pueden ser, las propiedades mecánicas del hueso receptor (cortical y trabecular), la influencia de la cápsula de tejido fibroso, la cantidad de hueso disponible para el implante, los diferentes tipos y magnitudes de cargas y momentos producidos *in vivo*, entre otros [76]. El Bruxismo, implica importantes incrementos en los niveles de carga, sino que además, comprende tiempos prolongados de aplicación de carga y aumento en el número de ciclos [74].

1.5.2. Estado de tensiones en la intercara prótesis de cadera-hueso

El reto biomecánico de reemplazar la cadera es sin la principal problemática asociada a este tipo de prótesis ya que las sollicitaciones son básicamente de cargas dinámicas, superiores al peso del cuerpo, aplicadas durante años [79]. La predicción sobre el estado de tensiones en la intercara entre la prótesis de cadera y el hueso esta claramente

influenciada por la presencia del cemento óseo (polimetil-metacrilato, PMMA) utilizado para su fijación [80] ó del tejido fibroso intermedio [81], cuando no se utiliza el cemento óseo. Además, de manera similar a lo mencionado anteriormente en el caso de los implantes dentales, existen una serie de fases previas a la carga rutinaria de la prótesis, en las cuales las tensiones inducidas son claramente diferentes a las que se inducen durante la actividad normal. A continuación se hace una breve descripción de algunos trabajos que se han concentrado exclusivamente en las tensiones inducidas en la prótesis metálica durante carga estática simple.

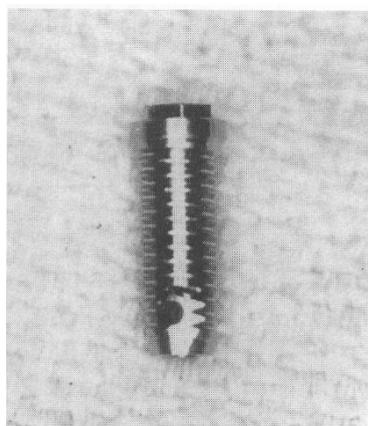


Figura 1.18. Ejemplo de un implante dental de titanio diseñado por Branemark y perteneciente a la empresa NobelBiocare [75].

Desde los primeros trabajos de análisis por el método de los elementos finitos reportados a inicios de los años 80 [82], se mostró la existencia de ambos tipos de tensiones, distribuidas y concentradas, en la prótesis metálica en contacto con el hueso. El Sheikh y col. [83] en su trabajo de comparación entre las tensiones inducidas bajo condiciones estáticas y dinámicas, indican la importancia de considerar las cargas dinámicas para representar de manera más realista el efecto de la actividad del paciente en el mejor diseño y durabilidad de la prótesis. Para ello, realizaron simulaciones de una prótesis bajo carga dinámica debido a un tropiezo bajo carga estática máxima durante la actividad normal de un paciente. En la Fig. 1.21 aparecen los contornos de tensiones máximas y mínimas en la prótesis, bajo carga estática y dinámica. En ella se puede observar como la concentración de tensiones en la superficie de la prótesis es de compresión en ambos casos, localizada cerca del cuello de la misma, siendo ligeramente

mayor en el caso de carga estática. Se observa también como, en el resto de la superficie, las tensiones están distribuidas de manera bastante uniforme.

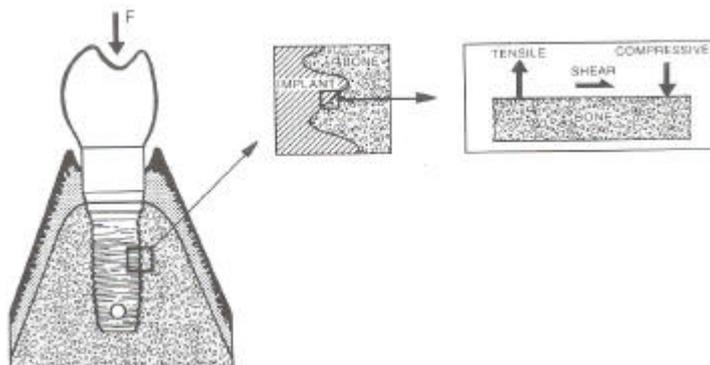


Figura 1.19. La intercara se encarga de soportar el implante a través de tensiones que se transmiten al tejido [76].

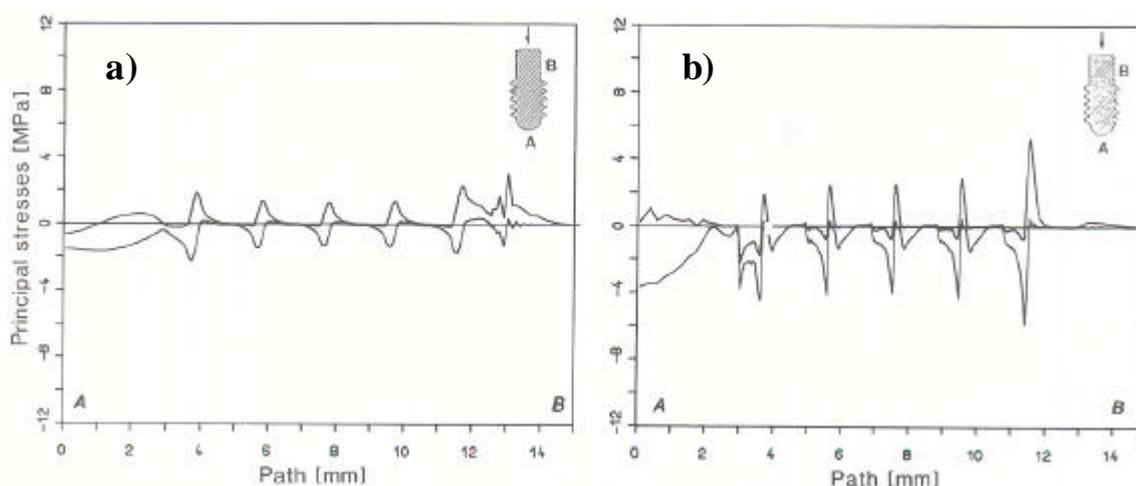


Figura 1.20. Distribución de tensiones alrededor de un implante para una carga vertical pura de 100 N: a) Adhesión perfecta en la intercara implante-hueso; b) Contacto puro en la intercara [77].

Atendiendo a los diferentes estudios de simulación para predecir el estado de tensiones en implantes dentales y prótesis de cadera, previamente citados, no cabe duda que se dispone de información suficiente que puede servir como marco de referencia y comparación de las propiedades mecánicas que se determinen en la superficie de implantes o prótesis fabricadas en el mismo material ó de materiales utilizados en su

superficie. Los resultados de las simulaciones muestran, como cabría esperar, que la concentración de tensiones en la superficie será sin duda una condición más crítica en los implantes dentales roscados que en las prótesis de cadera.

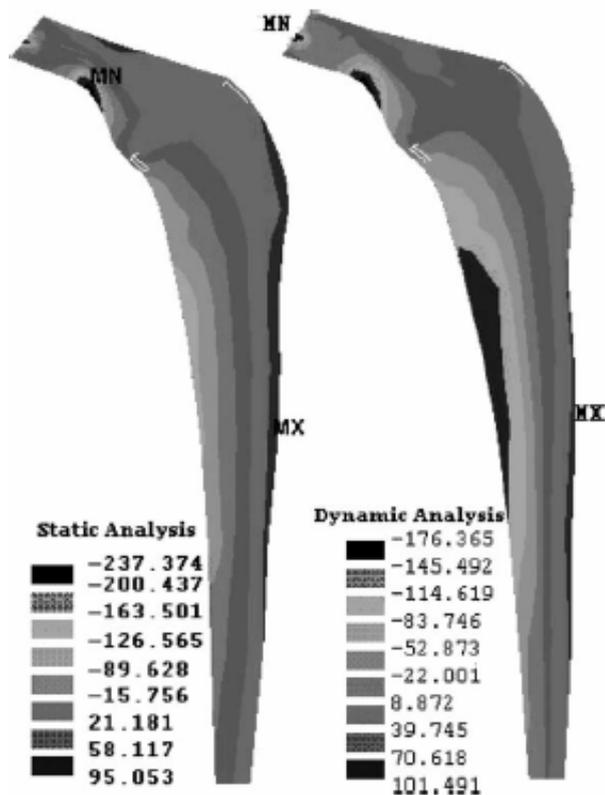


Figura 1.21. Comparación de las tensiones de tracción axiales máximas y mínimas en una prótesis de cadera en condiciones estática y dinámica [83].

1.6. Fundamentos de la mecánica de contacto Hertziano

La publicación en 1882 por Heinrich Hertz de su artículo clásico *On the contact of elastic solids* [84], en el cual describía la naturaleza de la deformación de dos cuerpos en contacto, es considerada como el origen del estudio de la mecánica de contacto. Su interés en este fenómeno surgió a partir de experimentos sobre interferencia óptica entre lentes de vidrio. La pregunta que buscaba responder era si la deformación elástica de los lentes, debida a la acción de la fuerza que los mantenía en contacto, podría tener alguna influencia en el patrón de interferencia. Su conocimiento de la teoría potencial

electrostática le permitió mostrar, por analogía, que una distribución elipsoidal de la presión de contacto produciría desplazamientos elásticos en los dos cuerpos, los cuales eran compatibles con el área elíptica de contacto propuesta. Posteriormente, describió cualitativamente la formación de la fisura en forma de cono que se formaba alrededor del círculo de contacto y que se extendía hacía el interior de uno de los cuerpos, para un valor crítico de carga aplicada.

En las décadas posteriores al trabajo de Hertz, la fisura cono fue utilizada tradicionalmente para el estudio de vidrios planos de base silicato, a través de esferas de de acero endurecido o de carburo de tungsteno. Entre las décadas de los 50's a los 70's, el uso de la fractura Hertziana se extendió a otros sólidos frágiles, monocristalinos (especialmente con estructura del diamante) y algunos cerámicos duros policristalinos de grano fino [85]. En las últimas dos décadas, la indentación ó contacto Hertziano se ha extendido al estudio de cerámicos heterogéneos con intercaras débiles, granos grandes y elongados, tensiones residuales elevadas, etc. Un ejemplo son los cerámicos que presentan comportamiento de curva R [86]. En estos materiales, a diferencia de los sólidos frágiles tradicionalmente estudiados, se ha observado la inhibición de la fractura típica Hertziana presentándose en su lugar una zona deformada “cuasi-plástica” en la región donde se combinan elevadas tensiones de cizalladura y compresión debajo de la zona de contacto. Esta deformación es macroscópicamente similar a la deformación plástica que se produce en los metales pero, microscópicamente, consiste en una red de fisuras “cerradas” en modo II denominadas “defectos de cizalladura” que se generan en las intercaras más débiles de la microestructura [87]. De otro lado, la importancia creciente en la aplicación de recubrimientos y sistemas laminados ha llevado a que durante la última década el contacto Hertziano haya sido utilizado para el estudio, por ejemplo, de recubrimientos para barrera térmica [88] y de sistemas monocapa y bicapa frágiles con substratos flexibles [89] que se asemejan a la capa de esmalte sobre la dentina en los dientes. En estos estudios se han aplicado los conocimientos adquiridos en las décadas previas sobre la respuesta de sólidos monolíticos, frágiles y tenaces, que sumado con los fenómenos interfaciales han ayudado a explicar los mecanismos de daño Hertziano en estos sistemas laminados.

Son numerosas las ventajas inherentes al contacto Hertziano como herramienta para la caracterización mecánica de materiales de diferente naturaleza. La simplicidad experimental y el pequeño volumen de muestra requerido para un ensayo, son características comunes a todos los métodos de caracterización por contacto ó indentación. Algunas veces, la indentación es la única manera práctica de obtener información sobre los modos de daño y sus mecanismos en muchos materiales, especialmente en los cerámicos. El contacto Hertziano tiene como ventaja la de permitir la observación de la evolución de los modos de daño a través de una transición progresiva desde la elasticidad inicial hasta desarrollar totalmente la plasticidad. Esto no es posible con el contacto puntiagudo ya que, debido a la elevada concentración de tensiones alrededor de la punta, se produce la deformación plástica desde el inicio del contacto. Además, el campo de tensiones Hertziano en el régimen elástico, aunque complejo, se encuentra bien definido hasta el momento de la fractura.

Además de permitir la determinación de propiedades mecánicas intrínsecas de materiales cerámicos, la selección adecuada de las condiciones de los ensayos de contacto Hertziano puede también simular las sollicitaciones mecánicas reales de estos materiales en ciertas aplicaciones. Un buen ejemplo de ello son algunos sistemas biomecánicos como las prótesis dentales, prótesis de cadera e incluso las válvulas cardíacas (Fig. 1.22). A pesar de que el estado de tensiones inducidos en estos sistemas puede ser muy complejo, la sollicitación más frecuente y más severa implica fuerzas concentradas (P) a partir de radios de contacto característicos (r): masticación ($P \sim 100$ N, $r \sim 1-10$ mm) y soporte del peso del cuerpo ($P \sim 6000$ N, $r \sim 30$ mm) [90]. Es así como varios autores han utilizado satisfactoriamente el contacto Hertziano para simular los elementos biomecánicos básicos de la función oclusal [91-93] al igual que los de la función de la cadera [94]. A esta ventaja del contacto Hertziano para simular algunas condiciones biomecánicas, se debe sumar el hecho de que también es una metodología especialmente adecuada para caracterizar el comportamiento de prevención de daño del material estudiado. Poder estudiar la capacidad de prevención de daño en los implantes y prótesis es una ventaja fundamental, ya que el diseño de estos biomateriales se hace a partir de la filosofía de prevención de daño, a diferencia de los grandes componentes estructurales, los cuales se diseñan con la filosofía de tolerancia al daño. El criterio de

diseño más conservativo es el más adecuado para este tipo de biomateriales ya que, *in vivo*, deberán soportar incrementos súbitos de carga de tipo monotónico, estático y cíclico, y el inicio de cualquier daño puede ser catastrófico para la función del componente, especialmente bajo cargas cíclicas [90].

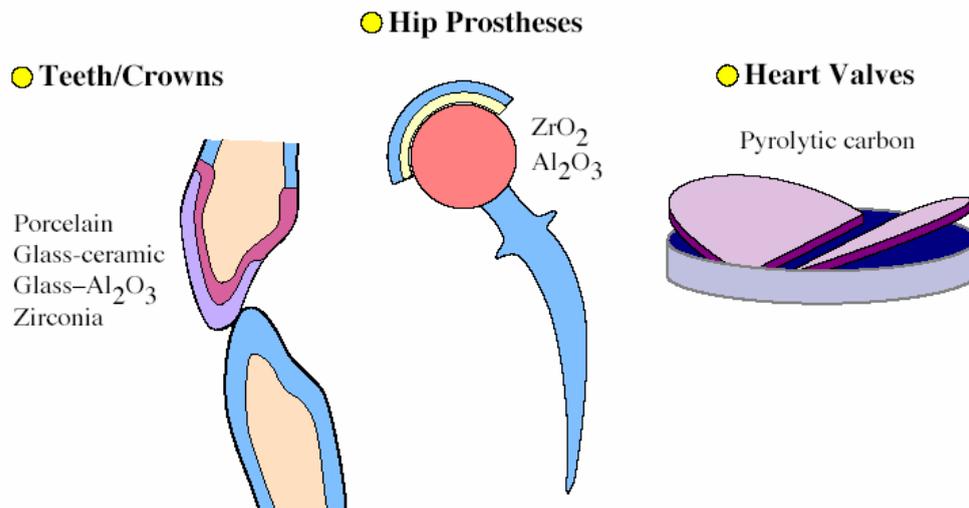


Figura 1.22. Ejemplos de elementos biomecánicos en los cuales predominan las tensiones por contacto [90].

1.6.1. Teoría de Hertz sobre el contacto normal entre sólidos elásticos

Como se mencionó antes, Hertz fue el primero en analizar satisfactoriamente las tensiones debidas al contacto entre dos sólidos elásticos a través del estudio las franjas de interferencia óptica de Newton que se producían en el espacio de separación entre dos lentes en contacto [84]. Su interés radicó en la posible influencia de la deformación elástica en las franjas de interferencia debidas a la presión de contacto entre las superficies. A continuación se presentan los resultados de la teoría de Hertz en la forma en la que han sido posteriormente deducidos por Johnson [95].

La teoría de Hertz sobre el contacto elástico entre dos sólidos consiste en la formulación de las condiciones de contorno que deben satisfacer los desplazamientos normales en la superficie de los sólidos. Para el caso del contacto elástico entre un sólido esférico de radio R_e y otro plano, la condición de contorno para los desplazamientos de dos puntos

que coinciden en la superficie de contacto, se obtiene a partir de la configuración de la Fig. 1.23:

$$\overline{u}_{z1} + \overline{u}_{z2} = \delta - h \quad (1.2)$$

donde \overline{u}_{z1} y \overline{u}_{z2} son los desplazamientos, con respecto a las superficies sin deformar, de puntos en la superficie plana y esférica, respectivamente.

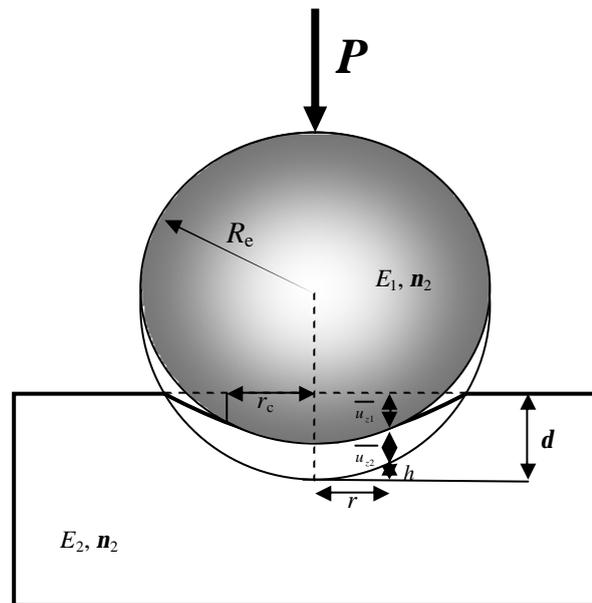


Figura 1.23. Ilustración del contacto Hertziano después de la deformación debida a una carga normal [96].

El desplazamiento de un punto en el centro de la esfera es d y h es la distancia entre las superficies sin deformar. Se demuestra que $h = r^2/2R_e$, obteniéndose:

$$\overline{u}_{z1} + \overline{u}_{z2} = \delta - \frac{r^2}{2R_e} \quad (1.3)$$

A partir de sus observaciones de las franjas de interferencia entre los lentes en contacto, Hertz propuso que una distribución de presiones elíptica produce los desplazamientos

que satisfacen la ec. (1.3), por analogía con soluciones de potencial electrostático. Para ello, estableció una serie de consideraciones que se resumen a continuación.

Si se considera que la dimensión significativa del área de contacto es su radio, r_c , el radio relativo de curvatura es el mismo radio de la esfera R_e ($1/R_{rel} = 1/R_e + 1/R_{sól}$; $R_{sól} \rightarrow \infty$) y la dimensión significativa de los sólidos en contacto, tanto lateral como en profundidad, es l , las aproximaciones hechas por Hertz son las siguientes:

1. Consideró que los dos cuerpos se podrían tratar como sólidos elásticos semi-infinitos sometidos a presiones distribuidas sobre la superficie circular de contacto: $r_c \ll R_e$ y $r_c \ll l$.
2. Radio de contacto muy pequeño con respecto al radio de la esfera ($r_c \ll R_e$) para asegurar que las superficies se comportan como continuas y no-conformes.
3. Las superficies no presentan fricción entre ellas.

La distribución de presiones en el área de contacto así propuesta por Hertz, tiene la siguiente expresión matemática:

$$p(r) = p_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{r_c} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad r \leq r_c \quad (1.4)$$

donde p_{\max} es la presión máxima, que actúa en el eje de carga, r_c es el radio de contacto y r es la posición radial. Con esta distribución de presión se demuestra que se producen desplazamientos normales de la forma [95]:

$$\overline{u_{zi}} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \frac{\pi p_{\max}}{4r_c} (2r_c^2 - r^2), \quad r \leq r_c \quad (1.5)$$

con E_i y ν_i , como el módulo de Young y la relación de Poisson del sólido considerado. Así, sustituyendo los desplazamientos $\overline{u_{z1}}$ y $\overline{u_{z2}}$, calculados a partir de la sustitución de la ec. (1.5) en la ec. (1.3) se obtiene:

$$\frac{\pi p_{\max}}{4r_c E^*} (2r_c^2 - r^2) = \delta - \frac{r^2}{2R_e} \quad (1.6)$$

donde E^* es el “modulo efectivo” y se define como:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (1.7)$$

A partir de la ec. (1.6) se obtiene el radio de contacto:

$$r_c = \frac{\pi R_e p_{\max}}{2E^*} \quad (1.8)$$

y el desplazamiento mutuo de puntos en los dos sólidos:

$$\delta = \frac{\pi r_c p_{\max}}{2E^*} \quad (1.9)$$

La carga total que comprime los sólidos se relaciona con la presión mediante la expresión:

$$P = \int_0^{r_c} p(r) 2\pi r dr = \frac{2}{3} p_{\max} \pi r_c^2 \quad (1.10)$$

Por tanto, la presión máxima, p_{\max} , es 1.5 veces la presión media, $p_m = P/\pi r_c^2$. En los problemas prácticos se prefiere especificar los parámetros del contacto en función de la carga aplicada. Así, a partir de las ecs. (1.8), (1.9) y (1.10) se obtiene:

$$r_c = \left(\frac{3PR_e}{4E^*} \right)^{1/3} \quad (1.11)$$

$$\delta = \frac{r_c^2}{R_e} = \left(\frac{9P^2}{16R_e E^{*2}} \right)^{1/3} \quad (1.12)$$

$$p_{\max} = \frac{3P}{2\pi r_c^2} = \left(\frac{6PE^{*2}}{\pi^3 R_e^2} \right)^{1/3} \quad (1.13)$$

La presión media en la superficie de contacto, p_m , también puede ser obtenida a partir de las ecs. (1.11) y (1.13):

$$p_m = \frac{2}{3} p_{\max} = \left(\frac{16PE^{*2}}{9\pi^3 R_e^2} \right)^{1/3} = \left(\frac{4E^{*2}}{3\pi} \right)^{1/3} \frac{r_c}{R_e} \quad (1.14)$$

que también se puede expresar de la forma [97]:

$$p_m = \left(\frac{3E}{4\pi k} \right) \frac{r_c}{R_e} \quad (1.15)$$

donde

$$k = \frac{9E_2}{16E^*} = \frac{9}{16} \left[(1-\nu_1^2) + (1-\nu_2^2) \frac{E_2}{E_1} \right] \quad (1.16)$$

La ec. (1.15) es considerada la ecuación fundamental de la teoría de Hertz ya que relaciona las tensiones y deformaciones en régimen elástico, con la ventaja que ello supone para la caracterización mecánica de sólidos frágiles ya que permite obtener las curvas tensión-deformación de indentación [97].

La validez de la teoría de Hertz, vigente aún en nuestros días, se verifica demostrando que su distribución presión satisface la condición impuesta en la ec. (1.3) [95]. Además, se ha demostrado igualmente que ninguna otra distribución de presión satisface dicha

condición, con lo cual, la distribución de presión de Hertz es la única solución al problema.

1.6.2. Campo de tensiones debidas al contacto Hertziano

El campo de tensiones elástico dentro del sólido semi-infinito, lejos de la superficie de contacto, debido a la distribución de presión Hertziana en dicha zona, fue propuesto por primera vez por Huber [98] y luego por Morton y Close [99]. A partir de aquí, existen una serie de trabajos que presentan las expresiones para las componentes del campo de tensiones, siendo, en general, expresiones equivalentes [95, 97, 100, 102].

Basado en los trabajos de Huber [98] y Jhonson [95], Lawn [97] ha compilado las componentes del campo de tensiones elástico Hertziano en las siguientes expresiones, considerando un sistema de coordenadas cilíndricas (r, \mathbf{q}, z) con la dirección z a lo largo del eje de carga (Fig. 1.24):

$$\frac{\sigma_r}{p_m} = \frac{1}{2}(1-2\nu)\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right)^3 \right] + \frac{3}{2}\left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right) \left[\frac{(1-\nu)u}{r_c^2 + u} + (1+\nu)\frac{\sqrt{u}}{r_c} \operatorname{arctg} \frac{r_c}{\sqrt{u}} - 2 \right]$$

$$\frac{\sigma_\theta}{p_m} = \frac{1}{2}(1-2\nu)\left(\frac{r_c}{r}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right)^3 \right] + \frac{3}{2}\left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right)^3 \frac{r_c^2 u}{u^2 + r_c^2 z^2} + \frac{3}{2}\left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right) \left[\frac{(1-\nu)u}{r_c^2 + u} + (1+\nu)\frac{\sqrt{u}}{r_c} \operatorname{arctg} \frac{r_c}{\sqrt{u}} + 2\nu \right] \quad (1.17)$$

$$\frac{\sigma_z}{p_m} = \frac{3}{2}\left(\frac{z}{\sqrt{u}}\right)^3 \frac{r_c^2 u}{u^2 + r_c^2 z^2}$$

$$\frac{\tau_{rz}}{p_m} = \frac{3}{2} \frac{rz^2}{u^2 + r_c^2 z^2} \frac{r_c^2 \sqrt{u}}{r_c^2 + u}$$

donde

$$u = \frac{1}{2} \left[(r^2 + z^2 - r_c^2) + \sqrt{(r^2 + z^2 - r_c^2)^2 + 4r_c^2 z^2} \right]$$

Los demás parámetros se han definido previamente y los componentes del tensor de tensiones se ilustran en la Fig. 1.24.

En la Fig. 1.25 se presenta la distribución de tensiones a lo largo del eje de carga y en la superficie del sólido, calculadas a partir de la ec. (1.17). Se nota como en la superficie, dentro del área de contacto, todos los componentes son de compresión

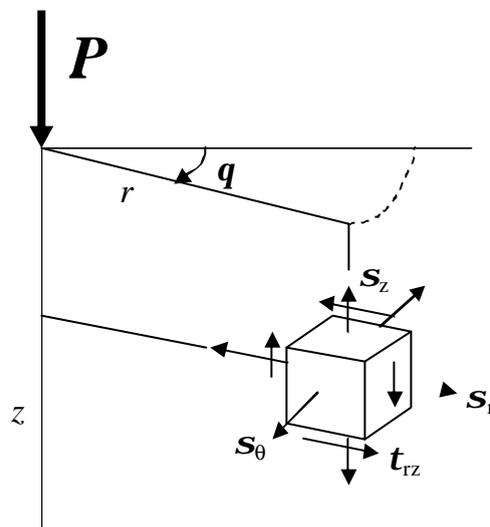


Figura 1.24. Componentes del tensor de tensiones en coordenadas cilíndricas.

excepto en el borde del círculo de contacto donde la tensión radial (s_r) es de tracción, presentando su máximo valor ($s_{rmax} = (1 - 2n) p_{max} / 3$). Este es el mayor valor de tensión de tracción que se presenta en todo el campo de tensiones y es el responsable de la aparición de la primera fractura Hertziana en sólidos frágiles, la fisura tipo “anillo”. Este tipo de daño se discute en detalle más adelante debido a su relevancia en la metodología de ensayos mecánicos utilizada en este trabajo. En el centro del área de contacto la tensión radial es de compresión ($s_r = - (1 - 2n) p_{max} / 2$), con lo cual, para un sólido incompresible ($n = 0.5$) la tensión en ese punto es hidrostática. Por fuera del

círculo de contacto, las tensiones radial (σ_r) y circunferencial (σ_θ) son de igual magnitud, de tracción y compresión, respectivamente.

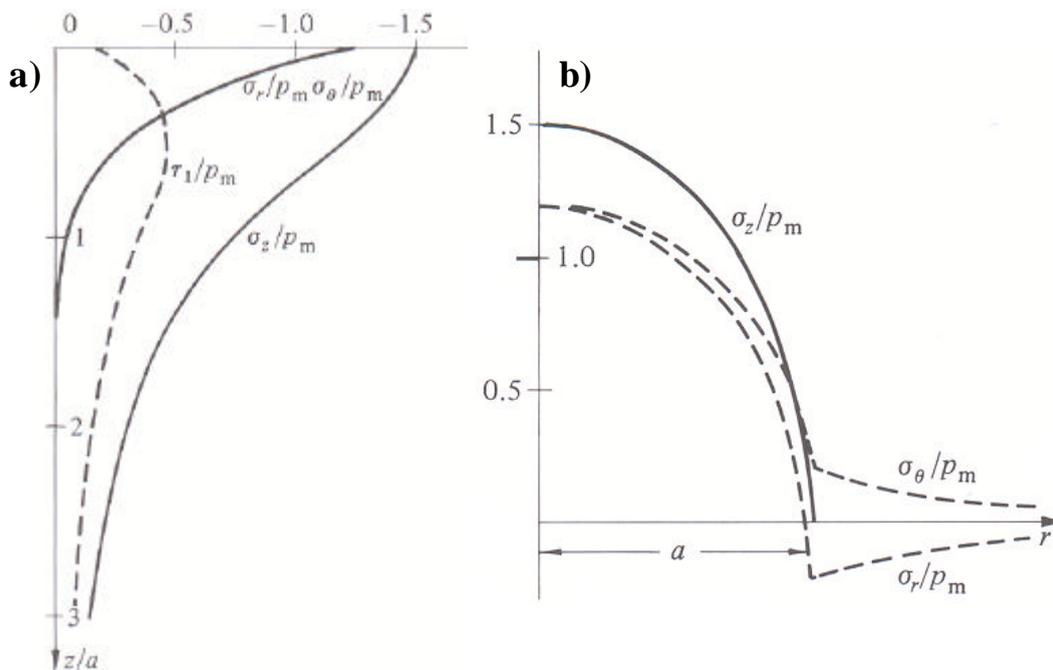


Figura 1.25. Distribución de las tensiones debido al contacto Hertziano: a) A lo largo del eje de carga; b) En la superficie [95].

Las tensiones principales normales y de cizalladura se pueden calcular a partir de las expresiones (1.17) mediante soluciones analíticas de las condiciones de contorno del contacto [102]:

$$\sigma_1 = \frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_z) + \left\{ \left[\frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_z) \right]^2 + \tau_{rz}^2 \right\}^{1/2}$$

$$\sigma_2 = \sigma_\theta \tag{1.18}$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_z) - \left\{ \left[\frac{1}{2}(\sigma_r + \sigma_z) \right]^2 + \tau_{rz}^2 \right\}^{1/2}$$

La máxima tensión principal de cizalladura esta dada por:

$$\tau_{13} = \frac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_3) \tag{1.19}$$

Definidas las tensiones como en la ec. (1.18) se verifica la condición $s_1 \geq s_2 \geq s_3$ en todos los puntos excepto en una región superficial pequeña cercana al radio de contacto ($0.97r_c \leq r \leq r_c$), donde $s_3 > s_2$ [102]. En el eje de carga se presenta que la máxima tensión principal de cizalladura, t_{13} , coincide con t_{rz} , tal que su valor máximo es $t_{13} = 0.31p_{\max} = 0.47 p_m$ y actúa sobre el eje a una profundidad aproximada de $0.48r_c$. En la Fig. 1.26 se muestran los contornos de las tensiones s_1 , s_2 , s_3 y t_{13} , resaltando con diferentes colores las regiones sometidas a tensiones normales de tracción y de cizalladura. Como se mencionó antes, se nota la concentración de la máxima tensión de tracción a nivel superficial y cerca del círculo de contacto y se corrobora la presencia de las fuertes tensiones de cizalladura debajo de la superficie de contacto. Esta tensión es la responsable de que la primera deformación permanente se presente de manera subsuperficial, tanto en los metales como en los cerámicos susceptibles al daño cuasi-plástico, como se discute más adelante.

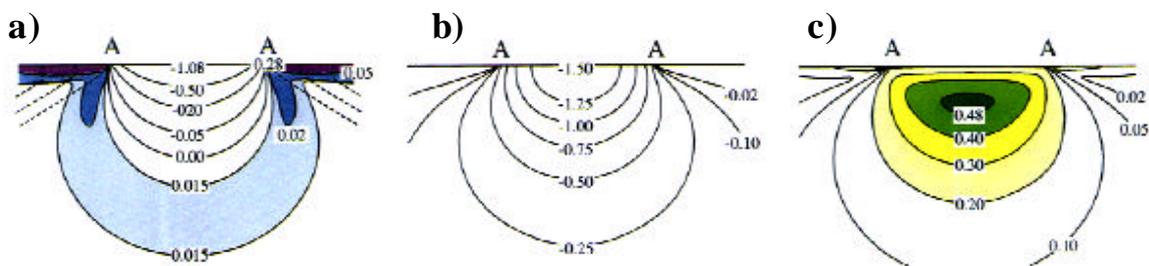


Figura 1.26. Contornos del campo de tensiones Hertziano en unidades de p_0 para $n = 0.22$: a) Tensión normal principal, s_1 ; b) Tensión normal principal, s_3 ; c) Tensión de cizalladura principal, $t_{13} = 1/2 (s_1 - s_3)$. Las curvas punteadas en (a) corresponden a las trayectorias de la tensión s_3 [97].

1.7. Mecanismos de daño por contacto Hertziano en materiales monolíticos.

Unos 15 años atrás, la respuesta a la pregunta: cuales son los modos de daño básicos en monolíticos bajo contacto Hertziano, sin duda sería: la fisura cono Hertziana en sólidos frágiles (vidrios, monocristales, cerámicos de grano fino) y la huella por deformación plástica en los metales. Sin embargo, el trabajo de Lawn y col. [87] de 1994, demostrando la posibilidad de producir una deformación cuasi-plástica en algunos cerámicos (cerámicos tenaces), macroscopicamente similar a la huella permanente en los metales, en lugar de la clásica fisura cono, dio un giro a la manera de percibir los cerámicos en función de sus características microestructurales. Por tanto, los posibles daños asociados al contacto Hertziano de sólidos monolíticos (Fig. 1.27) se resumen mejor así [87, 97]:

- Fisuras tipo cono en sólidos altamente frágiles que se inicia en la superficie y afuera, pero muy cerca, del círculo de contacto.
- Deformación plástica (metales) y cuasi-plástica (cerámicos tenaces) producida de manera subsuperficial sobre el eje de carga y que puede alcanzar la superficie para cargas mayores.

Estrictamente hablando, la fisura cono no siempre será el primer daño directo en los monolíticos frágiles ya que, en función del tamaño y distribución de los defectos en la superficie y del factor de intensidad de tensiones aplicado, es posible producir antes una fisura estable tipo anillo (totalmente superficial). Esta fisura anillo, como se verá más adelante, puede ser estable a pesar del incremento de carga o convertirse en fisura cono, en función de los parámetros antes mencionados.

A continuación se describen los dos tipos de daño mencionados en los cerámicos, las tensiones del campo de contacto Hertziano asociado y las expresiones analíticas existentes para la predicción de las cargas críticas para dichos daños. El mecanismo de la deformación plástica por contacto Hertziano en los metales sólo se analiza brevemente acorde a su menor relevancia en el desarrollo de este trabajo.

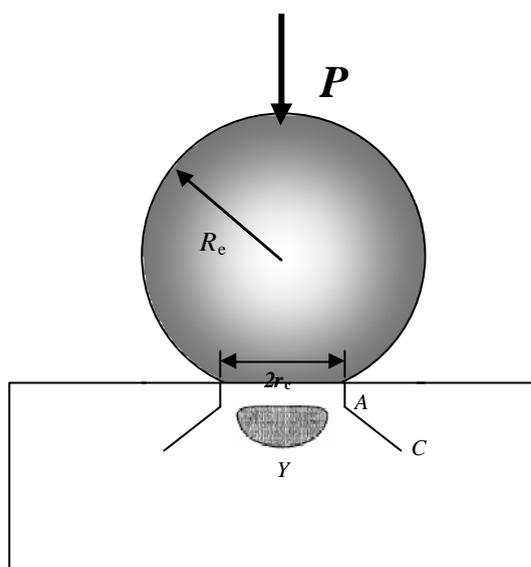


Figura 1.27. Modos de daño posibles durante el contacto Hertziano monotónico de un sólido monolítico. Modos de daño frágil: fisura tipo anillo (A) y tipo cónica (C); modo de daño dúctil: daño cuasi-plástico (Y).

1.7.1. Fractura Hertziana: fisuras anillo y cónica.

Como se mencionó en la introducción a la teoría de Hertz, la fisura cono, observada por primera vez en lentes de vidrio, ha sido profundamente estudiada en este material desde su descubrimiento por Hertz hasta la década de los años sesenta [85, 102] al igual que en monocristales [103, 104] entre las décadas de los años cincuenta y setenta. El inicio de esta fisura se debe a la máxima tensión de tracción radial que actúa en la superficie, justo en el borde del círculo de contacto (Figs. 1.25 y 1.26):

$$\sigma_{r \max} = \frac{1}{2}(1-2\nu)p_m = \frac{1}{3}(1-2\nu)p_{\max} \quad (1.20)$$

La fisura cono es la configuración final del daño que estrictamente es precedida por la secuencia de eventos que se resumen a continuación [85]:

1. Los defectos pre-existentes en la superficie del material quedan sometidos a la tensión de tracción ligeramente afuera del círculo de contacto.

2. Para un primer valor de carga crítica, P_{ca} , un defecto ubicado favorablemente con respecto a la tensión, se propaga inestablemente alrededor del círculo de contacto formando una fisura superficial tipo anillo.
3. Una carga ligeramente mayor permite que este anillo inicial crezca un poco hacia el interior del material debido a una tensión de tracción que disminuye drásticamente en profundidad y al incremento en la tensión de cizalladura (Figs. 1.25 y 1.26).
4. Un nuevo valor de carga crítica, P_{cc} , generalmente sólo un poco mayor a P_{ca} , hace que la fisura anillo se vuelva inestable y propague hacia al interior pero esta vez expandiéndose en forma de cono siguiendo de manera aproximada las trayectorias de la tensión principal s_3 (Fig. 1.26). La disminución drástica de la tensión de tracción con la profundidad permite que la fisura se detenga, convirtiéndola en la fractura estable típica.
5. Para cargas mayores, la fisura puede continuar su crecimiento estable a menos que el círculo de contacto se expanda más allá del círculo determinado por la fisura anillo inicial en cuyo caso el cono se ve envuelto en una zona a compresión.
6. Durante la descarga, la fisura se cierra pero permanece visible ya que este cierre es imperfecto debido a las irregularidades en las caras de la fisura.

Los mecanismos propuestos para explicar la formación de la fisura cono se han concentrado tradicionalmente en el proceso a partir de la etapa 4 antes descrita, es decir, a partir del *pop-in* una vez el anillo se ha formado. A continuación se expone brevemente la evolución de estos análisis dejando los trabajos más recientes sobre la formación de la fisura anillo para ser tratados en el capítulo de resultados y discusión de este trabajo.

Una década después de las observaciones de Hertz (1881 [84]) sobre la formación de la fisura cono en lentes de vidrio al ser puestos en contacto con cierta carga, Auerbach estableció la ley empírica que lleva su nombre y que relaciona la carga crítica para formar la fisura cono con el radio de la esfera, P_{cc} a R_e [105]. Los límites de esta relación fueron demostrados más de 50 años más tarde (1956) por Tillet [106] a partir de sus resultados obtenidos en vidrio que fueron luego resumidos por Langitan y Lawn [107] en el gráfico de P_{cc}/R_e vs. R_e de la Fig. 1.28 y que muestran la existencia de dos

regiones: una región de Auerbach, donde $P_{cc}/R_e = \text{constante}$ para valores pequeños de R_e , y otra región asintótica a $P_{cc}/R_e^2 = \text{constante}$ para los valores más grandes de R_e . A partir de estos estudios quedaba establecida una paradoja ya que, asumiendo que la fisura cono se inicia cuando se alcanza la resistencia del material, $\mathbf{s}_{\text{rmax}} = \mathbf{s}_0$, de las ecs. (1.14) y (1.20) se obtiene que P_{cc} a R_e^2 , independiente de R_e [97]. Por lo tanto, con el propósito de desarrollar la ley de Auerbach a partir de principios fundamentales, Frank y Lawn [102] introdujeron el concepto de mecánica de la fractura de Griffith-Irwin [108, 109] al problema de la formación de la fisura cono. En ese marco de ideas, se sabe que la propagación de cualquier fisura de longitud c bajo condiciones de equilibrio en un material altamente frágil con un valor simple de tenacidad de fractura ($K_{Ic}^A = K_{Ic}^0$), que son los que típicamente presentan la fisura cono, esta determinada por la siguiente condición:

$$K_a(c) = K_{Ic}^0 \quad \text{y} \quad \frac{dK_a(c)}{dc} < 0, \text{ Equilibrio estable} \quad (1.21)$$

$$K_a(c) = K_{Ic}^0 \quad \text{y} \quad \frac{dK_a(c)}{dc} > 0, \text{ Equilibrio inestable} \quad (1.22)$$

A partir de este criterio, Frank y Lawn basaron su tratamiento en dos aproximaciones fundamentales:

1. La fisura cono se forma a partir de defectos pre-existentes en la superficie, localizados en el borde del círculo de contacto ó ligeramente afuera, donde esta concentrada la máxima tensión de tracción. La fisura inicial circunda el círculo de contacto formando un anillo superficial que luego propaga hacia el interior del material, siguiendo aproximadamente la trayectoria de la tensión principal \mathbf{s}_3 (tal que es aproximadamente normal a \mathbf{s}_1) en el campo de tensiones elástico previo (Fig. 1.26a).
2. Se asume que el factor de intensidad de tensiones para la fisura que se propaga hacia el interior del material, en forma de cono, se puede expresar únicamente en términos de la tensión principal elástica en la dirección de propagación, $\mathbf{s}_1 (s^*)$, donde s es

una coordenada a lo largo de la trayectoria de \mathbf{s}_3 . Así, el factor de intensidad de tensiones tiene la forma:

$$K_a(c/r_c) = p_m r_c^{1/2} f(c/r_c, \mathbf{b}^*, \mathbf{v}) \quad (1.23)$$

donde $\mathbf{b}^* = R_0 / r_c$ es la ubicación relativa de la fisura (Fig. 1.29), teniendo en cuenta que esta se presenta justo afuera del círculo de contacto ($\mathbf{b}^* \geq 1$), y $f(c/r_c, \mathbf{b}^*, \mathbf{v})$ es la integral adimensional que resulta de la utilización de la función de Green para fisuras lineales bajo una distribución de tensión.

La Fig. 1.30 presenta el factor de intensidad de tensiones (ec. 1.23) normalizado, $K_a(c/r_c) / K_{lc}^0$, para una secuencia de cargas incrementales ($P' \rightarrow P'' \rightarrow P'''$) en función de la longitud de la fisura normalizada, c/r_c . Las curvas presentan dos tramos inestables (1 y 3) y dos tramos estables (2 y 4). Se considera que la muestra tiene defectos superficiales dentro del rango $c_0 \leq c_f \leq c^*$ y que, por lo tanto, las condiciones de equilibrio prevalecen. De esta manera, la fisura crecerá establemente a lo largo del trayecto donde $K_a(c/r_c) / K_{lc}^0 = 1$, siguiendo el camino marcado por las flechas, hasta alcanzar una profundidad crítica, $c = c^*$, a partir de la cual se presenta el pop-in de la fisura cono para luego detenerse en el tramo 4. Ahora, considerando que $f^* = f(c^*/r_c)$ es constante y utilizando las ecuaciones (1.11) y (1.14) para eliminar p_m y r_c en la ec. (1.23), se obtiene la condición crítica para la iniciación de la fisura cono:

$$P_{cc} / R_e = A^* (K_{lc}^0)^2 / E = cte. \quad (1.24)$$

Esta ecuación es coincidente con la ley de Auerbach, donde $A^* = 4\mathbf{p}^2 k / 3 f^{*2}(c^*/r_c)$ es una constante adimensional que puede ser determinada experimentalmente.

Nótese que el hecho de que el defecto inicial deba crecer primero hasta una profundidad crítica c^* , antes de producirse el pop-in del cono, es consistente con la independencia que tiene P_{cc} con el tamaño inicial del defecto, c_f , en la ec. (1.24) lo que a su vez también es consistente con las observaciones experimentales con diferentes tamaños de

defectos producidos en la superficie de vidrio por abrasión con carburo de silicio [107]. Consecuentemente, para defectos muy pequeños en el rango $c_f \ll c_0$, ó para esferas muy grandes (a mayor R_e , mayor r_c), la iniciación del cono es espontánea, del tramo 1 al tramo 4 en la Fig. 1.30, correspondiendo al dominio de la relación asintótica $P_{cc} \propto R_e^2$ en la Fig. 1.28. Para defectos muy grandes, $c_f \gg c_0$, la dificultad para formar la fisura cono es máxima debido a la dificultad en el ajuste de la fisura a la trayectoria curvada de la tensión máxima de tracción [107].

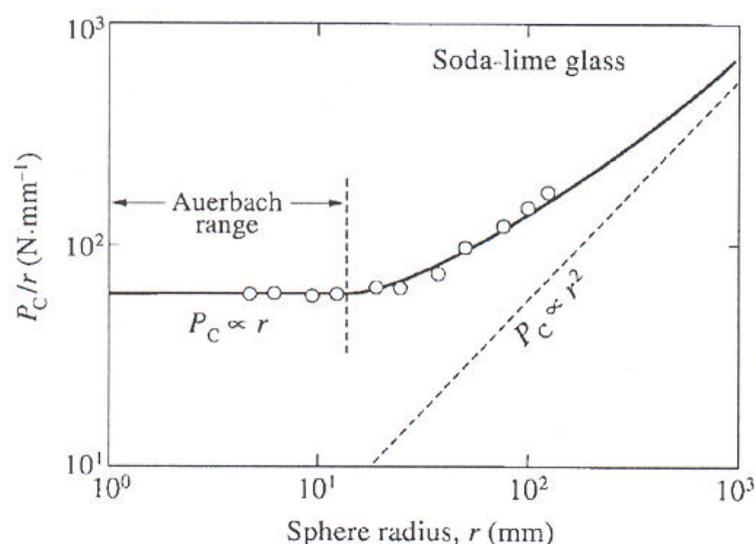


Figura 1.28. Gráfica de P_{CC}/r vs. r para un vidrio de soda-cal pulido e indentado con esfera de acero. La curva inclinada corresponde a la predicción para un defecto sometido a una tensión uniforme s_m [97].

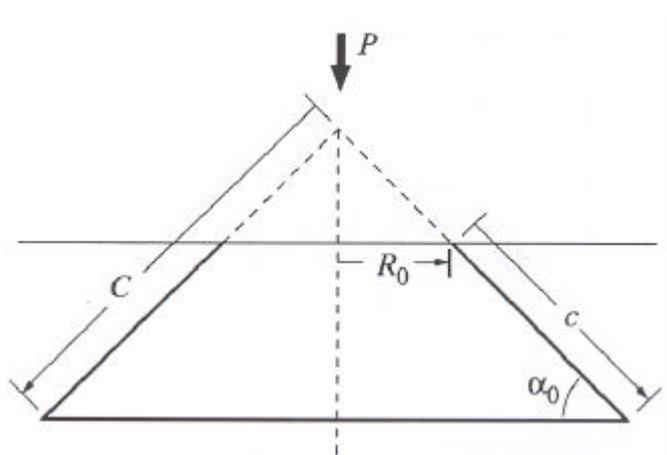


Figura 1.29. Esquema de los parámetros geométricos de la fisura cónica [97].

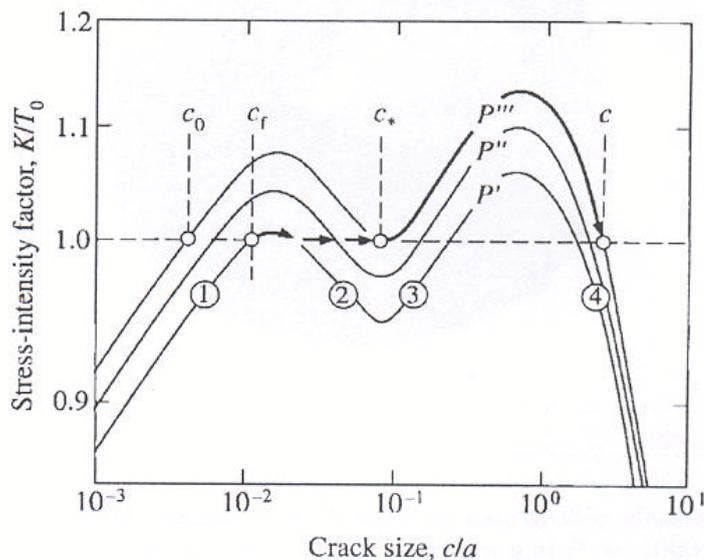


Figura 1.30. Curvas del factor de intensidad de tensiones para la fractura cónica normalizado, $K_a(c/a)/K_{Ic}^0$, para $b^* = 1$ y $n = 0.3$. Las flechas indican la evolución del defecto superficial hasta la fisura cónica completa [97].

Una característica interesante para destacar en la expresión desarrollada por Frank y Lawn (ec. 1.24) es la aparición de la tenacidad de fractura. Esto ha permitido la utilización de la fisura como para evaluar la tenacidad de algunos materiales frágiles [100, 102]. A pesar de esto, la utilización de la indentación Vickers para estos propósitos está más extendida debido al mejor ajuste de los valores que con ella se pueden estimar.

1.7.2. Daño de tipo dúctil

Como se ha mencionado antes, la deformación permanente justo debajo de la zona de contacto es el otro tipo de daño típico Hertziano que se presenta en materiales monolíticos, no solamente metálicos, en los cuales se debe a su capacidad conocida de fluir plásticamente, sino también en algunos materiales cerámicos en los cuales la deformación es macroscópicamente similar y se conoce como cuasi-plasticidad [87]. Es conveniente, entonces, antes de entrar en una descripción detallada del daño cuasi-plástico y su mecanismo, hacer una breve referencia a la típica deformación plástica que

sucede en los metales, sin entrar en demasiados detalles sobre los cuales es posible encontrar una vasta cantidad de trabajos [95,110].

Durante un ensayo de contacto Hertziano en un metal, el primer daño que se observa no es la fisura anillo superficial. La aparición de este daño se ve inhibida debido a la elevada tenacidad de fractura que tienen los metales que hace que la tensión de tracción en la superficie no sea suficiente para desarrollar una fisura como esta. En su lugar, se presenta una deformación plástica localizada justo debajo de la zona de contacto. Este daño se debe a que la tensión de cizalladura que se induce en ese lugar es suficientemente alta para iniciar la plastificación del metal. Este inicio de la deformación plástica se debe concretamente a la tensión t_{13} , que es la tensión de cizalladura de mayor valor y que se localiza, como se comentó antes, sobre el eje de carga a una distancia aproximada de la superficie de $0.5r_c$. En la Fig. 1.31 se muestra esta deformación suficientemente desarrollada, concentrada efectivamente bajo la zona de contacto, con una geometría similar a la de los contornos en la Fig. 1.26 para la tensión t_{13} . El valor máximo de esta tensión t_{13} es igual $0.47 p_m$, el cual será suficiente para iniciar la plastificación si alcanza cierto valor crítico. En el caso del contacto Hertziano, los criterios de Von mises y Tresca coinciden, ya que el inicio de la plasticidad se presenta en el eje de carga ($s_1 = s_2$) situación en la que ambos criterios son equivalentes. Así, bajo estos criterios, la plastificación se iniciará cuando se cumpla que:

$$\tau_{\max} = \frac{Y}{2} \quad (1.25)$$

donde Y es el límite elástico a compresión. Con esta condición crítica y sabiendo que $t_{\max} \approx 0.47 p_m$, se puede calcular la presión media crítica para iniciar la plasticidad, p_y , que estaría dada de manera aproximada por:

$$p_y \approx 1.1Y \quad (1.26)$$

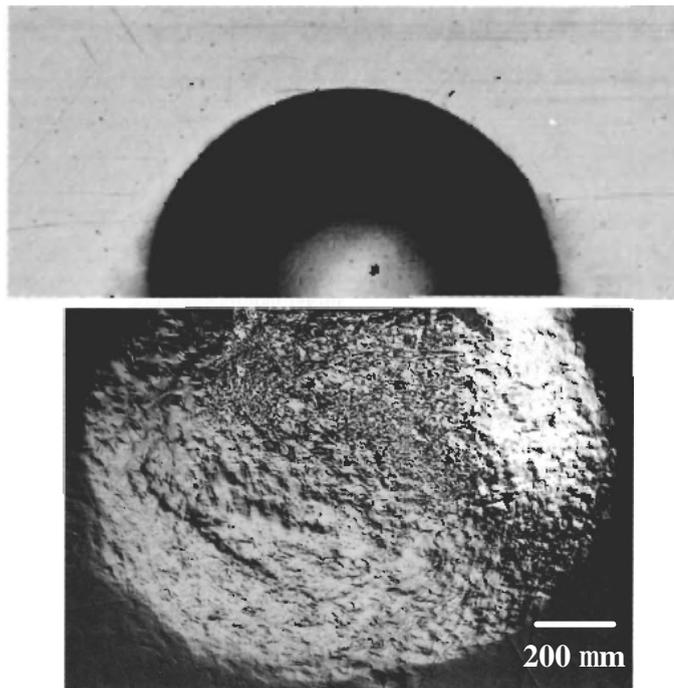


Figura 1.31. Vista superior y transversal de la impresión residual debida al contacto con una esfera de WC-Co sobre un acero blando [111].

Por tanto, p_y será el valor de la presión media en la curva tensión-deformación de indentación (ec. 1.15) que deberá marcar el desvío de la linealidad elástica. En la Fig. 1.32 se presenta esquemáticamente la evolución de la deformación plástica debida al contacto Hertziano, desde su inicio subsuperficial hasta su aparición en la superficie. Como se ha mencionado, la deformación se inicia en una región situada a cierta profundidad ($\approx 0.5r_c$) y, al incrementar la carga, crece lateralmente y en profundidad, pero ligeramente hacia la superficie (Fig. 1.32b). Cuando se alcanza una nueva condición crítica, la deformación alcanza la superficie del material, tal que su dimensión lateral coincide con el diámetro del círculo de contacto (Fig. 1.32c). A partir de aquí, el comportamiento de la zona deformada depende de la relación entre el límite elástico y el módulo de elasticidad del metal, Y/E . En los metales con baja relación Y/E domina la plasticidad y el material desplazado se apila alrededor del indentador [95, 110], mientras que para metales duros (valores intermedios de Y/E) el apilamiento se ve fuertemente suprimido y el material plastificado se desplaza radialmente con respecto al origen de la indentación envolviendo el área de contacto. La condición crítica representada en la Fig. 1.32c, en la cual la deformación plástica sale a la superficie, es

conocida como el inicio del modo de deformación *no contenida* en el marco de la teoría de sólidos rígidos-plásticos [95], correspondiente con un nuevo valor de presión media crítica:

$$p_y^* \approx 3Y \quad (1.27)$$

Quedan así, entonces, definidos los tres regimenes durante el contacto Hertziano en los metales: inicialmente puramente elástico, elasto-plástico a partir de p_y (deformación *contenida*) y finalmente totalmente plástico a partir de p_y^* (deformación *no contenida*).

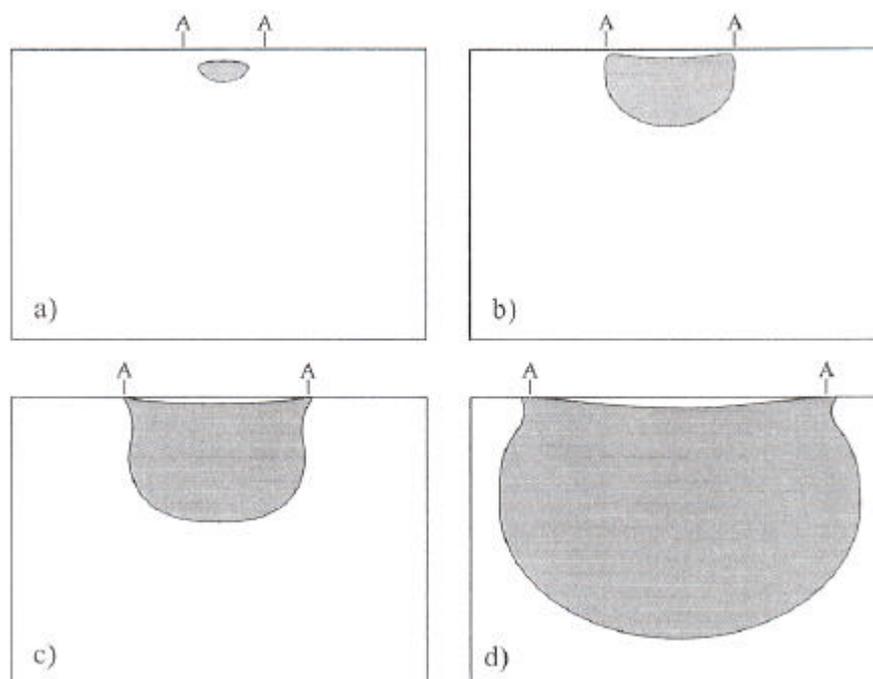


Figura 1.32. Esquema de la evolución de la zona deformada plásticamente al aumentar la carga en un ensayo Hertziano [96].

El comportamiento de daño irreversible bajo contacto Hertziano, macroscopicamente similar al descrito previamente, que se ha observado en algunos cerámicos que sometidos a tracción responden de manera típicamente frágil, tiene un precedente bien conocido en la mecánica de rocas [112]. Son las diferentes características microestructurales de estos cerámicos las que generan esta desviación del comportamiento típico de daño frágil (fisuras anillo ó cono). Así, microestructuras no-

homogéneas y vastas o con intercaras débiles entre granos permiten que la fuente de la deformación cuasi-plástica sean los defectos de deslizamiento o de cizalladura en las intercaras débiles, los cuales se pueden ver acentuados por la presencia de tensiones residuales [113,114]. Estos detalles microestructurales son los mismos que determinan el comportamiento de curva R en estos materiales lo que implica que existe una conexión entre la cuasi-plasticidad y la tenacidad de fractura de fisura grandes [111].

La naturaleza de la deformación cuasi-plástica en estos cerámicos es completamente diferente a la de la deformación plástica en los metales. De ahí su definición como cuasi-plasticidad o cuasi-ductilidad [87]. En estos, el daño es la consecuencia de las tensiones de cizalladura que actúan en los defectos del mismo tipo favorablemente localizados. Estos defectos de cizalladura son las unidades de deslizamiento, equivalentes a las dislocaciones en los metales, las cuales se ven constreñidas por la matriz elástica circundante tal que cada desplazamiento individual de estos defectos esta limitado a escala microestructural [115,116]. El confinamiento de estos defectos de deslizamiento es el que permite la generación de microfisuras en sus extremos (fisuras “alas”) como única manera de relajar los incrementos de tensión, especialmente cuando interceptan granos o intercaras débiles, las cuales pueden llegar incluso a coalescer con otras [117]. Este mecanismo de daño a nivel microestructural es aún mayor bajo cargas cíclicas haciendo que estos materiales sean degradables bajo estas condiciones de carga.

En la Fig. 1.33 se presenta la morfología típica del daño cuasiplástico en un cerámico de grano basto en la cual se observa su similitud con el contorno del daño subsuperficial en el metal de la Fig. 1.31. Un ejemplo de la formación de microfisuras a partir de los defectos de deslizamiento y su coalescencia se puede observar en un detalle de la zona deformada en un material vitrocerámico micaceo (Fig. 1.34). El sistema defecto de deslizamiento-fisura “ala” ha sido modelado como se muestra en la Fig. 1.35. Este modelo ha sido utilizado para racionalizar la mecánica de formación del daño cuasiplástico de manera análoga al análisis que se hace con los metales pero utilizando como límite elástico la tensión cizallante intrínseca para iniciar el defecto de deslizamiento y un coeficiente de endurecimiento por deformación determinado por la densidad de defectos y su longitud [97].

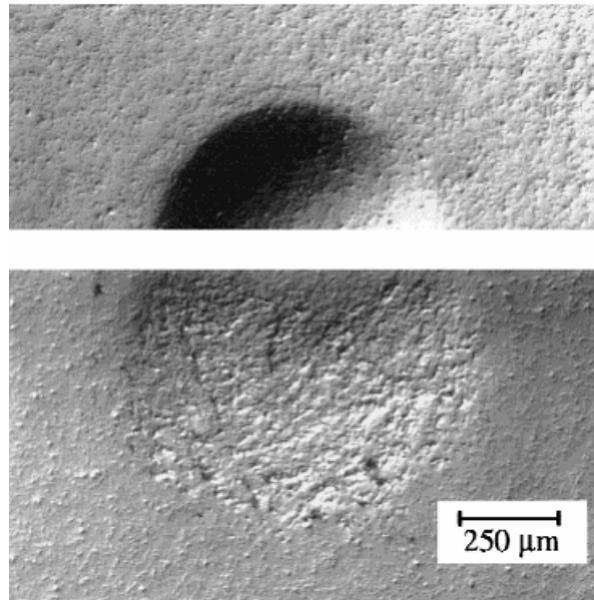


Figura 1.33. Vista superior y transversal del daño cuasi-plástico generado en una vitrocerámica maquinable debido al contacto con una esfera de WC-Co [118].

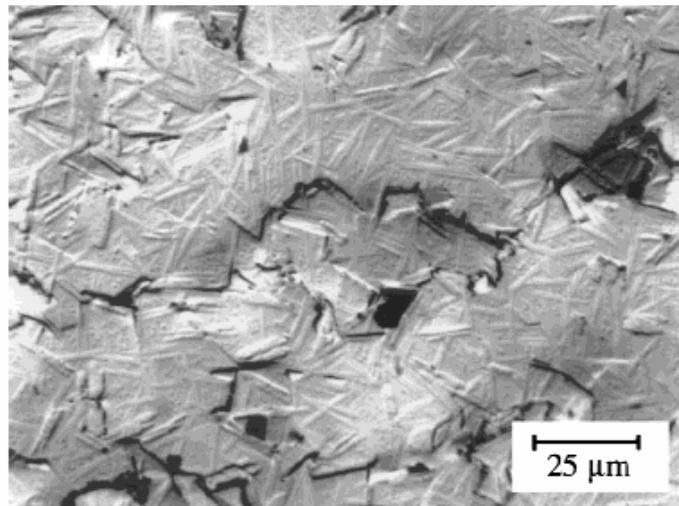


Figura 1.34. Detalle del daño subsuperficial en la Fig. 1. 33 donde se pueden observar las microfisuras y su coalescencia debido al campo de tensión de cizalladura [118].

1.8. Mecanismos de daño por contacto Hertziano en recubrimientos

En este apartado se hace una breve revisión de los mecanismos de daño en los sistemas monocapa y bicapa más ampliamente estudiados, como marco de referencia necesario

para el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo en el cual se estudian sistemas de estos tipos.

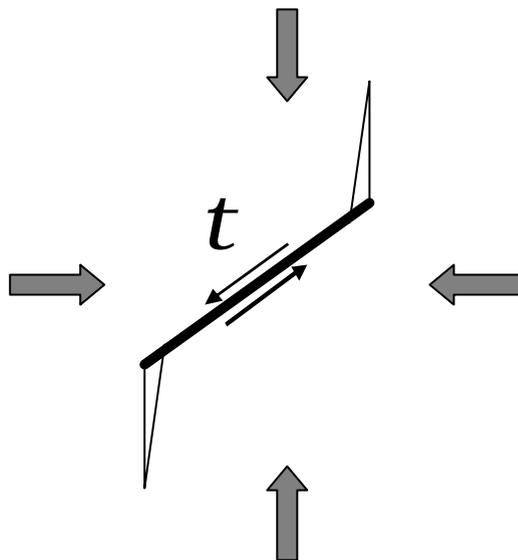


Figura 1.35. Modelo de un defecto por deslizamiento con las microfisuras (“alas”) asociadas [97].

1.8.1. Recubrimientos monocapa

Los recubrimientos monocapa sobre los que primero se estudió el comportamiento al contacto Hertziano han sido en la mayoría de los casos sistemas que han obedecido a la filosofía de diseño recubrimiento duro (protector) / substrato blando y tenaz (funcional). Un ejemplo es el recubrimiento de nitruro de silicio de microestructura homogénea sobre substratos del mismo material pero con dos grados diferentes de heterogeneidad microestructural [97]. En él se evidencia la importancia tanto del daño cuasiplástico en ambos materiales, como del desajuste elástico entre ellos. Sin embargo, durante los últimos cinco años, el sistema en el que más se ha estudiado el comportamiento al contacto Hertziano ha sido el de vidrio sobre policarbonato, como recubrimiento monocapa, bicapa e incluso tricapa, utilizado como sistema modelo de las estructuras utilizadas en las prótesis dentales [96, 119, 120]. Es así como se ha caracterizado la secuencia de daños que se presenta debido al contacto Hertziano monotónico al igual que las cargas críticas que los producen, a partir de la predicción del campo de tensiones que se induce en las zonas críticas del sistema. Los resultados obtenidos en este sistema

han permitido además proponer expresiones generales de predicción de daño que han mostrado ser válidas para un amplio espectro de sistemas del tipo recubrimiento frágil/substrato blando.

Los daños producidos en un recubrimiento monocapa debido al contacto Hertziano son muy sensibles a la relación radio de contacto/espesor (r_c/d) y a las propiedades elástico-plásticas tanto del recubrimiento como del substrato [96]. En la Fig. 1.36 se esquematizan los posibles daños que, *a priori*, se pueden presentar y que se clasifican en dos tipos:

- Modos frágiles:
 1. Fisuras cónicas (FC) de características similares a las que se presentan en los sólidos monolíticos.
 2. Fisuras radiales (FR) que se producen en el recubrimiento a partir de la intercara con el substrato.
 3. Fisuras circulares externas (FCi) que se presentan en zonas alejadas del área de contacto.

- Modos dúctiles:
 1. Daño cuasi-plástico debajo del área de contacto (YR) equivalente al que se produce en los monolíticos.
 2. Daño cuasi-plástico en el recubrimiento, sobre el eje de carga, en la zona adyacente a la intercara (YR_i).
 3. Deformación plástica (metales) ó daño cuasi-plástico (cerámicos) del substrato, en el eje de carga, en la zona adyacente a la intercara (YS).

A los posibles daños de tipo frágil se debe agregar la fisura anillo, que se produce de manera similar a la descrita anteriormente en el caso de los sólidos monolíticos y que es sensible a los defectos presentes en la superficie del recubrimiento.

Los modos de daño previamente expuestos se refieren al primer daño que se presenta durante un ensayo de contacto Hertziano monotónico. Sin embargo, como se verá más

adelante, algunos de estos daños se pueden presentar como daños secundarios, para incrementos de carga, mientras que otros pueden permanecer inhibidos. Además, estos son los daños característicos para la condición en la cual $r_c \leq d$.

A continuación se analizan los diferentes daños con sus mecanismos y se exponen las expresiones que se han desarrollado para predecir las cargas críticas con las cuales se producen.

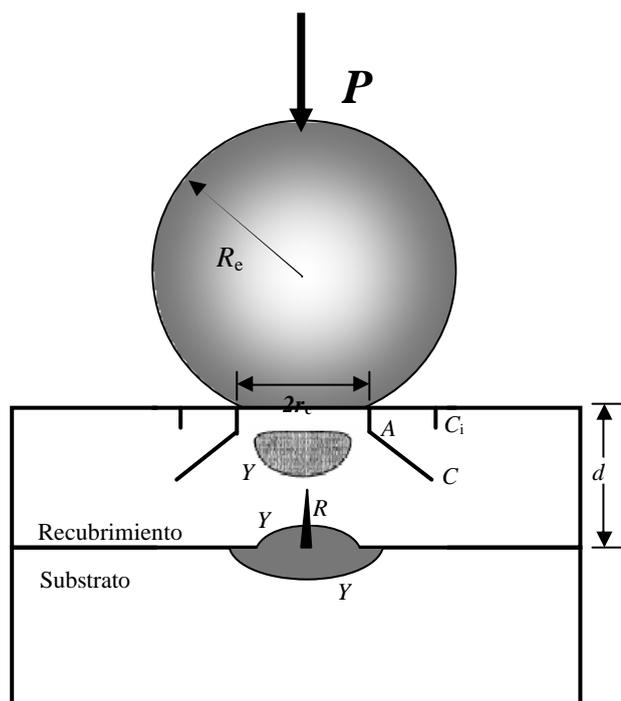


Figura 1.36. Modos de daño posibles durante el contacto Hertziano monotónico en un recubrimiento monocapa: fisura tipo anillo (A), fisura cónica (C), fisura circular (C_i), fisura radial (R), daños plásticos ó cuasi-plásticos (Y) (Adaptado de [96]).

1.8.1.1. Modos frágiles

Los daños de tipo frágil que se describen a continuación, son los que se presentan típicamente en recubrimientos de vidrio sobre policarbonato para valores pequeños e intermedios de la relación r_c/d . Las fisuras cónicas secundarias y las fisuras circulares externas (FC_i) no se tienen en cuenta en el siguiente análisis ya que se consideran que se presentan para cargas excepcionalmente altas, para las cuales ya se han presentado

otros daños de gran magnitud, por lo que no son relevantes ni para las propiedades intrínsecas ni para la aplicación del recubrimiento.

- Fisuras anillo y cono (*FA* y *FC*):

Como en el caso de los sólidos monolíticos, la fisura anillo se debe a la máxima tensión de tracción radial que actúa en la superficie del recubrimiento, cerca del círculo de contacto. La fisura tipo cono aparece para una carga ligeramente mayor para la cual la fisura anillo se vuelve inestable y, después de crecer un poco hacia el interior verticalmente, continua creciendo pero en forma de cono. A pesar de que la presencia del substrato blando altera el campo de tensiones de contacto, esto no afecta apreciablemente la morfología de la fisura cónica en el recubrimiento de vidrio (Fig. 1.37). Los resultados han demostrado que esta fisura predomina con respecto a la radial desde la intercara, cuando la población de defectos es mayor en la superficie del recubrimiento [121].

El predominio de las fisuras anillo y cono, como primer daño durante el contacto Hertziano monotónico, es característico tanto de los sólidos monolíticos muy frágiles como de los recubrimientos gruesos de estos materiales (valores de d típicamente mayores a $50\ \mu\text{m}$) ó en los que, sin ser tan gruesos, el substrato es considerablemente más rígido. La mayor presencia de defectos en la intercara puede inducir primero la fisura radial, aunque para ello la rigidez del substrato debe ser mucho menor a la del recubrimiento, tal que la flexión inducida sea suficientemente grande, como se verá más adelante.

La expresión que determina la carga crítica para la aparición de la fisura cónica en estos recubrimientos resulta directamente a partir de la demostración de la ley de Auerbach hecha por Frank y Lawn, la cual fue ya discutida en detalle en el apartado 1.7. La influencia de la diferencia en las constantes elásticas del substrato, con respecto a las del recubrimiento, en esta expresión, es despreciable en el caso de recubrimientos frágiles gruesos [122].

En lo que respecta a la predicción de una carga crítica para la formación de la fisura anillo, Warren y col. [123] desarrollaron una expresión para determinar la tenacidad de fractura a partir de la carga mínima para generar el anillo, aplicando la técnica de distribución de dislocaciones la cual permite la evaluación del gradiente de tensión de tracción en el cual se forma el anillo a partir de un defecto pre-existente. La expresión de Warren, utilizada para predecir la carga mínima que producirá la fisura anillo, P_{ca} , tiene la forma:

$$P_{ca} = C_W \left[\frac{(K_{Ic}^0)^2}{E^*} \right] R_e \quad (1.28)$$

la cual es equivalente a la ec. (1.24) para predecir la carga crítica para la fisura cónica. En este caso C_W es también una constante adimensional dependiente de la relación de Poisson, $C_W = C_W(\nu)$. Esta constante ha sido tabulada para diferentes sistemas indentador/material indentado [124].

- Fisuras radiales (*FR*):

La formación de estas fisuras como primer daño, generadas en el recubrimiento a partir de algún defecto pre-existente en la intercara, sobre el eje de carga, se asocia generalmente a sistemas de recubrimientos frágiles sobre sustratos poco rígidos [122]. Sin embargo, se ha reportado su formación como daño secundario en recubrimientos frágiles con sustratos rígidos (metales) susceptibles a la deformación plástica por la tensión de cizalladura máxima [125]. Estas fisuras también han sido observadas en vidrio monolítico sometido a cargas bastante superiores a las necesarias para la formación del anillo-cono e incluso superando valores para la aparición de anillos y conos secundarios [126]. Esta aparición tardía se debe a la transición en el patrón de daño que presenta el vidrio pasando del daño debido a un indentador romo (*blunt*) al que produce un indentador puntiagudo (*sharp*).

En el caso del sistema vidrio/policarbonato en cuestión, estas fisuras se deben a las tensiones de flexión que se inducen en la parte inferior del recubrimiento en contacto

con el sustrato. Concretamente es la tensión principal s_2 , normal a la superficie de la fisura, la responsable de su iniciación y propagación. Los contornos de esta tensión obtenidos por simulación con FEM muestran como el valor máximo se presenta justo en el eje de carga, sobre la intercara, superando el valor de la misma tensión en el sólido monolítico y, por tanto, dando origen a la fisura radial [96]. Como cabría esperar, tanto la reducción en el espesor del recubrimiento como la posible deformación plástica previa del sustrato, incrementan la tensión s_2 promoviendo la más rápida formación de la fisura radial. En la Fig. 1.38 se presenta la forma típica de la iniciación y desarrollo de la fisura radial en el sistema vidrio/polycarbonato. En este caso la formación de la fisura se ve favorecida no solo por la menor rigidez del sustrato sino también por la mayor población de defectos en la intercara con respecto a los defectos presentes en la superficie del recubrimiento.

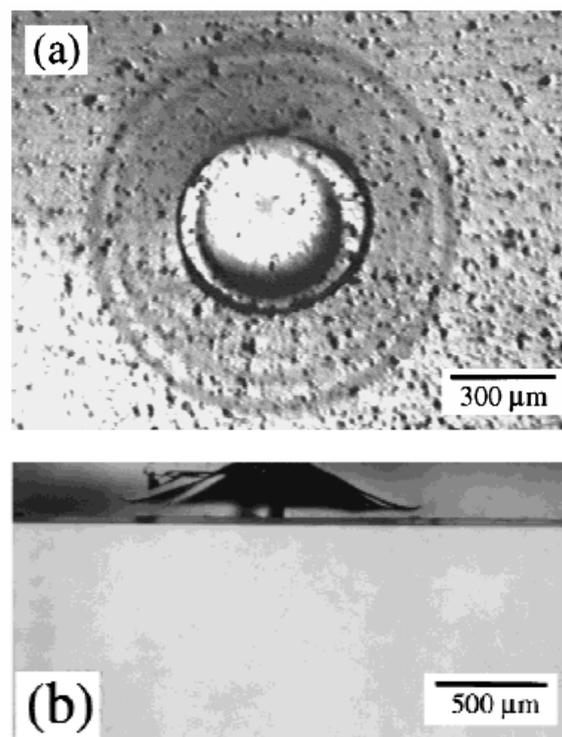


Figura 1.37. Vista superior (a) y transversal (b) de la fisura cónica formada durante el contacto Hertziano monotónico de un recubrimiento de vidrio erosionado en la superficie sobre sustrato de polycarbonato [121].

A partir de la teoría de flexión axisimétrica de láminas [127], que establece una relación simple para la máxima tensión de tracción en la superficie inferior del recubrimiento de $\mathbf{s} \propto P/d^2$, Chai y col. [121] desarrollaron una expresión que predice el valor de la carga crítica para el inicio de la fisura radial, P_{cr} :

$$P_{cr} = \frac{B\sigma_f^R d^2}{\log\left(D \frac{E_R}{E_S}\right)}, \quad 1 < \frac{E_R}{E_S} < 100 \quad (1.29)$$

donde σ_f^R es la resistencia a fractura del recubrimiento, E_R y E_S son los módulos de elasticidad del recubrimiento y del sustrato, respectivamente. B y D son coeficientes adimensionales pueden ser calibrados experimentalmente.

1.8.1.2. Modos dúctiles

Cuando la naturaleza del recubrimiento o del sustrato permite la aparición de una deformación permanente de tipo dúctil, plástica en los metales y cuasi-plástica en los cerámicos con curva R, se inhibe la aparición de daños de tipo frágil, como primer daño. Que estos daños de tipo dúctil se presenten primero en el recubrimiento o en el sustrato, cuando los dos son susceptibles al mismo, depende básicamente de la relación entre el radio de contacto y el espesor del recubrimiento, r_c/d .

- Daño cuasi-plástico en el recubrimiento, debajo de la zona de contacto (YR)

Como en el caso de los cerámicos monolíticos, en los recubrimientos este daño se presenta debajo de la zona de contacto muy cerca de la superficie, siendo típico en los recubrimientos gruesos (Fig. 1.39). Los contornos de la tensión de von Mises, obtenidos por simulación FEM, muestran la coincidencia de la región deformada con la concentración de elevadas tensiones de cizalladura, demostrando, como en el caso de los monolíticos, que estas tensiones son las responsables del daño.

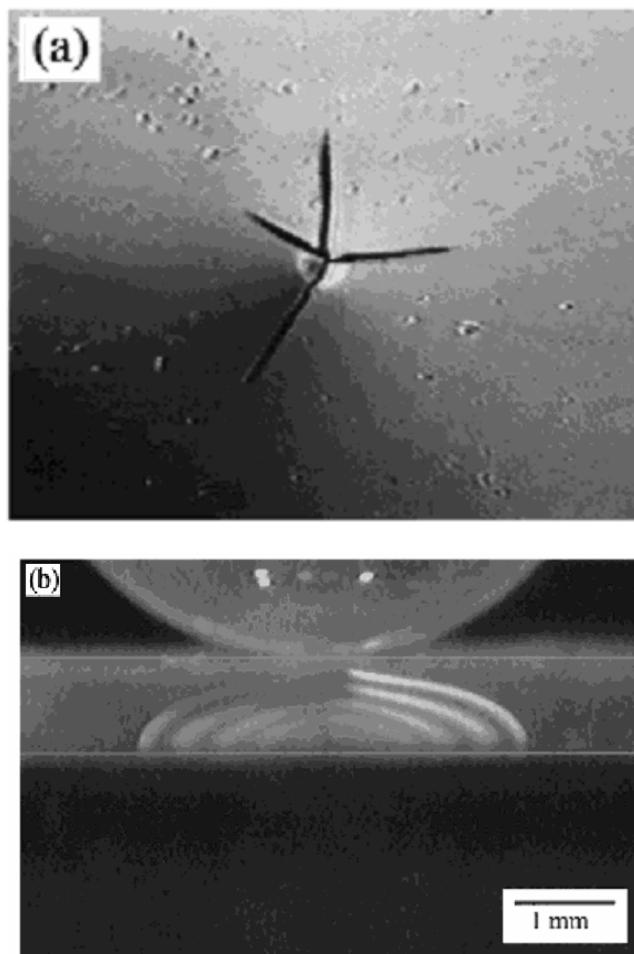


Figura 1.38. Fisura radial formada en un recubrimiento de vidrio (superficie inferior erosionada) sobre policarbonato durante el contacto Hertziano monotónico: Vista inferior (a) y lateral (b), ambas *in situ* [121].

La carga crítica para el inicio de la cuasi-plasticidad en estos recubrimientos (P_{YR}) obedece a la misma expresión matemática que se obtendría para metales y cerámicos monolíticos, a partir de la combinación de las ecs. (1.14) y (1.26) [122]:

$$P_{YR} = QH \left(\frac{H}{E^*} \right)^2 R_e^2 \quad (1.30)$$

donde Q es un coeficiente adimensional que ha sido determinado por ajuste a los datos de algunos cerámicos ($Q = 0.85$ [122]) y H es la dureza del material. En esta expresión se desprecia el efecto del substrato, teniendo en cuenta que este daño se presenta

típicamente en recubrimientos gruesos. Cabe destacar que la ec. (1.30) resulta del reemplazo del límite elástico uniaxial, Y , por la dureza utilizando la relación simple propuesta por Tabor [110], $H = C_c Y$, donde C_c es el “factor de constreñimiento” que en metales es aproximadamente 3. Esta es una aproximación general demostrada por Jhonson [95] para sólidos elasto-plásticos ideales.

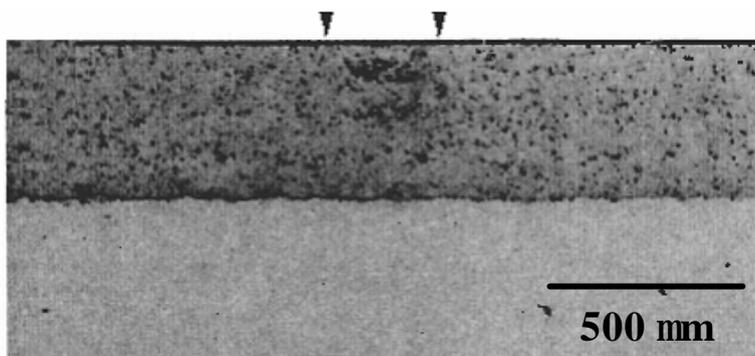


Figura 1.39. Daño cuasi-plástico en un recubrimiento de $Al_2O_3-TiO_2$ ($d = 450 \mu m$) sobre acero durante el contacto Hertziano monotónico [128].

- Deformación plástica (metales) ó daño cuasi-plástico (cerámicos) del sustrato (Y_S):

Cuando el espesor del recubrimiento es muy delgado, las tensiones de cizalladura en la superficie del sustrato son suficientes para iniciar la plasticidad o cuasi-plasticidad (Fig. 1.40). Con el incremento en la carga, la zona deformada crece en forma aproximadamente semi-elíptica coincidiendo con el contorno de la tensión de von Mises en el sustrato [96].

Para la predicción de la carga crítica para este daño, Zhao y col. [125] han propuesto la siguiente expresión empírica:

$$P_{YS} = Y_S d^2 \left(A_{ys} + B_{ys} \frac{E_R}{E_S} \right) \quad (1.31)$$

donde Y_S es el límite elástico del sustrato y A_{ys} , B_{ys} son constantes adimensionales.

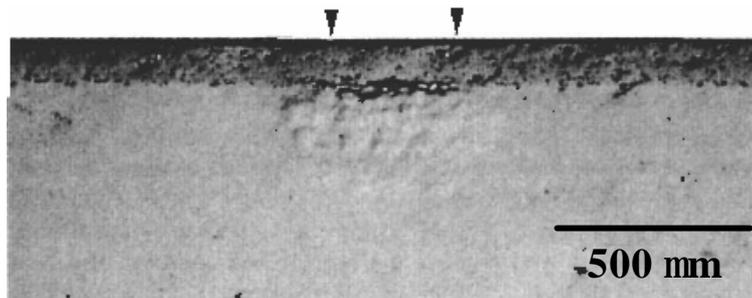


Figura 1.40. Deformación plástica del substrato de acero recubierto con $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($d = 125 \mu\text{m}$) durante el contacto Hertziano monotónico [128].

A partir del análisis de las tensiones generadas en un recubrimiento monocapa debido al contacto Hertziano mediante simulación por FEM, Miranda y col. [96] desarrollaron expresiones semianalíticas para las cargas críticas, tanto para los dos últimos daños dúctiles previamente descritos (YS y YR_i), como para la fisura radial (YR_i). Las tensiones interfaciales fueron obtenidas utilizando un modelo de contacto sin fricción entre una semiesfera de carburo de tungsteno de radio $R_c = 3.18 \text{ mm}$ y una superficie plana de un material que se deforma plásticamente según el criterio de von Mises y que presenta un endurecimiento por deformación lineal. El análisis se limita a la condición de valores pequeños de la relación r_c/d asumiendo comportamiento elástico del sistema con valores fijos de los coeficientes de Poisson del recubrimiento y del substrato, $\nu_R = 0.22$ y $\nu_S = 0.30$, respectivamente. Los resultados muestran que es posible expresar las tensiones principales interfaciales, tanto en el recubrimiento como en el substrato, \mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_3 y \mathbf{s}_{13} ($\mathbf{s}_1 = \mathbf{s}_2$ en el eje de carga) en la forma general:

$$\sigma = \frac{P}{d^2} \bar{\sigma} \left(\frac{E_R}{E_S} \right) \quad (1.32)$$

donde $\bar{\sigma}(E_R/E_S)$ es una función adimensional y que puede considerarse como una tensión normalizada $\bar{\sigma} = \sigma/(P/d^2)$. Por tanto, una vez estas funciones adimensionales se determinan, para cada tensión principal en la intercara, se deducen las cargas críticas para el inicio del primer daño interfacial, imponiendo un criterio de tensión crítica para

cada daño en la ec. (1.32). Así, las cargas críticas para los posibles daños interfaciales quedan definidas de la manera siguiente:

- Fisuras radiales (*FR*): la expresión para P_{cr} es exactamente igual a la ec. (1.29) con la única diferencia en los valores de los coeficientes.
- Deformación plástica (metales) ó daño cuasi-plástico (cerámicos) del sustrato (*YS*): nuevamente, la expresión obtenida es igual a la ec. (1.31) para P_{ys} con valores de los coeficientes $A_{ys} = 1.74$ y $B_{ys} = 0.31$.
- Daño cuasi-plástico en el recubrimiento, en la zona adyacente a la intercara (YR_i): en este caso si se aporta una nueva expresión para la carga crítica de inicio de este posible daño no reportado experimentalmente. Dicha expresión vienen dada por:

$$P_{YRi} = \begin{cases} \frac{LY_R d^2}{\log\left(M \frac{E_R}{E_S}\right)}, & \frac{E_R}{E_S} > 1 \\ \frac{LY_R d^2}{\log M}, & \frac{E_R}{E_S} < 1 \end{cases} \quad (1.33)$$

donde Y_R es el límite elástico del recubrimiento y las constantes adimensionales tienen los valores $L = 2.08$ y $M = 11.0$.

Es necesario recalcar que en el análisis para la obtención tanto de la ec. (1.33) como de las equivalentes a las ecs. (1.29) y (1.31) se ha considerado que el radio de contacto es despreciable con respecto al espesor del recubrimiento, $r_c \ll d$. A esto se debe sumar la restricción de las expresiones, tanto para el nivel de desajuste elástico entre el recubrimiento y el sustrato (E_R/E_S), como a los valores de coeficientes de Poisson para los cuales se hicieron las simulaciones por FEM: $\nu_R = 0.22$ y $\nu_S = 0.30$.

A pesar de las limitaciones antes descritas, la consecuencia más importante que se abre a partir de las expresiones obtenidas para predecir las cargas críticas que producen estos daños interfaciales, es la posibilidad de elaborar mapas que predigan cual de estos daños se presentará primero. Por tanto, para determinar si el primer daño en la intercara será

de tipo frágil o de tipo dúctil, basta con manipular apropiadamente las ecs. (1.29), (1.31) y (1.33) obteniendo las siguientes expresiones independientes del espesor d :

$$\frac{P_{YRi}}{P_{cr}} = \frac{Y_R}{\sigma_f^R} \frac{\overline{\sigma_1^R}}{\overline{\sigma_{13}^R}} \quad (1.34)$$

$$\frac{P_{YS}}{P_{cr}} = \frac{Y_S}{\sigma_f^R} \frac{\overline{\sigma_1^R}}{\overline{\sigma_{13}^S}}$$

donde esta vez las cargas críticas se representan en función de las tensiones principales interfaciales normalizadas (ver ec. 1.32). De la misma manera se puede proceder para predecir donde se presentará primero la plasticidad, en el recubrimiento o en el sustrato, cuando ambos son susceptibles de sufrirla. En este caso la expresión que se obtiene de dividir las ecs. (1.33) y (1.31) es:

$$\frac{P_{YRi}}{P_{YS}} = \frac{Y_R}{Y_S} \frac{\overline{\sigma_{13}^R}}{\overline{\sigma_{13}^S}} \quad (1.35)$$

A partir de las ecs. (1.34) y (1.35) es posible elaborar gráficos que permiten predecir el primer daño interfacial, de los tres hasta ahora considerados, conociendo el desajuste elástico entre el recubrimiento y el sustrato, E_R/E_S , y las tensiones críticas σ_f^R , Y_R y Y_S . Así, para la competencia entre el daño frágil y dúctil en la intercara se imponen las condiciones $P_{YRi} = P_{Rc}$ y $P_{YS} = P_{Rc}$ en las ecs. (1.34) obteniéndose:

$$\frac{Y_R}{\sigma_f^R} = \frac{\overline{\sigma_{13}^R}}{\overline{\sigma_1^R}} = F\left(\frac{E_R}{E_S}\right) \quad (1.36)$$

$$\frac{Y_S}{\sigma_f^R} = \frac{\overline{\sigma_{13}^S}}{\overline{\sigma_1^R}} = F^*\left(\frac{E_R}{E_S}\right)$$

La frontera que resulta de graficar estas expresiones determina la separación entre las condiciones para cuales predomina la fisura radial con respecto al daño de tipo dúctil, en el recubrimiento (Fig. 1.41a) ó en el sustrato (Fig. 1.41b). En estas figuras se han incluido además algunos sistemas monocapa reales, a partir de sus propiedades,

observándose una muy buena coherencia con los primeros daños observados experimentalmente en ellos. Los sistemas representados en rojo se consideran frágiles ya que están en la región de predominio de las fisuras radiales en ambas figuras.

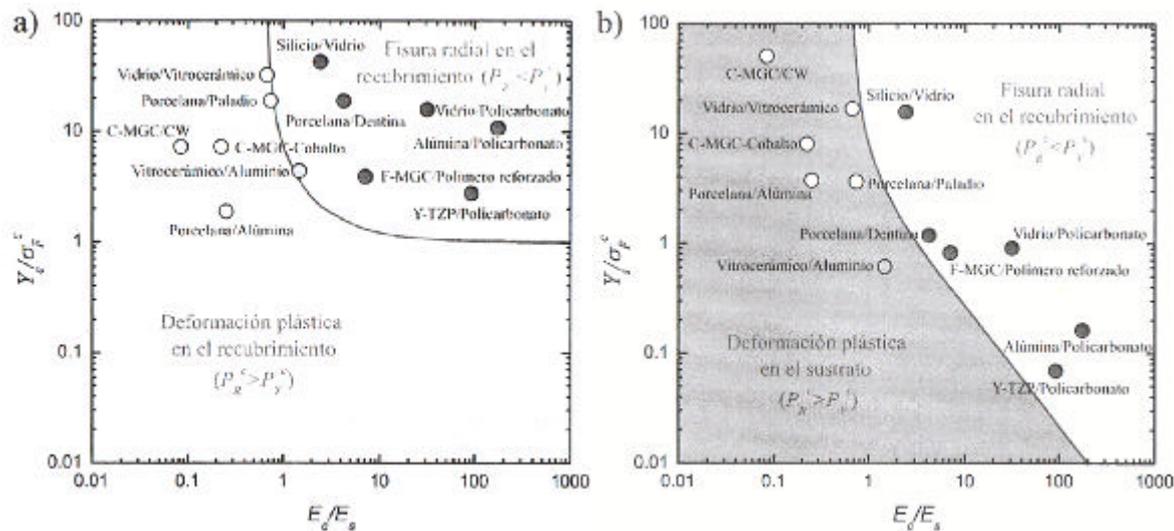


Figura 1.41. Mapas de predicción del primer modo de daño interfacial: a) Fisuras radiales frente a la deformación plástica en el recubrimiento; b) Fisuras radiales frente a la deformación plástica del sustrato. Diagramas calculados para $n_R = 0.22$ y $n_S = 0.3$ [96].

De otro lado, para determinar que daño de tipo dúctil predominará en los sistemas representados por puntos blancos, que en ambas figuras están por fuera de la región de predominio de la fisura radial, es necesario entonces imponer la condición $P_{YRi} = P_{YS}$ en la ec. (1.35) obteniendo:

$$\frac{Y_S}{Y_R} = \frac{\overline{\sigma_{13}^S}}{\overline{\sigma_{13}^R}} = F^{**} \left(\frac{E_R}{E_S} \right) \tag{1.37}$$

En la Fig. 1.42 se gráfica esta expresión que determina la frontera entre las condiciones bajo las cuales se deformará primero el sustrato de las que permiten primero la deformación plástica o cuasi-plástica del recubrimiento. La comparación de esta figura con la Fig. 1.41a muestra como el daño dúctil en el recubrimiento se ve favorecido con

el incremento en la relación E_R/E_S debido al aumento en las tensiones de flexión inducidas en la intercara.

1.8.2. Recubrimientos bicapa

Siguiendo un esquema similar al utilizado en el apartado precedente, se analiza a continuación la respuesta característica de los recubrimientos bicapa al contacto Hertziano, haciendo inicialmente una descripción de los modos de daño y sus mecanismos, para luego presentar las expresiones que predicen las cargas críticas que los producen, desarrolladas a partir del estado tensional que se induce por el contacto y que se calcula por simulación por FEM. Como en el caso del recubrimiento monocapa, el sistema de doble capa frágil, vidrio/zafiro, sobre substrato blando de policarbonato ha sido el más investigado hasta ahora [90, 96, 120] y será, por tanto, el que se utilizará como referencia principal para la revisión que se expone.

Teniendo en cuenta su localización, los posibles modos de daño, frágiles y dúctiles, que se generan en un sistema recubrimiento bicapa, debido al contacto Hertziano (Fig. 1.43), se clasifican en [96, 120]:

- Modos superficiales:
Están básicamente concentrados en la superficie de la capa externa (c_e) y comprenden las fisuras anillo, cono y circulares (daños frágiles) y el daño cuasi-plástico justo debajo de la zona de contacto (daño dúctil).
- Modos interfaciales I_e :
Concentrados en las proximidades a la intercara entre la capa externa y la interna (c_e / c_i) y representados por la fisura radial en la capa externa (daño frágil) y los daños dúctiles, adyacentes a la intercara, en cada capa.
- Modos interfaciales I_i :
Se localizan en la intercara más interna, entre la capa interior y el substrato (c_i / S), e incluye la fisura radial en la parte inferior de la capa interna (daño frágil) y los daños dúctiles adyacentes en ambos lados de la intercara.

Aunque esta clasificación de los posibles daños por su localización puede considerarse más intuitiva, es más relevante mecánicamente el análisis en términos de su carácter frágil ó dúctil, siendo este, entonces, el criterio que se utiliza a continuación.

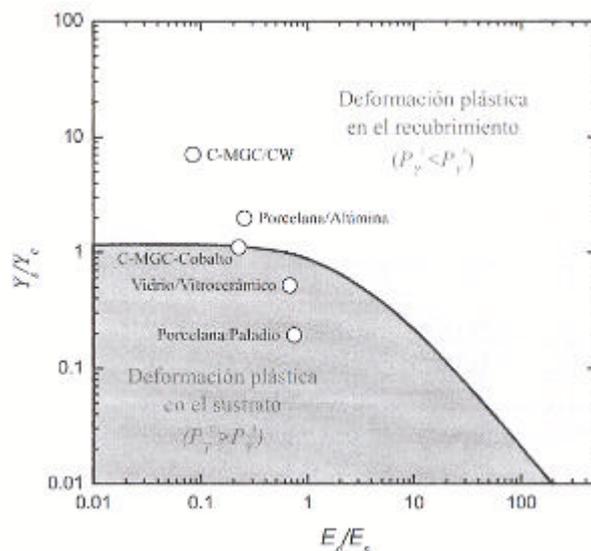


Figura 1.42. Mapas de predicción del primer modo de daño interfacial: deformación plástica en el recubrimiento frente a la deformación plástica en el sustrato. Diagramas calculados para $n_R = 0.22$ y $n_S = 0.3$ [96].

1.8.2.1. Modos frágiles

Los daños frágiles superficiales, fisuras anillo, cono y circulares, que se presentan en estos sistemas bicapa, tienen las mismas características morfológicas y obedecen básicamente a los mismos mecanismos que ya han sido ampliamente discutidos en apartados previos para los casos de sólidos monolíticos y recubrimientos monocapa. De igual manera, las expresiones que predicen las cargas críticas para las fisuras anillo y cono, ecs. (1.28) y (1.24), son esencialmente las mismas y cualquier alteración dependerá de la influencia de las diferencias en las propiedades elásticas de cada capa que a su vez es muy sensible a la relación r_c/d y a los defectos presentes en cada superficie del sistema. La sensibilidad del daño frágil predominante con este último factor puede ser observada claramente en la Fig. 1.44. En ella se presenta el primer daño observado in situ en el sistema vidrio/zafiro/policarbonato (1 mm/ 0.5 mm / 12 mm) durante el contacto con una esfera de radio $R_e = 3.18$ mm sobre muestras en las que se

ha practicado erosión diferenciada de cada superficie: superficie superior del vidrio, superficie inferior del vidrio y superficie inferior del zafiro. Es evidente que la superficie erosionada determina la aparición del primer daño frágil.

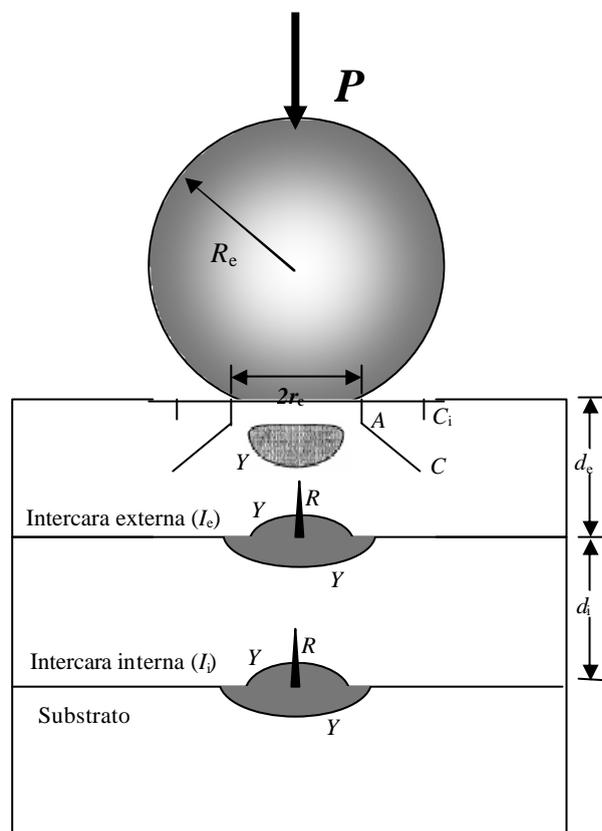


Figura 1.43. Modos de daño posibles durante el contacto Hertziano monotónico en un recubrimiento bicapa: fisura tipo anillo (A), fisura cónica (C), fisura circular (C_i), fisura radial (R), daños plásticos ó cuasi-plásticos (Y) (Adaptado de [96]).

Como en el caso de los recubrimientos monocapa, las fisuras radiales que aparecen en las intercaras del sistema bicapa se caracterizan por su propagación radial hacia la superficie superior quedando confinadas para valores de carga intermedios. Su aparición también se debe a la máxima tensión de flexión biaxial (s_2) que se induce en cada intercara lo cual ha sido corroborado por simulación por FEM a través del mismo protocolo seguido en el caso del recubrimiento monocapa [96, 120].

1.8.2.2. Modos dúctiles

Los cinco daños de tipo dúctil que aparecen en la Fig. 1.43 y que han sido comentados en la clasificación previa, no obedecen realmente a una observación experimental de los mismos. Debido a la complejidad que implica su observación, estos daños han sido propuestos a partir de la simulación de un sistema dúctil cuyas propiedades elásticas son idénticas a las del sistema zafiro/vidrio/policarbonato [96]. Para ello se han comparado los contornos de las tensiones de von Mises (S_{13}) con el límite elástico de cada capa, destacándose la aparición de cinco máximos locales, todos ellos situados sobre el eje de carga, asociados con los cinco daños dúctiles esperados así:

1. En la capa externa debajo de la zona de contacto, de manera similar a lo observado en monolíticos y recubrimientos monocapa.
2. En la superficie inferior de la capa externa por la flexión de esta capa sobre las subyacentes, similar a lo que sucede en la parte inferior del monocapa.
3. En la superficie superior de la capa interna, debido a la presión que ejerce la capa externa en esa zona.
4. En la superficie inferior de la capa interna por la flexión en esa zona sobre el sustrato.
5. En la superficie superior del sustrato a consecuencia de la presión que ejercen las capas que soporta.

El predominio de alguno de estos daños dependerá de la intensidad relativa de cada uno de estos máximos de tensión, que a su vez depende de la relación r/d y del desajuste elástico entre capas, y de los valores de límite elástico de los materiales involucrados.

- *Cargas críticas para los daños en el recubrimiento bicapa*

Teniendo en cuenta que las cargas críticas para los daños frágiles (anillo y cono) y para el daño dúctil (plástico ó cuasi-plástico) en la capa externa del recubrimiento bicapa, obedecen a las mismas expresiones descritas antes tanto para el caso monolítico como para el monocapa, el análisis se concentra entonces en la determinación de las expresiones para los daños en las dos intercaras. Para ello, se ha seguido la misma metodología utilizada en el sistema monocapa, para el cálculo de las tensiones

interfaciales y, a partir de estas, de las cargas críticas para los daños en esa región, mediante un análisis semiempírico basado en la simulación por FEM [96, 120].

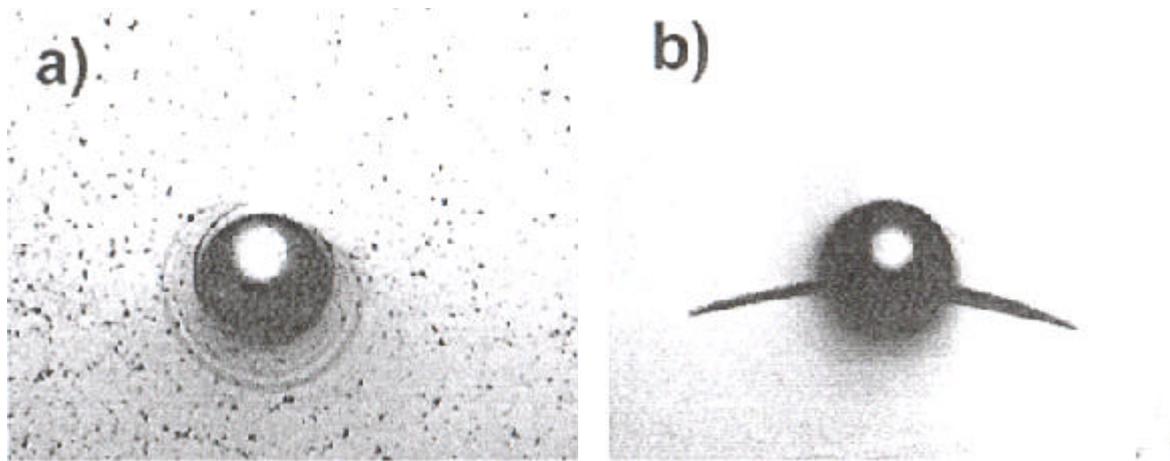


Figura 1.44. Modos de daño en un sistema bicapa vidrio/zafiro/policarbonato durante el contacto Hertziano monotónico: a) Predominio de la fisura cónica debido a la superficie exterior del vidrio erosionada; b) Predominio de la fisura radial ya que la superficie inferior del vidrio esta erosionada [96].

Aprovechando la analogía de daños entre el sistema monocapa y bicapa, con la única diferencia de que la capa interna es también sensible al daño, se han analizado los modos de daño considerando el recubrimiento bicapa como un *monocapa efectivo* en el que la capa interna forma parte del recubrimiento o del sustrato, dependiendo de la localización del daño. De esta manera se hace una extensión al recubrimiento bicapa, de las relaciones derivadas para el recubrimiento monocapa.

A partir del conocimiento de las expresiones semi-analíticas para las tensiones interfaciales normalizadas en la intercara interna (I_i), se pueden establecer las relaciones de predicción de cargas críticas para los daños en esta intercara. Para ello, se impone la condición de tensión crítica en una ecuación equivalente a la ec. (1.32), suponiendo que el daño se inicia cuando la tensión correspondiente alcanza un valor crítico, S_{crit} , obteniendo una expresión general para la predicción del daño de la forma:

$$P_{crit} = \frac{\sigma_{crit}(d_e + d_i)^2}{\bar{\sigma}\left(\frac{E_R^*}{E_S}\right)} \quad (1.38)$$

donde el modulo efectivo del recubrimiento compuesto, E_R^* , puede ser calculado a partir de la siguiente expresión semianalítica [96, 120]:

$$\frac{E_R^*}{E_{int}} = \frac{1 + \varepsilon^2 \eta^2 + \varepsilon \eta (5.66 + 2.18 \eta)}{1 + 1.97 \eta + \varepsilon \eta (3.69 + 2.18 \eta + \eta^2)} \quad (1.39)$$

donde $\mathbf{e} = E_e / E_{int}$ y $\mathbf{h} = d_e / d_i$.

Conociendo el módulo efectivo, las tensiones interfaciales normalizadas en la ec. (1.38) se obtienen utilizando las soluciones obtenidas para el recubrimiento monocapa, pero esta vez en función del módulo efectivo E_R^* de la ec. (1.39), teniendo en cuenta que se demostró la validez de la analogía entre ambos sistemas [96, 120].

La tensión crítica en la ec. (1.38) es la resistencia a fractura de la capa interna, \mathbf{s}_f^i , ó el límite elástico de la misma, Y_i , si se trata del daño en esta capa. Si se trata del daño en el sustrato, la tensión crítica es el límite elástico de este, Y_s . De esta manera se llega a las siguientes expresiones para los posibles daños en la intercara c_i / S :

- Fisura radial en la capa interna (FRi):

$$P_{cr}^i = \frac{\sigma_f^i (d_e + d_i)^2}{\bar{\sigma}_i\left(\frac{E_R^*}{E_S}\right)} \quad (1.40)$$

- Daño dúctil en la parte inferior de la capa interna (\bar{Y}_i):

$$P_{Y_i}^{\downarrow} = \frac{Y_i (d_e + d_i)^2}{\overline{\sigma}_{13}^{\downarrow} \left(\frac{E_R^*}{E_S} \right)} \quad (1.41)$$

- Daño dúctil en el sustrato (Y_S):

$$P_{Y_S} = \frac{Y_S (d_e + d_i)^2}{\overline{\sigma}_{13}^{\downarrow} \left(\frac{E_R^*}{E_S} \right)} \quad (1.42)$$

Las soluciones para las tensiones normalizadas se encuentran en la literatura [96, 120].

La validez de las ecs. (1.40) a la (1.42) por comparación con resultados de simulación por FEM es razonablemente aceptable, especialmente en la predicción de las fisuras radiales. Con respecto a la comparación con resultados experimentales, se han utilizado también estas fisuras para la validación, teniendo en cuenta la dificultad para la determinación del inicio de daños dúctiles. Por tanto, considerando que la tensión interfacial normalizada que actúa en la capa interna del bicapa en la ec. (1.40) tiene la misma expresión que para el monocapa:

$$\overline{\sigma}_1^i \left(\frac{E_R^*}{E_S} \right) = \frac{1}{B_i} \log \left(C_i \frac{E_R^*}{E_S} \right), \quad 1 < \frac{E_R^*}{E_S} < 100 \quad (1.43)$$

y combinando esta ecuación con la ec. (1.40) se obtiene:

$$P_{cr}^i = B_i \overline{\sigma}_f^i (d_e + d_i)^2 \frac{E_R^*}{E_{int}} \log \left(C_i \frac{E_R^*}{E_S} \right), \quad 1 < \frac{E_R^*}{E_S} < 100 \quad (1.44)$$

donde E_R^* esta dado por la ec. (1.39). El ajuste de los resultados experimentales en sistemas cerámico/vidrio/polycarbonato con respecto a la predicción de la ec. (1.44) ha mostrado ser bastante aceptable [96, 120].

