

Capítulo 5

Resultados y Discusión III. Recubrimiento bicapa bioactivo: Contacto monotónico, estático y cíclico

El trabajo realizado en esta Tesis Doctoral finaliza con el estudio del sistema bicapa que ha sido especialmente diseñado para ser utilizado definitivamente a nivel clínico. Este sistema está compuesto por una capa externa bioactiva y una capa interna no bioactiva sobre la cual se ha centrado el trabajo en los capítulos anteriores. Este capítulo se inicia con la descripción de las características microestructurales del recubrimiento bicapa y de su comportamiento frente al contacto Hertziano monotónico. Posteriormente se estudia su respuesta al contacto Hertziano estático y cíclico en aire para finalmente caracterizar su comportamiento bajo estos mismos tipos de carga en fluido fisiológico simulado (SBF).

5.1. Caracterización microestructural y de la respuesta al contacto Hertziano monotónico del recubrimiento bicapa bioactivo

El comportamiento *in vitro* e *in vivo* del recubrimiento bicapa, con capa externa bioactiva de vidrio con partículas de HA sintética, ha sido caracterizado en trabajos anteriores en los cuales se ha mostrado su potencial para ser aplicado definitivamente sobre implantes y prótesis de Ti6Al4V. En lo referente al comportamiento *in vitro*, los ensayos de inmersión en fluido fisiológico simulado (SBF) han mostrado la capacidad que tiene esta capa de precipitar HCA homogénea en poco tiempo [72]. Por otro lado, los primeros estudios *in vivo* realizados utilizando un implante recubierto en un defecto de tibia de porcino sugieren una más rápida formación de hueso maduro alrededor del implante, debido a una reducción de micromovimientos entre el implante y el hueso [73]. Los prometedores resultados que ha mostrado este sistema en los ámbitos antes mencionados se complementan en este trabajo con la investigación de su comportamiento mecánico.

En los apartados anteriores, se ha caracterizado la respuesta de la capa interna (6P64C) de este recubrimiento bicapa al contacto Hertziano monotónico, estático y cíclico. El propósito de este apartado es utilizar la misma metodología para el estudio del comportamiento mecánico del recubrimiento bicapa. Con este estudio, además de conocer la respuesta intrínseca del sistema al contacto, se puede comprobar la eficacia del concepto de material gradiente, por comparación con las propiedades determinadas con la misma metodología en el recubrimiento monocapa (capa interna).

Las capas se han depositado mayoritariamente por sedimentación, aunque en algunos casos se utilizó la técnica de inmersión en suspensión de partículas con el fin de comparar con muestras recubiertas en toda la superficie. La capa interna de este sistema esta compuesta por el recubrimiento monocapa 6P64C (alto contenido de SiO₂) y la capa externa consiste en una matriz de vidrio de bajo contenido de SiO₂ (6P53B) con partículas dispersas de HA sintética que promueven la precipitación de HCA en presencia del fluido fisiológico. Esta capa externa se denota en el resto del trabajo como 6P53B+5HA.

En esta sección se describen en primer lugar las principales características microestructurales del recubrimiento bicapa. Posteriormente se presentan los daños debidos al contacto Hertziano monotónico con diferentes radios de esfera y los mecanismos asociados a dichos daños.

5.1.1. Caracterización microestructural del recubrimiento bicapa bioactivo

El primer aspecto microestructural a destacar en el recubrimiento bicapa es su espesor global de aproximadamente 125 μm , tal como se puede apreciar en la Fig. 5.1. La vista superior del recubrimiento 6P53B+5HA (Fig. 5.2) muestra un ligero aumento en la porosidad con respecto al recubrimiento 6P64C (ver Fig. 3.19) debido a las burbujas de oxígeno asociadas a la reacción interfacial (ver ec. 1.1).

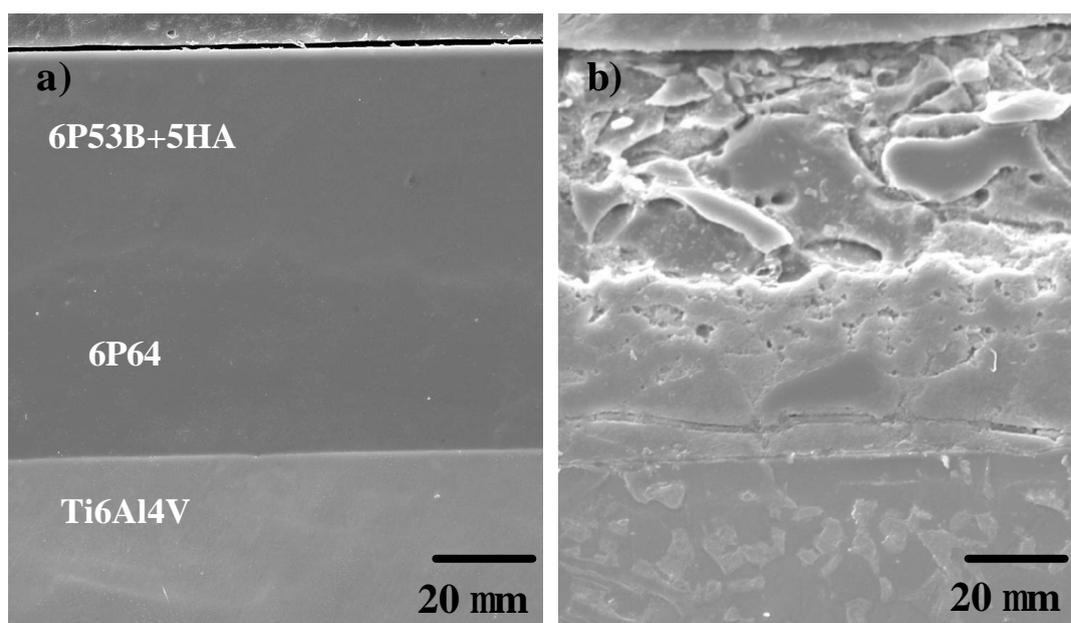


Figura 5.1. Aspecto de la sección transversal del recubrimiento bicapa bioactivo 6P64/6P53B+5HA: a) Pulida; b) Pulida y atacada con reactivo ácido.

Esta similitud se debe a que la única fuente de porosidad en la capa externa del bicapa es el aire atrapado entre las partículas sinterizadas, la cual, a su vez, es la principal fuente de porosidad en el recubrimiento 6P64C, posiblemente debido al mínimo tiempo de calcinación utilizado. En la vista superior también se puede observar la presencia de

las partículas de HA, algunas de ellas formando aglomerados, de las cuales emanan fisuras. Estas fisuras son consecuencia, probablemente, de la tensión residual debido al desajuste en la expansión térmica entre las partículas de HA y la matriz amorfa, la cual disminuye rápidamente en la dirección radial de las partículas [165]. La importancia de esta tensión residual fue analizada por Gómez-Vega y col. [165] y ya fue comentada en relación con las partículas de fase cristalina de fosfato de calcio y sodio presentes en el recubrimiento monocapa 6P64C (ver sección 3.2.3). Los análisis por SEM-EDS no muestran la presencia de fases por reacción ó difusión entre las partículas de HA y la matriz vítrea de 6P53B.

En la Fig. 5.2 destaca también la presencia de cristales claramente visibles en el recubrimiento 6P53B+5HA, resultado de la devitrificación del vidrio. A diferencia de lo que sucede en el recubrimiento 6P64C, la magnitud de la devitrificación de la capa externa del bicapa es claramente superior como se infiere inmediatamente a partir de la evidencia de los picos presentes en el patrón de difracción de rayos X (Fig. 5.3). Además de cristales de fosfato de calcio y sodio ($2.4\text{CaO}\cdot 0.6\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{P}_2\text{O}_5$), que también están presente en el 6P64C, la capa externa contiene cristales de un silicato de sodio y calcio ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$) y otros de un silicato de calcio y magnesio [$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$]. Esta mayor devitrificación de la capa 6P53B+5HA se atribuye fundamentalmente a la diferente composición química ya que ambos vidrios han sufrido una historia térmica similar durante y después de su fabricación.

El análisis por AFM que se presenta en la Fig. 5.4 complementa las observaciones superficiales de SEM antes mencionadas. En esta figura se aprecian claramente las fisuras que emanan de la intercara HA/6P53B, la microfisuración en el seno de la matriz vítrea, y la morfología de los cristales producto de la devitrificación.

El ataque con el reactivo ácido (ver sección 2.2) sobre la sección transversal del bicapa revela los bordes de las partículas sinterizadas (Fig. 5.1). Se puede notar que la capa externa es claramente más sensible a dicho ataque debido a su composición química que la hace más degradable, siendo ésta una de las características que determina su bioactividad.

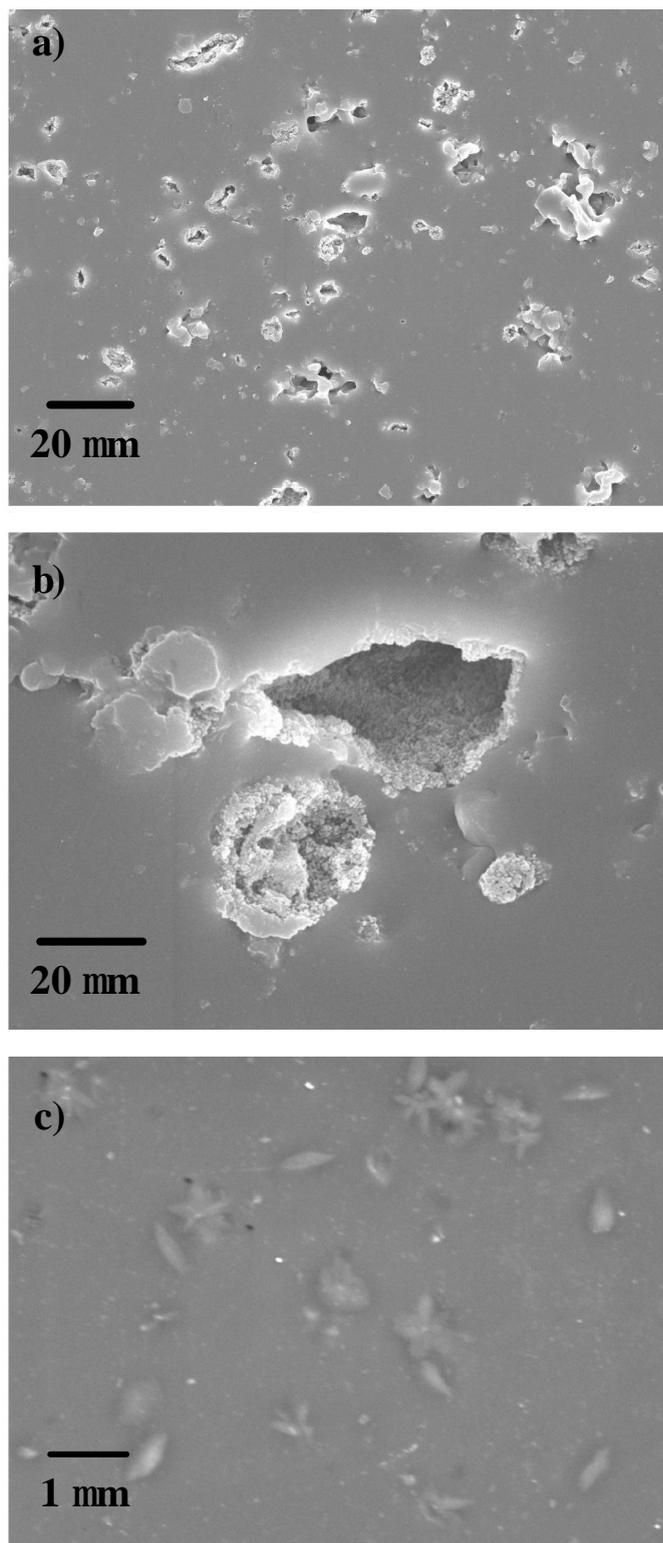


Figura 5.2. Características microestructurales superficiales del recubrimiento bicapa bioactivo 6P64/6P53B+5HA: a) Vista general de la porosidad, macro y microfisuras, y de las partículas de HA; b) Detalle de las partículas de HA mostrando las fisuras que surgen de la intercalación con la matriz de vidrio; c) Pequeños cristales debido a la devitrificación parcial del vidrio.

Debido al proceso de sedimentación de las partículas, la microestructura que se observa en la Fig. 5.1b corresponde a una distribución alternada de tamaños de partículas: secuencia de tamaños mayores en contacto con el metal y menores en el exterior de la capa interna, lo cual se repite en la capa externa. En consecuencia, las microfisuras estarán más concentradas en el exterior de la capa interna, mientras que en la capa externa estarán distribuidas más uniformemente debido a la distribución más homogénea de las partículas de HA.

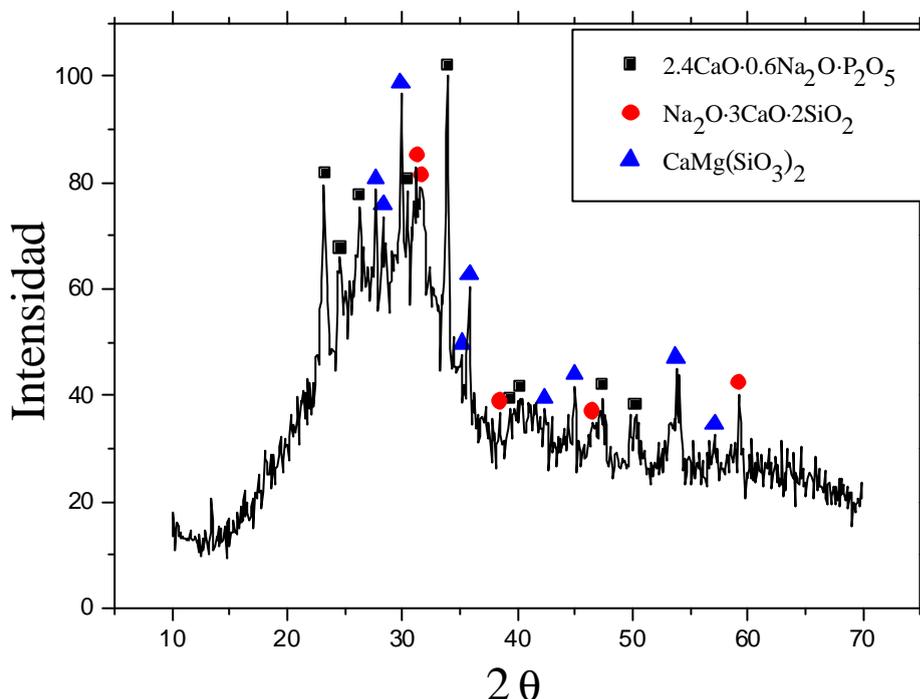


Figura 5.3. Patrón de difracción de rayos X correspondiente al recubrimiento bicapa bioactivo.

5.1.2. Respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto Hertziano monotónico

Siguiendo la misma metodología empleada para el recubrimiento monocapa 6P64C, en el mapa de daño que se presenta en la Fig. 5.5 se resume la secuencia de daños durante el contacto Hertziano monotónico para diferentes radios de esfera de WC-Co. En la Fig. 5.6 se ilustran las morfologías de los daños que aparecen y que caracterizan a las distintas regiones del mapa de daño.

5.1.2.1. Fisura tipo anillo (FA)

El primer daño que se aprecia en la capa externa del bicapa (6P53B+5HA), según se muestra en el mapa de daño, es la fisura tipo anillo (Fig. 5.6a) para todos los radios de esfera utilizados. El siguiente daño que aparece es también la fisura cónica (Fig. 5.6b), la cual ocurre cuando la carga es ligeramente superior, con un comportamiento de la carga crítica con respecto al radio de esfera prácticamente idéntico al que presenta la fisura tipo anillo: $P_{cc} \propto R_e$. En el recubrimiento bicapa, la curva que relaciona la carga crítica para la fisura anillo, P_{ca} , con el radio de esfera, R_e , tiene un comportamiento más ajustado a la ley de Auerbach, $P_{ca} \propto R_e$ (Fig. 5.7a), lo cual se debe a la poca influencia de la deformación plástica del sustrato. Esto es contrario a lo que sucede en el recubrimiento monocapa (6P64C) en el cual la deformación del sustrato es importante en todo el rango de radios de esfera y con cargas mucho menores a P_{ca} (sección 3.2.2).

La tensión de cizalladura estimada para un rango de valores posibles del módulo de elasticidad del compuesto (Fig. 5.9), pone de manifiesto que ésta es muy pequeña en el sustrato. Así, por ejemplo, para $R_e < 1.25$ mm, la carga crítica que induce la plastificación del sustrato en la intercara, $P_{ys} \approx 30 - 50$ N, es superior a los valores de P_{ca} en ese rango de R_e (Fig. 5.5). Por lo tanto, en este rango de R_e , la formación del anillo depende sólo del recubrimiento. Por otro lado, para valores de R_e superiores a 1.25 mm, aunque los valores de P_{ys} que se pueden inferir a partir de la Fig. 5.9 no son claramente superiores a los valores de P_{ca} en la Fig. 5.5, la deformación plástica podría ejercer alguna pequeña influencia en la formación de la fisura anillo. Sin embargo, la respuesta inicial del bicapa al contacto monótonico está fundamentalmente determinada por la capa externa ($P_{ca} \propto R_e$), debido al apantallamiento que ejerce el recubrimiento sobre la tensión que actúa en la intercara con el sustrato como consecuencia de su mayor espesor (~ 125 μm) comparado con el espesor del recubrimiento monocapa (~ 40 μm).

En la Fig. 5.7a se puede observar que la carga crítica para formar la fisura anillo en el recubrimiento monocapa 6P64C, es superior a la del recubrimiento bicapa. La razón debe buscarse en la menor tenacidad de fractura aparente del recubrimiento

6P53B+5HA como consecuencia de una serie de factores que se describen a continuación:

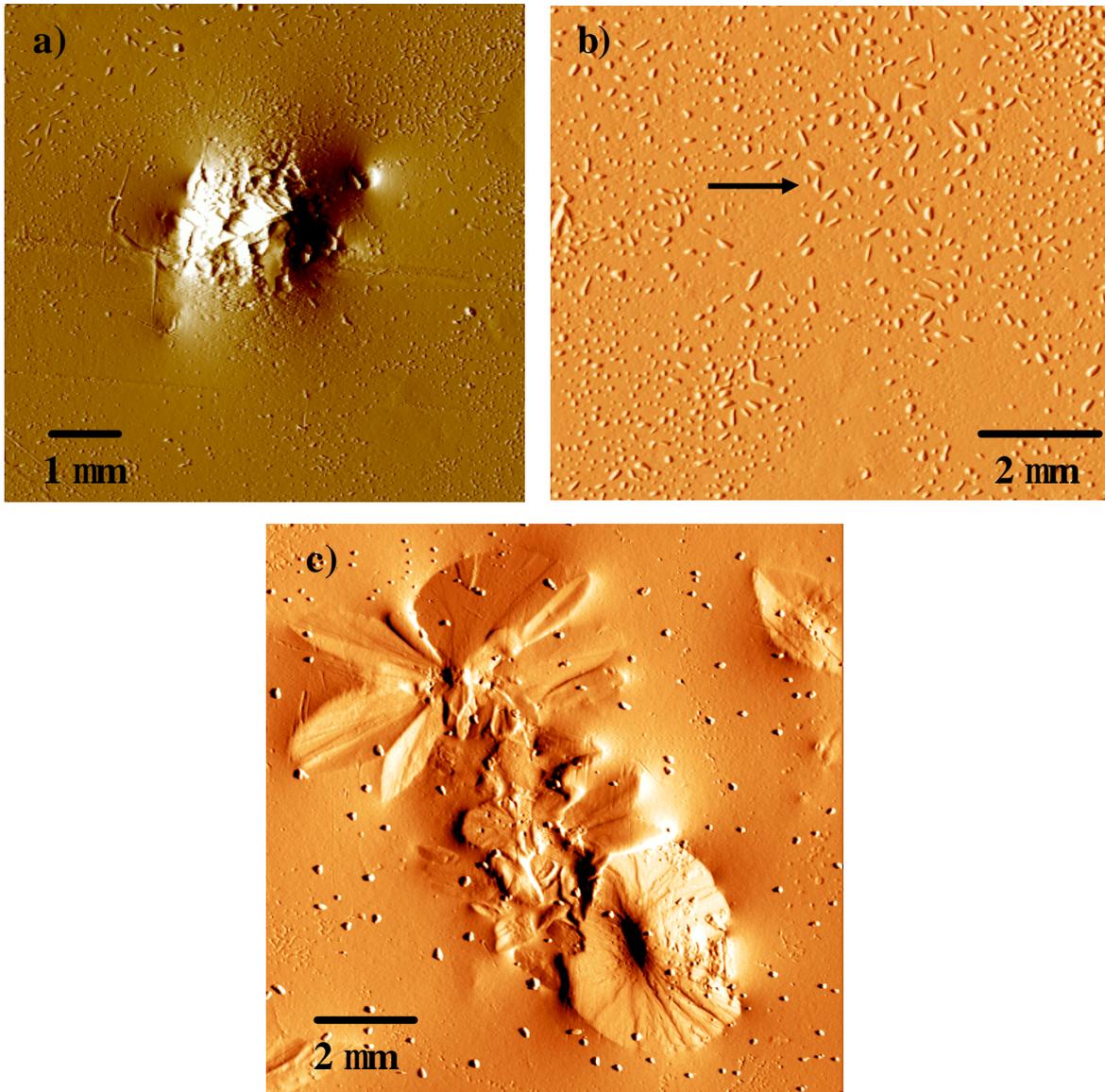


Figura 5.4. Aspectos microestructurales en la superficie del recubrimiento bicapa bioactivo 6P64/6P53B+5HA: a) Partícula de HA en la que se muestra la fisura que emana de la intercara con la matriz vítrea; c) Microfisuras en el seno de la matriz vítrea; b) Cristal resultado de la devitrificación del vidrio.

1. Las elevadas tensiones residuales de tracción que sufre esta capa debido al importante desajuste en la expansión térmica con respecto, tanto a la capa interna como al sustrato de Ti6Al4V ($\alpha_{6P53B} = 11.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ vs. $\alpha_{6P64C} = 9.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y

$\alpha_{Ti6Al4V} = 9.1-9.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Estas tensiones son las responsables de la macro y microfisuración presente en el seno de la matriz vítrea de la capa 6P53B+5HA.

2. El desajuste en la expansión térmica entre las partículas de HA y la matriz vítrea del recubrimiento 6P53B+5HA genera también tensiones residuales de tracción en la matriz, capaces incluso de crear microfisuras, las cuales también contribuyen a la reducción de la tenacidad intrínseca de la capa externa.

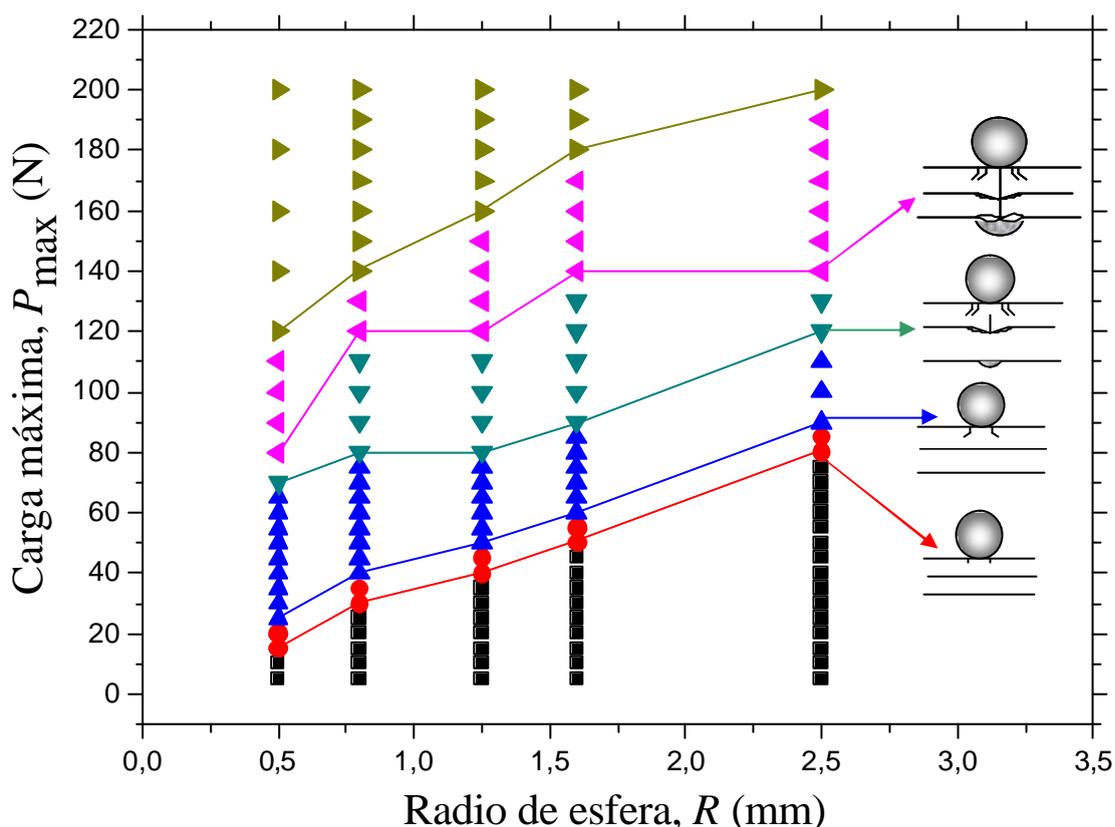


Figura 5.5. Mapa de daños producidos en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA durante el contacto Hertziano monotónico con diferentes radios de esferas de WC-Co.

3. Las elevadas tensiones residuales de tracción que sufre esta capa debido a importante desajuste en la expansión térmica con respecto, tanto a la capa interna como al substrato de Ti6Al4V ($\alpha_{6P53B} = 11.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ contra $\alpha_{6P64C} = 9.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $\alpha_{Ti6Al4V} = 9.1-9.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Estas tensiones son las responsables de la macro y microfisuración presente en el seno de la matriz vítrea de la capa 6P53B+5HA.

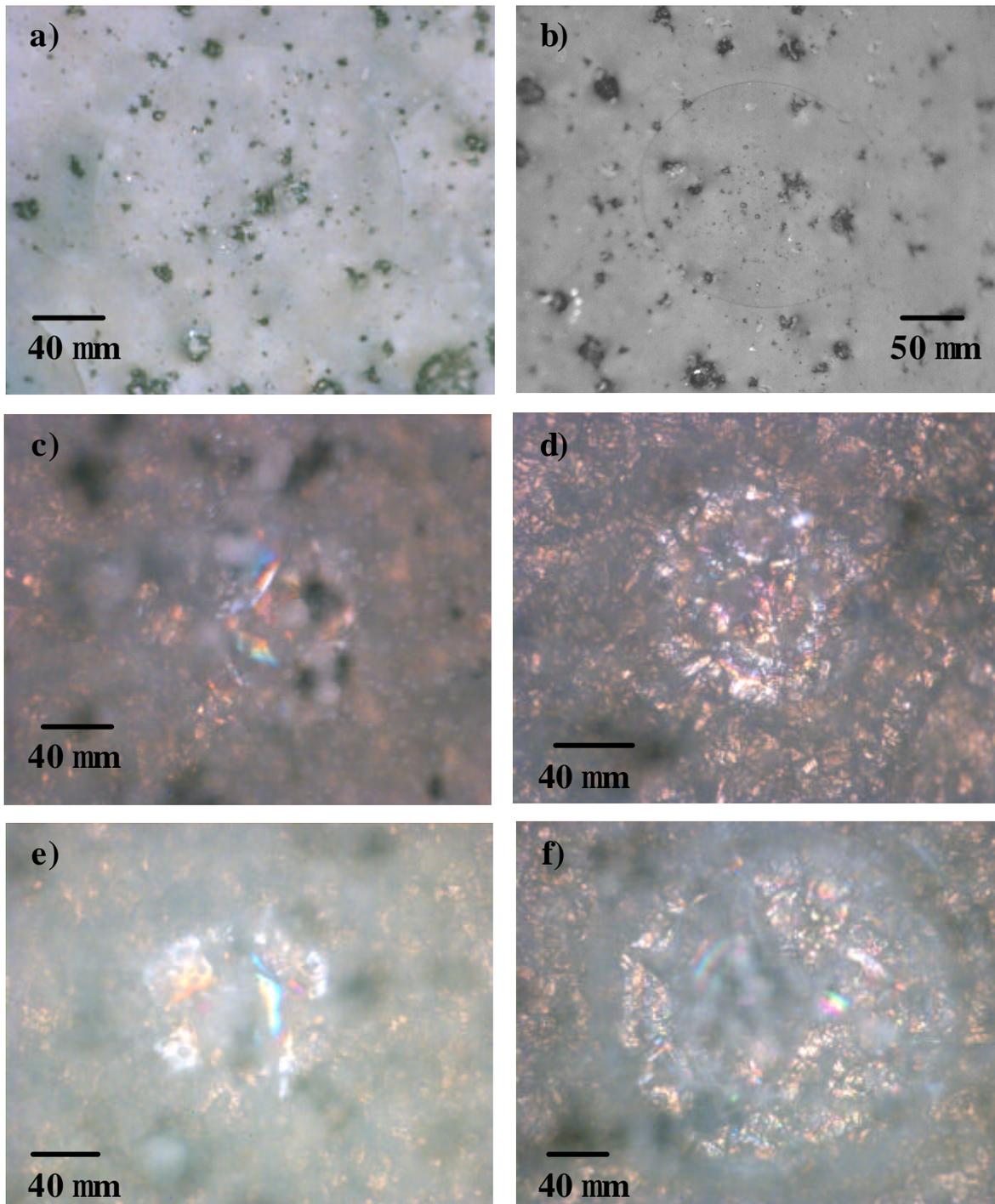


Figura 5.6. Morfología de los daños producidos durante el contacto monotónico con esfera de WC-Co ($R_e = 0.8$ mm) en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA: a) Fisura anillo, $P_{ca} = 30 \text{ N} \pm 2$; b) Fisura cónica, $P_{cc} = 40 \text{ N} \pm 3$; c) Fisura radial y delaminación en la intercara externa, $P_{max} = 80 \text{ N} \pm 5$; d) Fisura radial y delaminación en la intercara interna, $P_{max} = 120 \text{ N} \pm 7$; e) Fisura radial y delaminación en ambas intercaras con la fisura radial alcanzado la superficie exterior, $P_{max} = 130 \text{ N} \pm 5$; f) Condición para la cual los diámetros de la delaminación en las intercaras son aproximadamente iguales, $P_{max} = 140 \text{ N} \pm 5$.

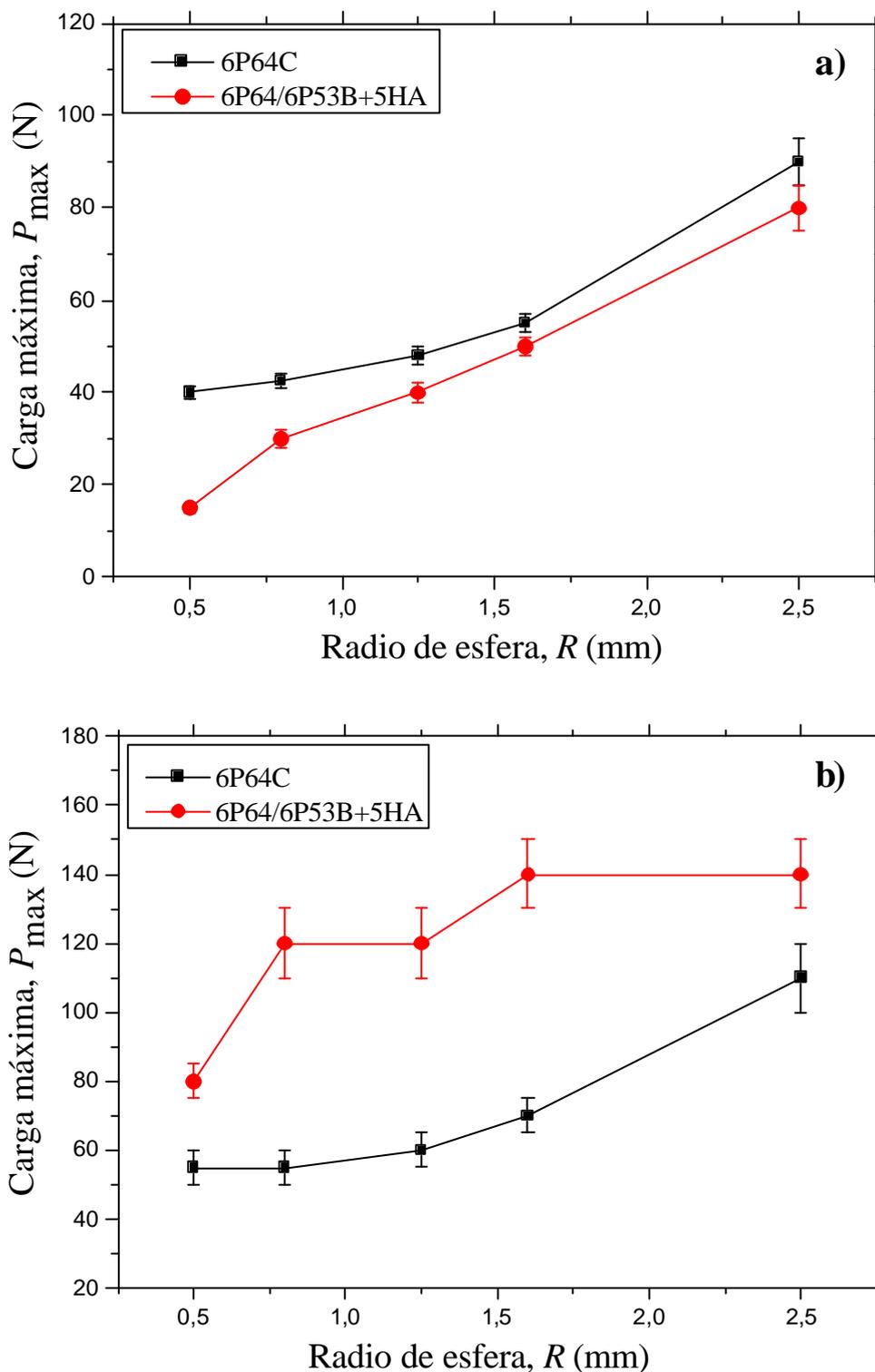


Figura 5.7. Comparación entre la respuesta al contacto Hertziano monotónico de los recubrimientos monocapa 6P64C y bicapa 6P64/6P53B+5HA: a) Cargas críticas para la fisura anillo, P_{ca} , en función del radio de esfera, R_e ; b) Cargas críticas para delaminar con respecto al sustrato, P_{del} , en función del radio de esfera, R_e .

4. El desajuste en la expansión térmica entre las partículas de HA y la matriz vítrea del recubrimiento 6P53B+5HA genera también tensiones residuales de tracción en la matriz, capaces incluso de crear microfisuras, las cuales también contribuyen a la reducción de la tenacidad intrínseca de la capa externa.

Las consideraciones anteriores nos indican que la respuesta al contacto Hertziano monotónico de la capa externa del recubrimiento bicapa está determinada fundamentalmente por la respuesta mecánica de dicha capa, con muy poca influencia de la deformación plástica del sustrato. Por el contrario, El recubrimiento monocapa 6P64C, a pesar de recibir una gran influencia de la deformación del sustrato, ofrece mayor resistencia a la formación de la fisura anillo debido a su mayor tenacidad de fractura aparente.

5.1.2.2. Fisura radial y delaminación en la intercara entre capas

La fisura radial en la parte inferior de la capa de 6P53B+5HA (FR_{ie}) y la delaminación de esta capa (Del_{ie}) representan los daños que aparecen después de la fisura cónica (Fig. 5.5). Éstos son sensibles al radio de la esfera: para $R_e = 0.5$ mm se forma primero la fisura radial en la capa de 6P53B+5HA, seguida de una fisura cónica secundaria y de la delaminación en la intercara con el 6P64C; para $R_e = 0.8$ mm y $R_e = 1.25$ mm tiende a predominar la delaminación y la fisura cónica secundaria sobre la fisura radial. Con los mayores valores de R_e (1.6 mm y 2.5 mm), el predominio pasa a ser claramente de la fisura cónica y de la delaminación, sobre la fisura radial. Por tanto, existe una clara tendencia al predominio de la fisura radial para valores pequeños de R_e , mientras que para los valores mayores de R_e predomina la delaminación. Esto es la consecuencia de las diferencias en la magnitud del campo de tensiones que se induce en cada intercara.

En el apartado sobre la respuesta del recubrimiento monocapa 6P64C al contacto Hertziano monotónico (3.2.2) se analizó la relación directa entre la fisura radial y la tensión de flexión que se induce en la parte inferior del recubrimiento, en contacto con el sustrato. Se mostró que esta tensión es consecuencia de la deformación plástica del sustrato. En la capa externa (6P53B+5HA) del recubrimiento bicapa, para cargas

claramente superiores a los valores de P_{ca} , la tensión de flexión inducida en su parte inferior, en contacto con la capa 6P64, se debe, tanto al desajuste elástico entre las dos capas ($E_{6P64} \approx 70$ GPa y $E_{6P53B+5HA} \approx 100$ GPa; Fig. 5.8), como a la deformación plástica del substrato (Fig. 5.9). Por otra parte, no se considera la influencia de la tensión $\mathbf{s}_\theta = \mathbf{s}_2$ (en el eje de carga) debido al contacto Hertziano (ec. 1.18), ya que su magnitud es despreciable comparada con las dos anteriores. Todas estas contribuciones son inversamente proporcionales al radio de la esfera: los radios más pequeños inducen mayor flexión por desajuste elástico y mayor deformación plástica en el substrato para un mismo valor de P_{max} , como se aprecia en la distribución de tensiones de la Fig. 5.9. Esto explica el predominio de la fisura radial sobre la delaminación en la intercara entre las capas de los recubrimientos para los menores valores de R_e .

Una vez formada la fisura radial, para un valor de P_{max} mayor, se presenta la delaminación en la mencionada intercara por un mecanismo similar al observado en la delaminación monotónica del recubrimiento monocapa 6P64C (ver sección 3.2.2). La tensión de cizalladura en la intercara entre las dos capas inducida por la deformación plástica del substrato y las fisuras radiales en la capa 6P53B+5HA induce la delaminación de las capas durante la fase de carga. La delaminación progresa desde puntos alejados del eje de carga hacia éste (ver Fig. 5.6) generando un patrón de franjas de interferencia de colores como el observado en el recubrimiento monocapa 6P64C.

Para los mayores valores de R_e , la tensión de flexión que se induce en la intercara entre capas es menor y, por lo tanto, no predomina la fisura radial en dicha intercara. Inicialmente predomina la tensión de tracción radial en la superficie de contacto dando lugar a la formación de una fisura cónica secundaria en el recubrimiento 6P53B+5HA. A cargas mayores, la deformación plástica del substrato empieza a contribuir de forma significativa a la delaminación de las capas de vidrio durante la descarga. Esto se debe a que la tensión residual inducida por la recuperación elástica de la capa externa. La recuperación elástica de la capa externa se favorece por ausencia de fisuras radiales. Este mecanismo es claramente similar al que permite el inicio de la delaminación cíclica del recubrimiento monocapa 6P64C en el régimen $P_{max} < P_{rc}$ (ver sección 4.3) lo cual se

ve reflejado en la similitud del patrón de interferencia que se forma en ambos casos (Figs. 5.10a y Fig. 4.22).

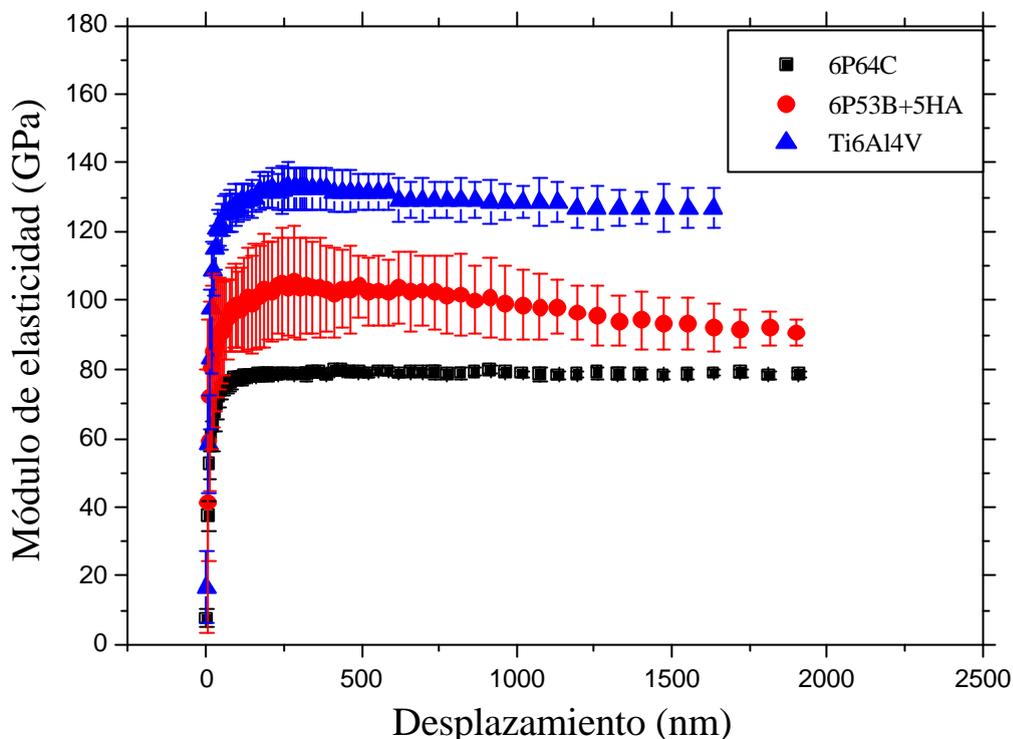


Figura 5.8. Módulo de elasticidad medido mediante nanoindentación Berkovich en la superficie de los recubrimientos monocapa (6P64C) y bicapa (6P64/6P53B+5HA), al igual que en la aleación Ti6Al4V.

Al seguir incrementando la carga, de manera similar a lo que sucede cíclicamente en el monocapa para $P_{\max} < P_{rc}$, la deformación plástica es suficiente para producir la fisura radial. Una vez estas fisuras aparecen, se observa una tendencia a cambiar el mecanismo de delaminación, como se aprecia en la Fig. 5.10b, de manera que el patrón de interferencia en esta figura es similar al observado antes para los valores pequeños de R_e , por la presencia de las fisuras radiales.

Cabe destacar el hecho de que todos los daños descritos se producen antes de que aparezca la delaminación en la intercara con el sustrato. Esto demuestra la protección efectiva del metal que ejerce el sistema bicapa debido al mejor comportamiento mecánico de la capa interna.

5.1.2.3. Fisura radial y delaminación en la intercara recubrimiento-metal

En la Fig. 5.5 se aprecia que la delaminación en la intercara del recubrimiento con el substrato (Del_{ii}) está precedida por los mismos daños: la fisura radial en la intercara del recubrimiento con el substrato (FR_{ii}), acompañada de la formación de más fisuras radiales en la intercara entre capas, y de más fisuras cónicas secundarias en la capa externa. Este predominio de la fisura radial se debe a la magnitud de la tensión de flexión que se induce en la intercara con el substrato. Para los valores pequeños de R_e esta tensión de flexión se debe exclusivamente a la deformación plástica del substrato, la cual se ve incrementada por el considerable daño acumulado en la capa externa 6P53B+5HA. La magnitud de la deformación del substrato para los valores pequeños de R_e se evidencia en la rapidez con la que se produce la delaminación en la intercara con el substrato después de la formación de la fisura radial en dicha intercara, como se puede notar en el corto recorrido para alcanzar el límite $FR_{ii} + Del_{ii}$ en esta zona (Fig. 5.5).

En la Fig. 5.5 se puede notar la mayor dificultad en alcanzar la suma de la fisura radial en la intercara con el substrato y la delaminación en dicha intercara, a medida que aumenta R_e . Esto es consecuencia de la menor deformación plástica del substrato que se induce para los mayores valores de R_e . Por tanto, para mayores valores de R_e , se requiere un incremento mayor en la carga máxima para generar la fisura radial en la intercara con el substrato, la cual precede a la delaminación en esta misma intercara.

La alta adhesión entre la capa interna 6P64C y el substrato evita que, a pesar del incremento en la deformación plástica al aumentar la carga, la delaminación de dicha capa se presente debido a la recuperación elástica durante la descarga. Una vez formada la fisura radial en la intercara con el substrato, la delaminación en esta intercara se presenta para una carga superior siguiendo el mismo mecanismo que produce la delaminación monótonica en el recubrimiento monocapa 6P64C, como se puede inferir a partir de la similitud en el patrón de interferencia que se produce (Fig. 5.6d).

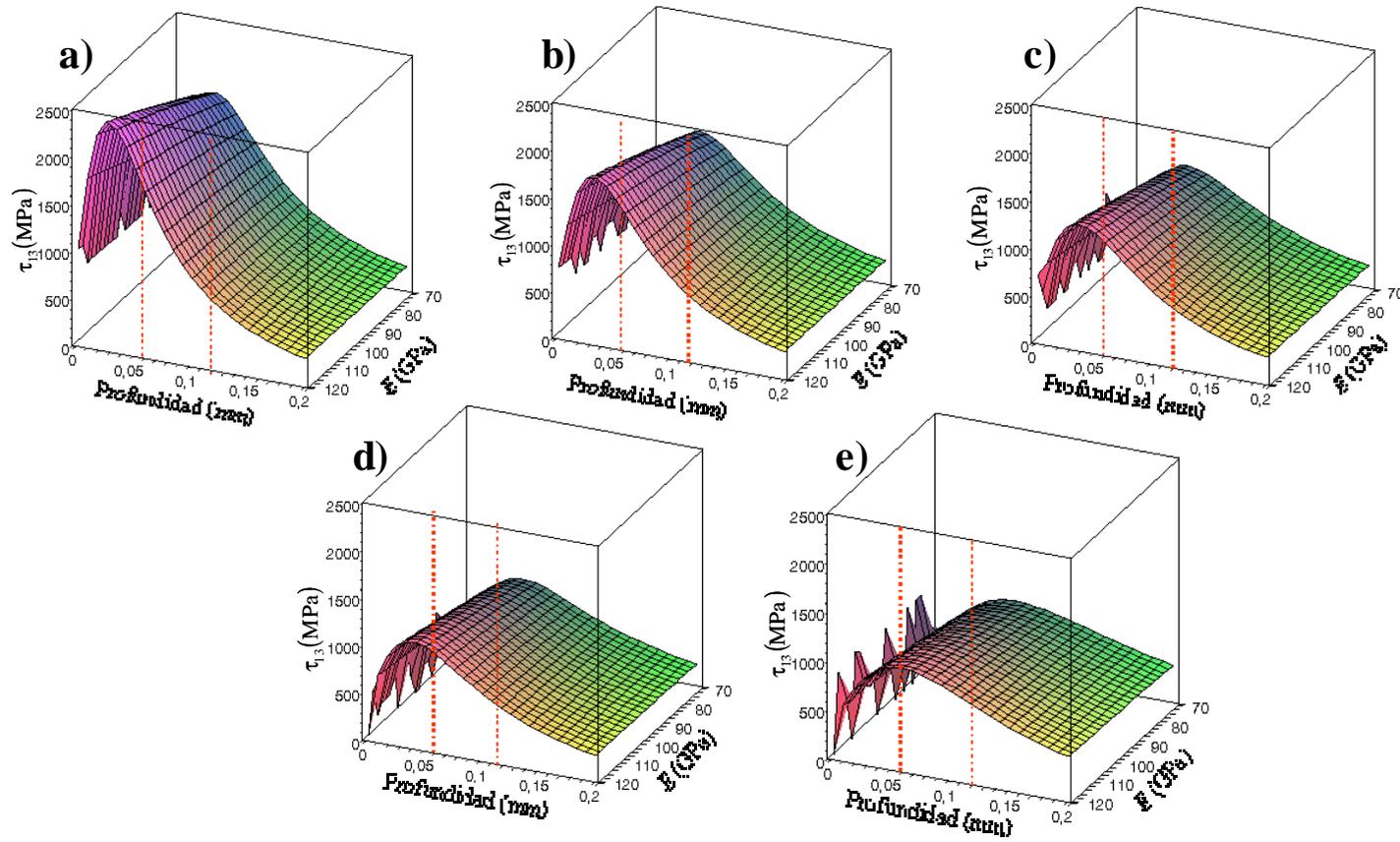


Figura 5.9. Distribución de la tensión principal de cizalladura, t_{13} , con diferentes radios de esfera y cargas de contacto, para valores del módulo de Young entre el del vidrio 6P64 y el del Ti6Al4V, entre los cuales se encuentra el valor de la capa externa 6P53B+5HA: a) $R_e = 0.5$ mm, $P = 50$ N; b) $R_e = 0.8$ mm, $P = 50$ N; c) $R_e = 1.25$ mm, $P = 50$ N; d) $R_e = 1.60$ mm, $P = 50$ N; e) $R_e = 1.6$ mm, $P = 50$ N; f) $R_e = 2.5$ mm, $P = 100$ N. Nótese que todos los valores en la intercara con el sustrato superan la tensión de von Mises para el Ti6Al4V, $t_{\max} = Y/2$ con $Y_{\text{Ti6Al4V}} = 925$ MPa.

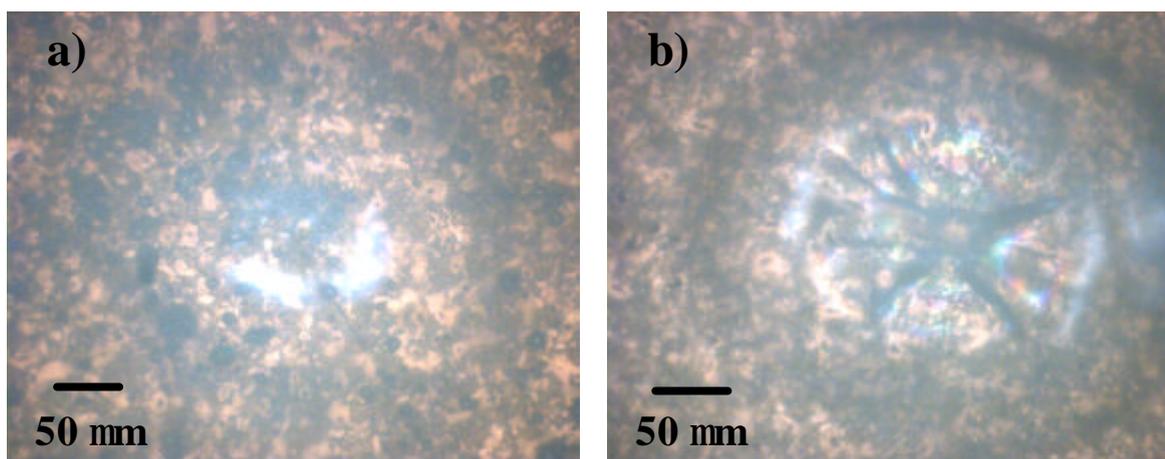


Figura 5.10. Morfología de los daños producidos en la intercara externa del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA para un radio de esfera de mayor tamaño, $R_e = 2.5$ mm: a) Inicio de la delaminación, $P_{\max} = 120$ N; b) Delaminación en presencia de fisuras radiales para cargas mayores, $P_{\max} = 200$ N.

La comparación de las cargas para la delaminación del recubrimiento monocapa 6P64C y del bicapa, en la intercara con el sustrato (Fig. 5.7b), muestra que la resistencia a delaminar es claramente mayor en el recubrimiento bicapa, en todo el rango de R_e estudiado. Este resultado se debe al mayor apantallamiento que ejerce el espesor del recubrimiento bicapa y se puede considerar como un valor agregado al sistema bicapa bioactivo que, además de mejorar el enlace con el hueso, mejora también la resistencia a la delaminación por contacto Hertziano.

En la Fig. 5.5 se aprecia que el incremento de la carga aplicada, por encima del límite para el cual se presentan los daños $FR_{ii} + Del_{ii}$, genera un incremento de todos los daños producidos antes (Fig. 5.6f): multifisuración cónica en la capa externa 6P53B+5HA, multifisuración radial que atraviesa las dos capas e incremento del diámetro de la delaminación en ambas intercaras. El límite superior que se indica en la Fig. 5.5 corresponde a la condición en la cual los diámetros de la delaminación en ambas intercaras se vuelven aproximadamente iguales, debido a la saturación que se presenta en el incremento radial de la delaminación en la intercara entre capas. Esta saturación se debe a que la multifisuración cónica en el 6P53B+5HA y radial en la intercara entre capas alcanza también una saturación. Por otro lado, la delaminación en la intercara con

el substrato tiene todavía capacidad de crecer radialmente tal que iguala el diámetro de la delaminación en la intercara entre capas.

Nótese que el incremento de carga necesario para alcanzar el límite superior en la Fig. 5.5 aumenta para los valores mayores de R_e ya que la deformación plástica inducida en el substrato es menor a medida que aumenta el valor de R_e . Para cargas superiores a la que permite que la delaminación en las dos intercara se iguale, el diámetro de la delaminación en la intercara con el substrato sigue aumentando hasta alcanzar la saturación debido a la acumulación del daño en la capa interna 6P64C.

Para el menor valor de R_e ($R_e = 0.5$ mm), además de observar un incremento en la delaminación en la intercara con el substrato para cargas por encima del límite superior, se detectó la formación de la fisura lateral en la capa externa 6P53B+5HA (Fig. 5.11). En la sección 3.2 se observó que esta fisura se formó en el recubrimiento monocapa 6P64C para un valor de $R_e = 1.5$ mm y menores. Esta diferencia en los valores de R_e por debajo de los cuales se forma la fisura lateral demuestra que la transición de daño por indentación roma a indentación puntiaguda en el bicapa se presenta para un valor de R_e menor, debido a la menor deformación plástica del substrato.

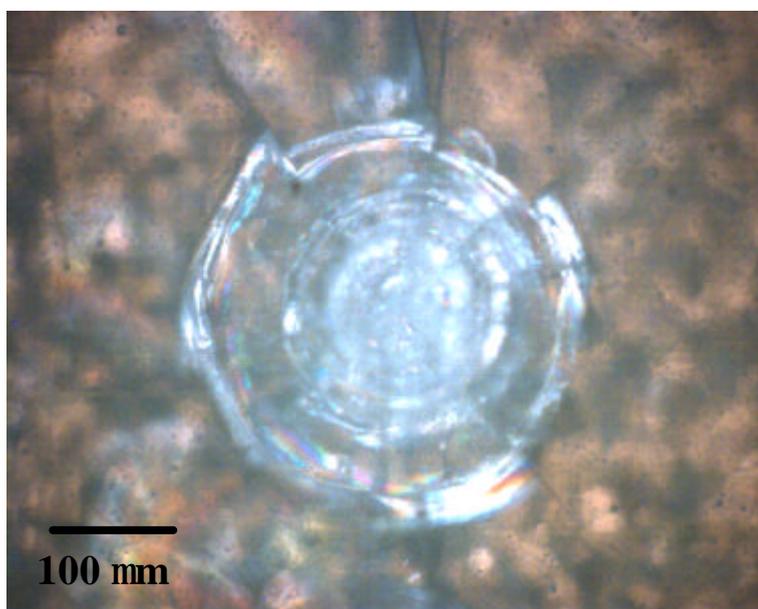


Figura 5.11. Fisura lateral producida en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA durante el contacto monotónico con esfera de radio $R_e = 0.5$ mm y $P_{\max} = 140$ N.

5.1.2.4. Secuencia de daños debido al contacto con punta esférica de diamante

La respuesta del recubrimiento bicapa al contacto Hertziano con un radio de curvatura pequeño ha sido evaluada mediante la técnica de indentación instrumentada utilizando un indentador de diamante con punta esférica de radio $R_e = 25 \mu\text{m}$. En la Fig. 5.12 se presenta un mapa de daño comparativo entre el recubrimiento monocapa 6P64C y el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA. Además en este mapa se incluye también el valor teórico de la carga crítica para iniciar la deformación plástica de la aleación Ti6Al4V cuando la indentación se practica directamente sobre ella.

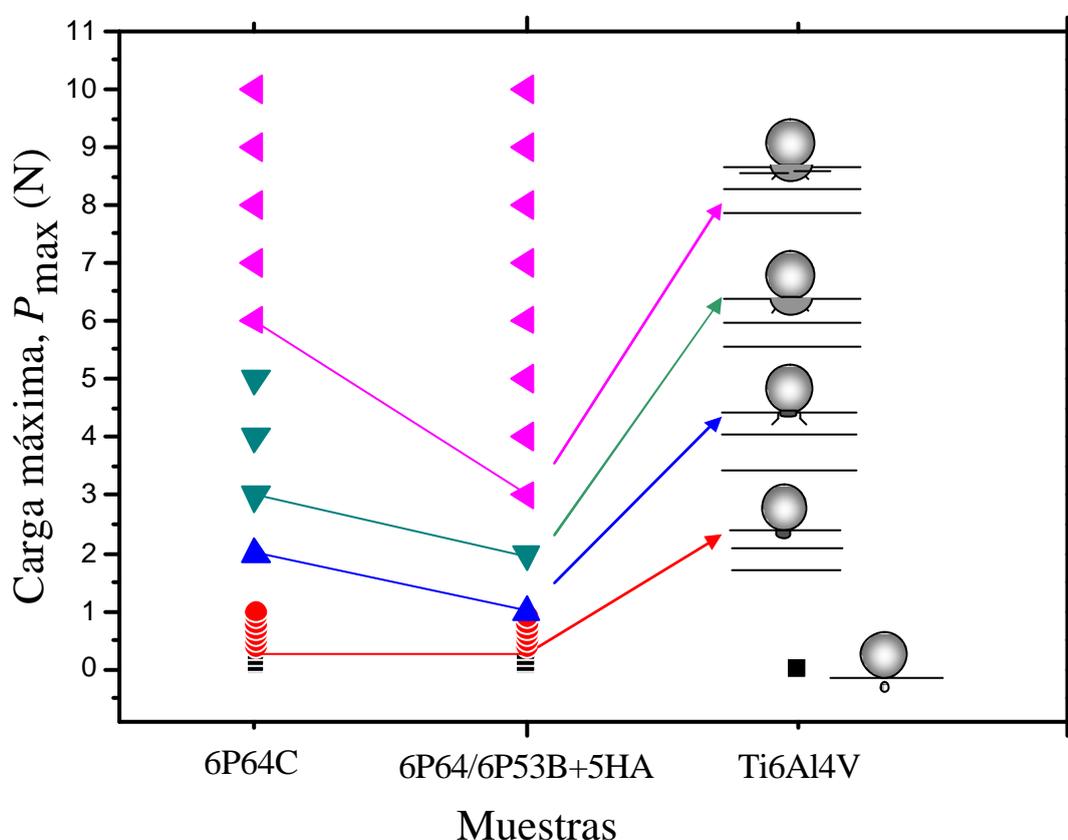


Figura 5.12. Mapa de daños producidos en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA durante el contacto monotónico instrumentalizado con punta esférica de diamante ($R_e = 25 \mu\text{m}$).

En la Fig. 5.12 se aprecia como el primer daño en la capa externa 6P53B+5HA es la deformación inelástica para una carga entre 300 y 400 mN, como se demuestra por la forma de la curva $P-h$ (Fig. 5.13). El hecho de que la deformación inelástica sea el

primer daño, indica que este radio de curvatura se encuentra por debajo del radio de transición de daño tipo romo a tipo puntiagudo. Teniendo en cuenta que esta deformación inelástica está altamente localizada en la superficie de la capa 6P53B+5HA, no presenta una influencia apreciable del sustrato como lo demuestra la similitud de los valores de carga crítica que producen esta deformación en el recubrimiento monocapa 6P64C y en la capa externa 6P53B+5HA (Fig. 5.12).

El siguiente daño detectado en el recubrimiento 6P53B+5HA fue la fisura cónica (Fig. 5.14a), ya que experimentalmente es difícil establecer la condición exacta para la formación de la fisura anillo. En la Fig. 5.12 se aprecia que la carga crítica para generar esta fisura cónica en el recubrimiento 6P53B+5HA es claramente inferior a la carga crítica en el recubrimiento monocapa 6P64C. Esta diferencia es consistente con el menor valor de carga para formar la fisura anillo en el recubrimiento 6P53B+5HA debido al contacto con esferas de WC-Co (Fig. 5.5). Esta consistencia se debe a la menor tenacidad de fractura, intrínseca y aparente, de la capa externa 6P53B+5HA con respecto al recubrimiento monocapa 6P64C. Nótese como la curva *P-h* del recubrimiento 6P53B+5HA para la carga correspondiente a la formación de la fisura cónica (Fig. 5.13) denota una mayor deformación inelástica que en el recubrimiento monocapa 6P64C.

La tendencia en la diferencia de carga para la fisura cónica entre el recubrimiento monocapa 6P64C y el la capa 6P53B+5HA se mantiene en los daños producidos para cargas superiores (Fig. 5.12). La fisura radial en la capa 6P53B+5HA (Fig. 5.14b), daño posterior a la fisura cónica, se forma para una carga considerablemente menor a la carga que la produce en el monocapa 6P64C (Fig. 5.12). Esta diferencia es consistente con la diferencia previa en la carga para fisura cónica ya que la formación de la fisura radial, típica del contacto puntiagudo tipo Vickers, depende esencialmente de los mismos factores antes mencionados: 1) Menor tenacidad de fractura intrínseca de la capa 6P53B+5HA; 2) Las elevadas tensiones residuales de tracción; 3) El factor de intensidad de tensiones debido al desajuste entre la deformación inelástica y la deformación elástica circundante puede ser mayor en la capa 6P53B+5HA debido a la mayor rigidez de ésta capa con respecto a la del monocapa 6P64C (Fig. 5.8). Estos mismos tres factores son los que también explican esencialmente la diferencia que se

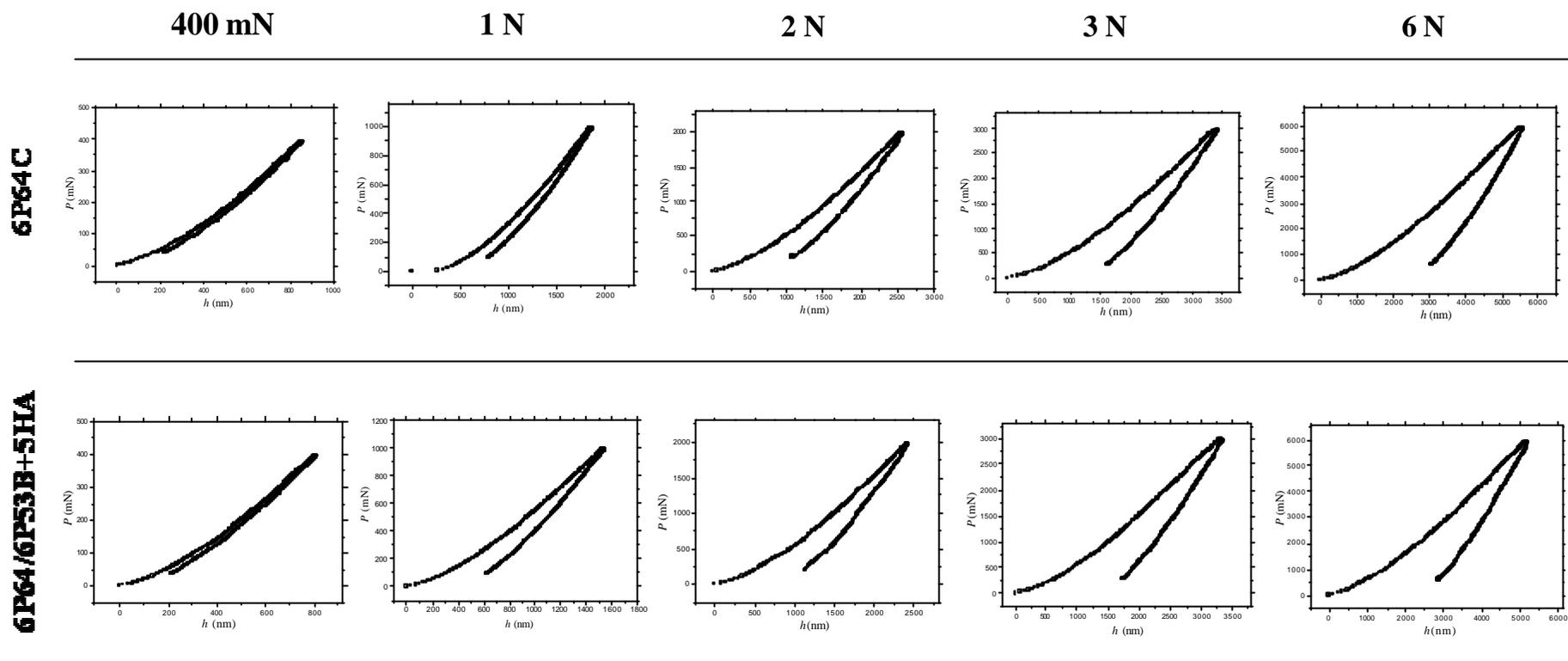


Figura 5.13. Curvas $P - h$ de los recubrimientos monocapa (6P64C) y bicapa (6P64/6P53B+5HA) obtenidas por contacto con punta esférica de diamante con radio $R_e = 25 \mu\text{m}$.

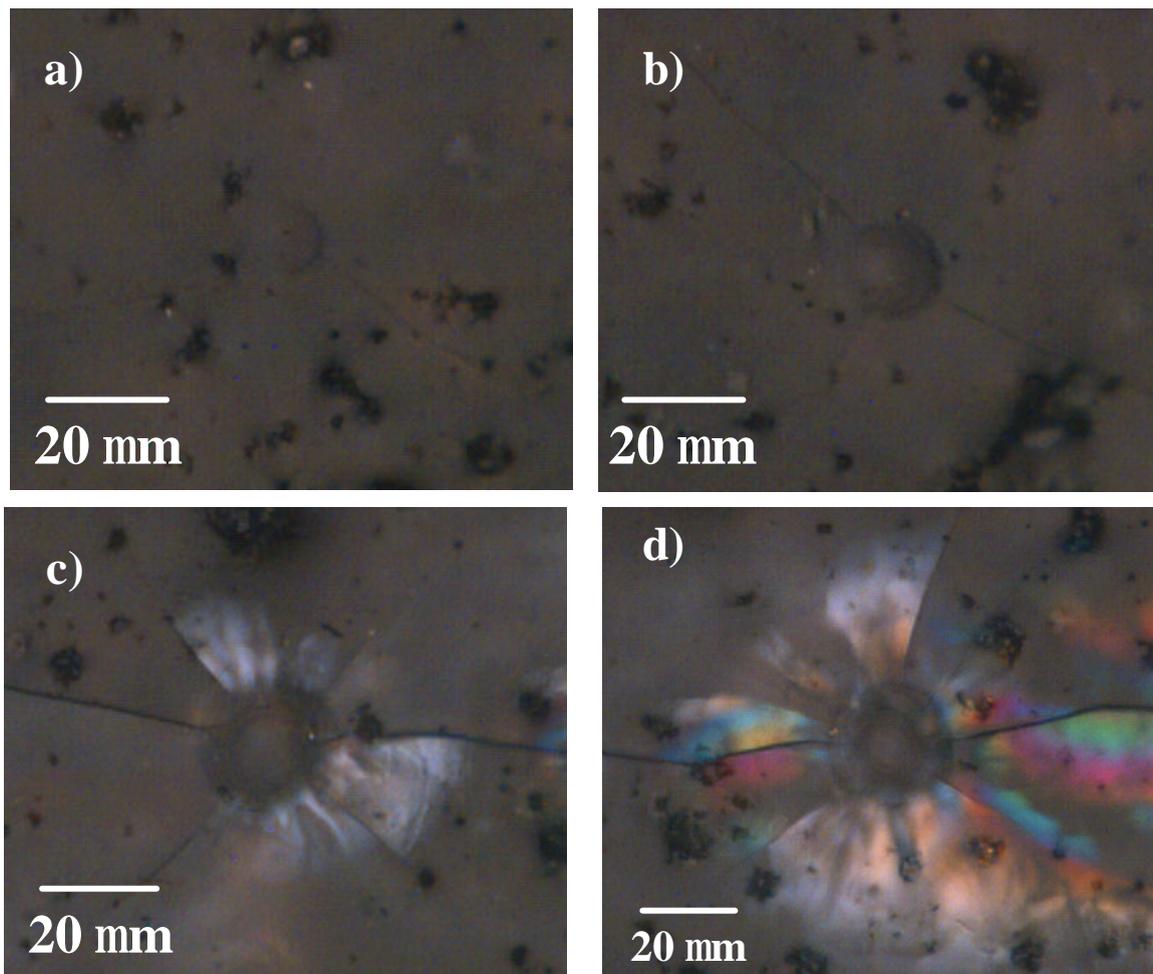


Figura 5.14. Morfología de los daños durante el contacto Hertziano monotónico con punta esférica de diamante ($R_e = 25 \mu\text{m}$) en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA: a) Fisuras anillo y cónica, $P_{\text{max}} = 1\text{N}$; b) Fisura radial, $P_{\text{max}} = 2\text{N}$; c) Inicio de la fisura lateral, $P_{\text{max}} = 3\text{N}$; d) Fisura lateral completa, $P_{\text{max}} = 5\text{N}$.

presenta entre la capa 6P53B+5HA y el monocapa 6P64C en cuanto a la carga para generar la fisura lateral (Fig. 5.14c), que es el daño posterior a la fisura radial en la Fig. 5.12.

Nuevamente los resultados de la comparación entre la respuesta del recubrimiento monocapa 6P64C y de la capa externa 6P53B+5HA al contacto Hertziano monotónico, esta vez para un radio de curvatura muy pequeño, demuestran la mayor resistencia del recubrimiento monocapa 6P64C. Por tanto, como en el caso de los resultados con las esferas de WC-Co, se demuestra la coherencia de la respuesta mecánica de las capas componentes con el criterio a partir del cual fueron elegidas para el diseño.

5.1.3. Conclusiones

En esta sección se ha caracterizado microestructuralmente el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA y se ha evaluado su respuesta al contacto Hertziano monotónico para diferentes radios de esfera. Los resultados han sido comparados con los obtenidos en apartados anteriores para el recubrimiento monocapa 6P64C. Las conclusiones más relevantes se resumen a continuación:

- Microestructuralmente el recubrimiento bicapa está compuesto por una capa externa formada por partículas de hidroxiapatita sintética (HA) dispersas en una matriz de partículas sinterizadas del vidrio 6P53B. Las partículas de mayor tamaño se concentran en la parte inferior de esta capa, en contacto con la capa interna, debido a la sedimentación previa a la calcinación. En la superficie exterior de esta capa se concentra una porosidad similar a la observada en el recubrimiento monocapa 6P64C, debido al aire atrapado entre las partículas sinterizadas. Además se observan microfisuras que emanan de la interfaz entre las partículas de HA y la matriz vítrea como consecuencia de las tensiones residuales debidas al desajuste en la expansión térmica entre ambas fases. También se aprecian algunas macrofisuras atribuidas al desajuste en la expansión térmica con respecto al sustrato. Superficialmente la capa externa muestra la presencia de cristales los cuales denotan una mayor devitrificación de la fase vítrea con respecto a lo observado en el recubrimiento monocapa 6P64C. Por otro lado, la capa interna, presenta esencialmente las mismas características microestructurales observadas por separado en el 6P64C. Sólo se detecta un ligero incremento en el espesor de la capa interfacial de Ti_5S_3 y en la porosidad asociada a esta reacción, debido al doble ciclo de calcinación al que ha sido sometida.
- El primer daño observado en el recubrimiento bicapa durante el contacto con esferas de WC-Co de radios entre 0.5 y 2.5 mm ha sido la fisura anillo. La carga crítica para generar esta fisura ha mostrado una relación aproximadamente proporcional con el radio de esfera, $P_{ca} \propto R_e$, siguiendo la ley de Auerbach, demostrando una influencia despreciable de la deformación del sustrato en la formación de dicha fisura. Esta poca influencia del sustrato explica el diferente comportamiento con respecto a la respuesta del recubrimiento monocapa 6P64C en el cual la deformación plástica del

substrato esta presente desde cargas muy inferiores al valor de P_{ca} . La comparación de los valores de P_{ca} entre el recubrimiento monocapa y el bicapa muestran una mayor resistencia del primero debido tanto a su mayor tenacidad de fractura intrínseca como a las elevadas tensiones residuales por desajuste en expansión térmica en la capa externa del bicapa. Los daños que aparecen en el bicapa para mayores valores de carga, fisura radial y delaminación de las intercaras vidrio-vidrio y vidrio-metal, son claramente sensibles al radio de esfera. Esta tendencia se debe al predominio de la tensión de flexión en las intercaras para los menores valores de R_e , promoviendo la fisura radial, y de la tensión cizallante en el substrato para los mayores valores de R_e permitiendo la delaminación sin presencia de fisuras radiales. La delaminación del recubrimiento bicapa con respecto al substrato presenta una mayor resistencia que la del recubrimiento monocapa debido al mayor apantallamiento de la tensión ejercido por la doble capa.

- A diferencia de lo que sucede para las esferas de WC-Co, el contacto monotónico con punta esférica de radio $R_e = 25 \mu\text{m}$ produce una deformación inelástica como primer daño en la capa externa del recubrimiento bicapa. Este resultado coincide con lo observado en el monocapa 6P64C y se explica por la elevada tensión que se concentra justo debajo de la zona de contacto para un radio tan pequeño. La carga necesaria para producir deformación inelástica presenta valores similares en ambos recubrimientos. Sin embargo, las cargas para los daños siguientes son claramente inferiores en el recubrimiento bicapa, corroborando la influencia de la menor tenacidad intrínseca y de las elevadas tensiones residuales en la capa externa que ya había sido observada durante los ensayos con las esferas de WC-Co.
- La comparación entre la respuesta al contacto monotónico del recubrimiento monocapa 6P64C y del recubrimiento bicapa ha mostrado claramente la mayor resistencia del primero a este tipo de sollicitación. Esto demuestra la eficacia del diseño utilizado en el recubrimiento bicapa, en el cual se espera que la capa interna sea la responsable de la integridad mecánica, mientras la capa externa, a pesar de ser menos resistente, garantizará la bioactividad y, por lo tanto, el enlace directo con el hueso, a expensas de su disolución parcial.

5.2. Respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto estático y cíclico en aire

Para el estudio de la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto estático y cíclico se ha seleccionado la esfera de WC-Co con radio de 0.8 mm. Este radio, además de permitir la formación estable de la fisura anillo monotónica, cubre todo el espectro de daños posibles para las cargas superiores y permite un aprovechamiento óptimo del área disponible en las muestras. Así, utilizando la fisura anillo como criterio de daño, se ha evaluado la respuesta de este recubrimiento al contacto estático y cíclico siguiendo la misma metodología utilizada en apartados anteriores para el recubrimiento monocapa 6P64C y los vidrios monolíticos. Este estudio comprende inicialmente el análisis de las curvas de fatiga estática y cíclica en aire y de la morfología de los daños asociados a cada tipo de carga. Seguidamente se expone un análisis comparativo del comportamiento bajo contacto estático y cíclico entre el recubrimiento monocapa 6P64C y el bicapa, y, finalmente, se analiza la dependencia del crecimiento estático y cíclico de las fisuras en el recubrimiento bicapa, hasta completar el anillo, en el marco de los modelos antes propuestos para la racionalización del comportamiento del recubrimiento monocapa.

5.2.1. Fisuración del recubrimiento bicapa bioactivo bajo contacto Hertziano estático y cíclico en aire

La Fig. 5.15 presenta la comparación entre los tiempos para la formación de la fisura anillo en el recubrimiento bicapa bajo cargas estáticas y cíclicas en aire de laboratorio (~ 40% de humedad relativa). En esta figura se incluye además la curva correspondiente a la predicción del tiempo para completar la fisura anillo bajo carga cíclica, suponiendo que dicha formación se debe exclusivamente al efecto de la corrosión bajo tensión. Como en el caso del recubrimiento monocapa (sec. 3.4.1), esta curva de predicción se ha graficado a partir del modelo desarrollado por Evans y Fuller [182]. Puesto que para la capa externa del recubrimiento bicapa los efectos de la corrosión bajo tensión son más severos (mayor pendiente experimental, menor exponente n), la curva de predicción del tiempo graficada en la Fig. 5.15 a partir de la relación obtenida para el

monocapa ($t_{cíc} \approx 10 t_{est}$) representa una cota inferior para la capa externa, en la cual $t_{cíc} > 10 t_{est}$.

La comparación entre las tres curvas muestra claramente como, para un mismo valor de P_{max} , la fisura anillo se forma antes bajo carga cíclica. Este resultado demuestra, como en el caso del recubrimiento monocapa, la existencia de un efecto real de fatiga cíclica en la capa externa 6P53B+5HA que se refleja en la mayor sensibilidad de la fisura anillo a este tipo de carga. La existencia de este efecto es aún más evidente a partir de la comparación de la curva cíclica experimental, en la cual el tiempo de fisuración se ha calculado directamente a partir de la expresión $t_f = N / f$, con la curva cíclica hipotética de predicción del tiempo de fisuración. A continuación se analiza el posible mecanismo que permite la existencia de esta sensibilidad a la carga cíclica.

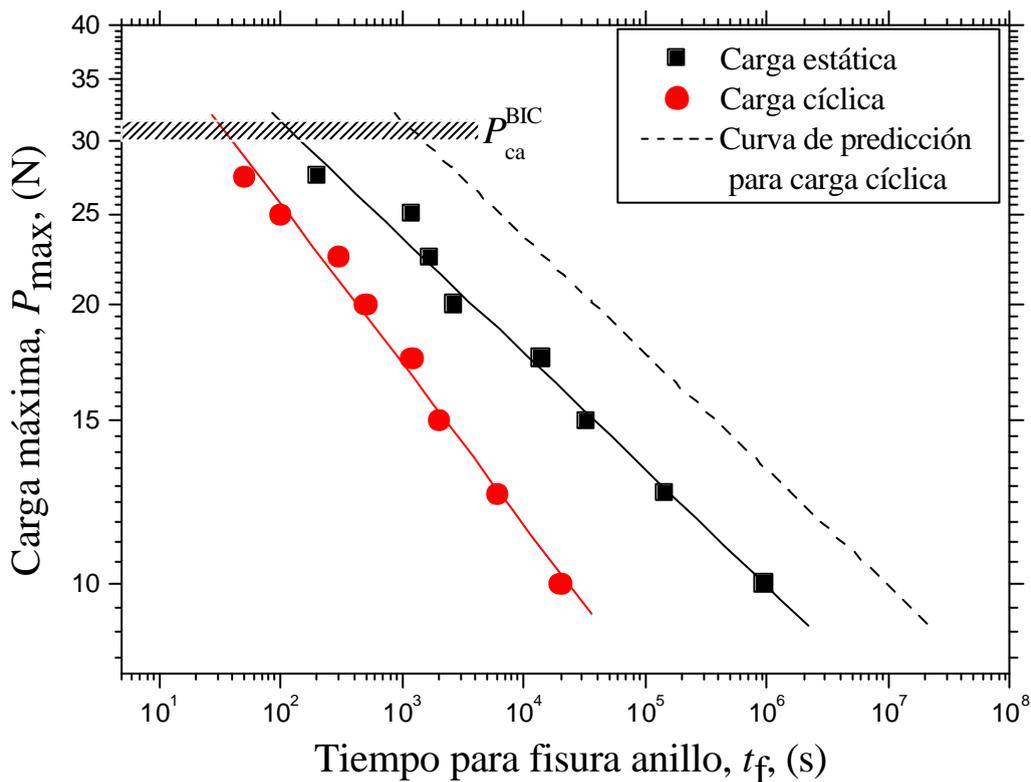


Figura 5.15. Comparación entre las curvas del tiempo para la fisuración anillo del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA bajo cargas estáticas y cíclicas en aire. Se presenta también la curva hipotética de predicción del tiempo de fisuración bajo carga cíclica asumiendo sólo el efecto de la corrosión bajo tensión.

De la misma manera que se procedió en el caso del recubrimiento monocapa, el primer paso para dilucidar el mecanismo de fisuración cíclica en la capa externa 6P53B+5HA ha sido el análisis detallado de las fisuras mediante observaciones por SEM. En la Fig. 5.16, se presentan los detalles de las fisuras anillo formadas bajo carga estática y cíclica. En la Fig. 5.16a se muestra un detalle de la fisura anillo bajo carga estática en el cual se aprecia el camino recto de la fisura, característico en el fenómeno de corrosión bajo tensión en vidrios. Por el contrario, el detalle de la fisura producida bajo carga cíclica (Fig. 5.16b) muestra un camino claramente tortuoso, con presencia de residuos de partículas entre las caras de la fisura y alrededor, pero ésta vez en mayor magnitud si se compara con lo observado en el recubrimiento 6P64C (Fig. 4.9d).

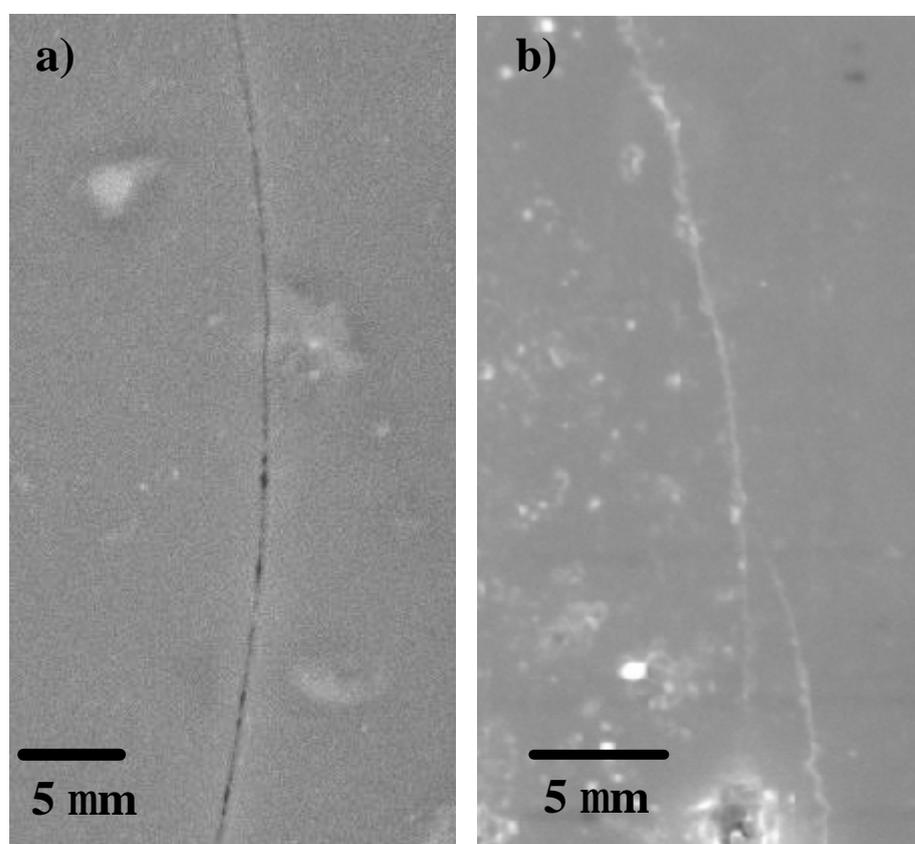


Figura 5.16. Detalle de la fisura anillo producida en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA ensayado en aire: a) Carga estática; b) Carga cíclica.

La morfología de la fisura producida bajo carga cíclica sugiere la presencia de una zona de microfisuración, alrededor y delante de la punta de la fisura precursora del anillo. Como se discutió detalladamente para la fisuración cíclica en el recubrimiento

monocapa 6P64C (sec. 4.2), la microfisuración en la capa 6P53B+5HA también estaría asociada a las uniones entre partículas del vidrio sinterizado 6P53B, y de éste con las partículas de HA, y su degradación bajo carga cíclica son el mecanismo principal responsable de la formación de la fisura anillo. El factor de intensidad de tensiones aplicado en las fisuras iniciales precursoras de la fisura anillo es apantallado por efecto de las microfisuras generadas en los bordes entre partículas delante de la fisura principal. Las tensiones cíclicas aplicadas inducen tensiones normales y cizallantes sobre las caras de las microfisuras generándose más microfisuras y residuos por desgaste entre sus caras. Las microfisuras adicionales se forman generalmente tanto en los extremos como en la dirección normal a las microfisuras ya existentes a consecuencia de las tensiones cizallante y normal, respectivamente. Estas microfisuras facilitan la coalescencia entre las microfisuras iniciales, lo cual, sumado a los residuos por desgaste, disminuye el apantallamiento. Una vez el factor de intensidad de tensiones aplicado alcanza el umbral para el crecimiento de fisura por carga cíclica, $K_a = K_{th}^{cic}$, las fisuras pre-existentes, favorablemente ubicadas con respecto a la tensión de tracción máxima, inician su crecimiento sub-crítico hasta completar el anillo siguiendo el mecanismo descrito en la sección 4.2. La importancia de este mecanismo en la capa externa del recubrimiento es aún más evidente que en el caso del monocapa 6P64C, no sólo por la mayor tortuosidad de la fisura, sino también por la más evidente presencia de los residuos de partículas que, a su vez, indicaría una mayor microfisuración tanto en la matriz vítrea como a partir de la intercara entre las partículas de HA y ésta misma matriz.

Las observaciones por AFM (Fig. 5.17) han corroborado la clara diferencia entre la morfología de las fisuras producidas bajo cargas estáticas y cíclicas. Además, han permitido detectar la presencia de los residuos nanométricos alrededor y dentro de la estela de la fisura, un indicativo más del posible mecanismo de reducción del apantallamiento. La profundidad escasa detectada por AFM de la fisura anillo formada demuestra su total superficialidad. Estas observaciones sugieren también la importancia de la población de microfisuras en el seno de la matriz vítrea al igual que las microfisuras que surgen de las uniones entre las partículas de HA y la matriz, como se observó también en la Fig. 5.4.

El mecanismo propuesto para la degradación de la capa 6P53B+5HA bajo carga cíclica se ha basado, como ya se comentó para el recubrimiento 6P64C (sección 4.2.1), en la presunción de la existencia de la zona microfisurada, a partir de las observaciones experimentales ya descritas. Por tanto, al carecer también en este caso de la observación directa de la zona microfisurada, el mecanismo propuesto posee la misma validez limitada, ya discutida en la sección 4.2.1, la cual ha quedado en espera de ser dilucidada en un trabajo futuro.

Nótese que, a diferencia de lo observado en el recubrimiento monocapa 6P64C, la formación de la fisura anillo bajo carga cíclica en la capa externa del bicapa no se ve apreciablemente afectada por la deformación plástica del sustrato. Esto se debe a que todos los valores de P_{\max} utilizados para los ensayos cíclicos en el recubrimiento bicapa son menores que $P_{ca} \approx 30$ N (Fig. 5.15) y en la sección anterior se puso de manifiesto que el sustrato no interviene en la formación de la fisura anillo monotónica para $R_e = 0.8$ mm. Por lo tanto, es poco probable que se produzca alguna deformación plástica cíclica en el sustrato para los valores de P_{\max} y durante el número de ciclos necesarios para la fisuración anillo bajo carga cíclica en la capa 6P53B+5HA del recubrimiento bicapa.

Es también despreciable la posible formación de daño cuasi-plástico cíclico en la superficie y al interior de la capa interna (6P64C) ya que las microfisuras en ésta capa están concentradas formando un espesor muy pequeño en el exterior de dicha capa, lo cual reduce la posibilidad de que se active el daño. La distribución más uniforme de las microfisuras en la capa de 6P53B+5HA hace que, en principio, este tipo de daño fuera más probable en dicha capa. Sin embargo, la observación por AFM de la altura nanométrica del escalón formado entre el borde de la fisura anillo (Fig. 5.17b), sugiere que el hundimiento del centro de la zona de contacto es despreciable y, por lo tanto, cualquier posible daño cuasi-plástico. Esto no significa, sin embargo, que este daño no pueda surgir para un número de ciclos mayor al necesario para formar la fisura anillo, como se verá más adelante en el apartado en el cual se estudia la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto cíclico en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF).

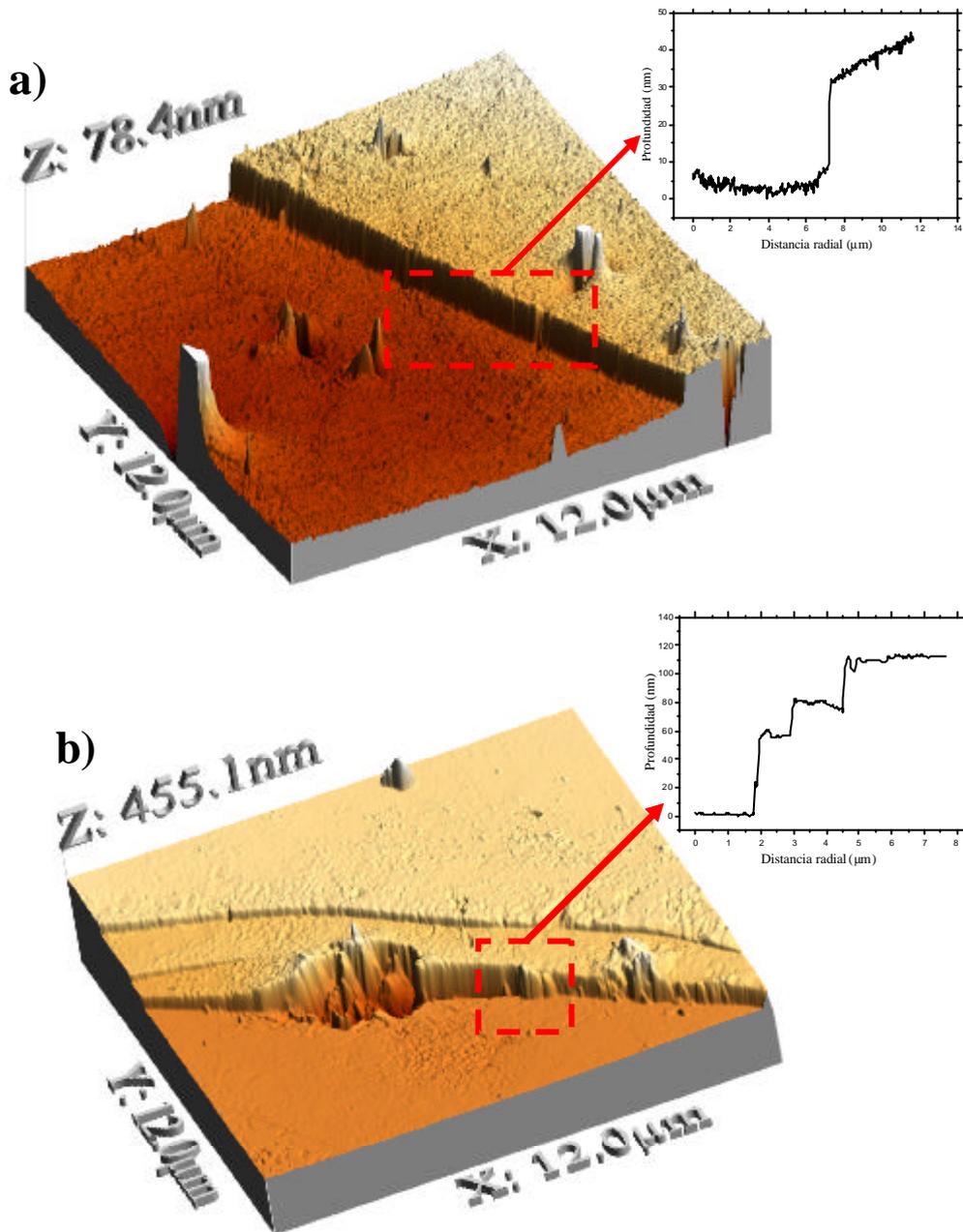


Figura 5.17. Análisis mediante AFM de las fisuras anillo en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA ensayado en aire: a) Carga estática; b) Carga cíclica.

5.2.2. Análisis comparativo de la fisuración bajo contacto estático y cíclico en aire de los recubrimientos monocapa y bicapa bioactivo

Este análisis comparativo se concentra inicialmente en la fisuración de ambos recubrimientos bajo cargas de contacto estáticas. Para ello, en la Fig. 5.18a se comparan las curvas de formación de la fisura anillo por fatiga estática en aire. Se

aprecia que las pendientes de las curvas son claramente diferentes, lo cual indica también cinéticas de formación diferentes. La mayor pendiente de la curva correspondiente al recubrimiento bicapa denota un exponente experimental de fatiga estática también mayor ($n_{6P53B+5HA} = 0.1138$ contra $m_{6P64C} = 0.043$). Este resultado implica una cinética de formación de la fisura anillo en la capa externa considerablemente más rápida y, por lo tanto, una menor resistencia a la fisuración por corrosión bajo tensión de dicha capa. Esta mayor sensibilidad de la capa externa a la fisuración bajo carga estática puede atribuirse a diversos factores: 1. La composición química de la capa externa la hace más susceptible a la disolución debido fundamentalmente al menor contenido en peso de SiO_2 (53% contra 64% en el monocapa). Esta susceptibilidad a la disolución es una de las condiciones determinantes de la bioactividad de dicha capa; 2. Los defectos pre-existentes en la capa externa del bicapa son de mayor tamaño debido a las elevadas tensiones residuales tanto en la matriz vítrea como en la intercara con las partículas de HA. Esto facilita el acceso de las moléculas de vapor de agua a la punta de la fisura, acelerando su crecimiento sub-crítico y, por lo tanto, la formación de la fisura anillo.

A partir de la Fig. 5.18a se demuestra, como también se hizo en el caso monotónico, que la capa interna ejercerá una protección efectiva del substrato y garantizará la integridad mecánica del sistema cuando este sea sometido a este tipo de sollicitación. Se puede considerar entonces que una fisura que crezca desde la capa externa, 6P53B+5HA, debido al efecto de la corrosión bajo tensión, sufrirá una mayor oposición a seguir creciendo una vez alcance la intercara con la capa interna del 6P64C.

En lo que respecta al análisis comparativo de la fisuración bajo carga cíclica entre el recubrimiento monocapa y el bicapa (Fig. 5.18b), como en el caso estático, se aprecia la mayor sensibilidad de la capa externa del bicapa, la cual que se refleja en la mayor pendiente: $m_{6P53B+5HA} = 0.17$ contra $m_{6P64C} = 0.08$. En este caso, además de la diferente composición química, son las diferencias en las características microestructurales las que determinan la mayor degradación cíclica de la capa externa: a) mayor microfisuración, en tamaño y cantidad, en el seno de la capa externa (Fig. 5.4b) debido a la mayor tensión residual de tracción a la que esta sometida, lo cual reduce el efecto de apantallamiento por microfisuración; b) los defectos pre-existentes son de mayor tamaño debido fundamentalmente a las fisuras que surgen en la intercara entre las

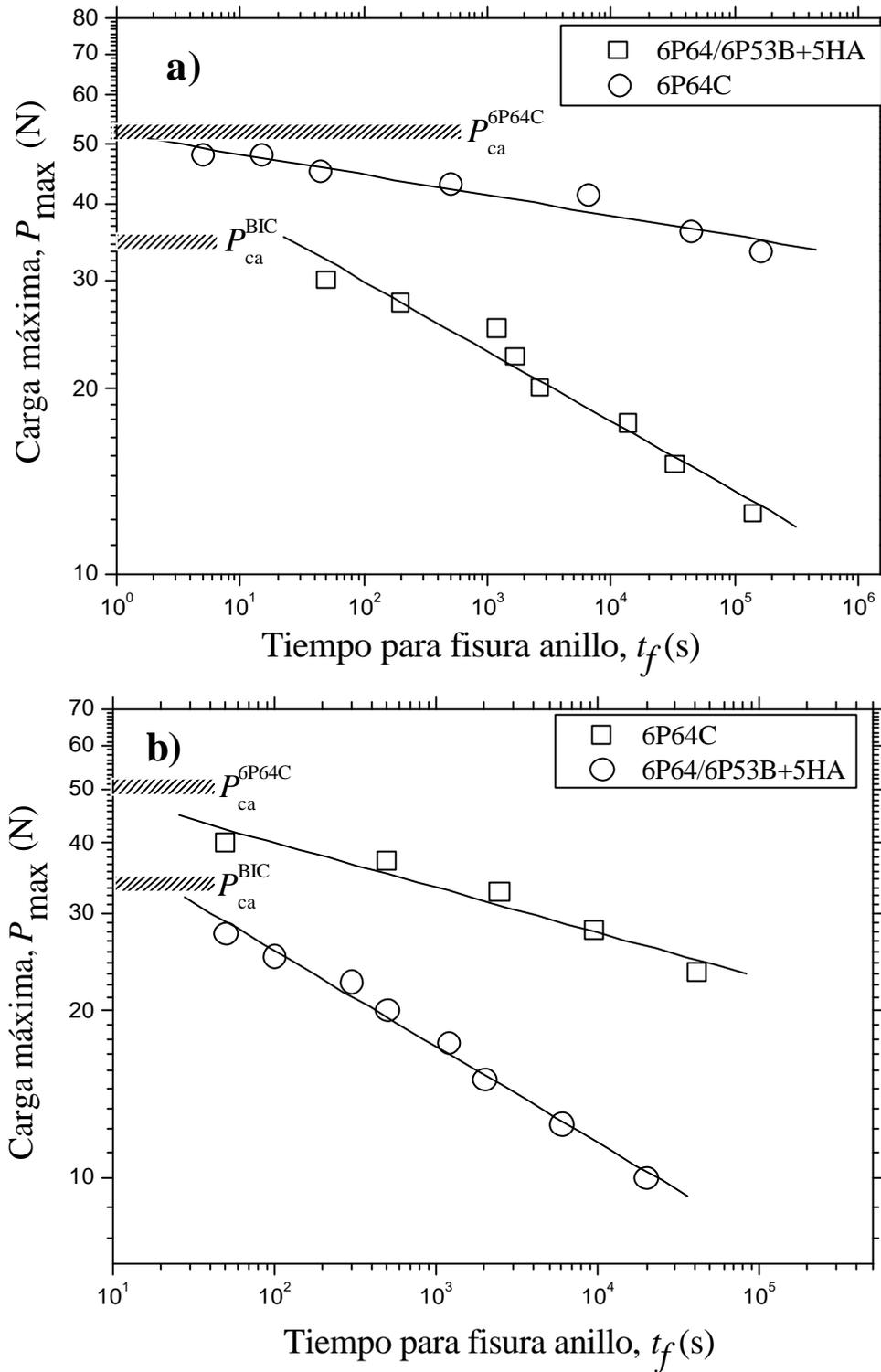


Figura 5.18. Comparación entre las curvas de fisuración tipo anillo en los recubrimientos monocapa (6P64C, $R_e = 1.25$ mm) y bicapa (6P64/6P53B+5HA, $R_e = 0.8$ mm): a) Curvas de fisuración bajo carga estática en aire; b) Curvas de fisuración bajo carga cíclica en aire.

partículas de HA y la matriz vítrea; c) la presencia de fases de muy baja tenacidad como la HA y los cristales producto de la devitrificación de la capa externa, que pueden facilitar la propagación cíclica de las fisuras como se observa en la Fig. 5.19.

La diferente morfología de la fisura anillo en la capa externa bajo carga cíclica (Figs. 5.16 y 5.17), mostrando una mayor tortuosidad y mayor presencia de residuos, es completamente coincidente con las diferencias microestructurales antes descritas y con la mayor degradación de esta capa que se aprecia en la Fig. 5.18b.

Nótese como la degradación cíclica del recubrimiento monocapa es menor, a pesar de la influencia del incremento de la tensión de tracción debido a la deformación plástica cíclica del sustrato. Esto demuestra que son las diferencias microestructurales entre los dos recubrimientos las que determinan su diferente respuesta al contacto cíclico.

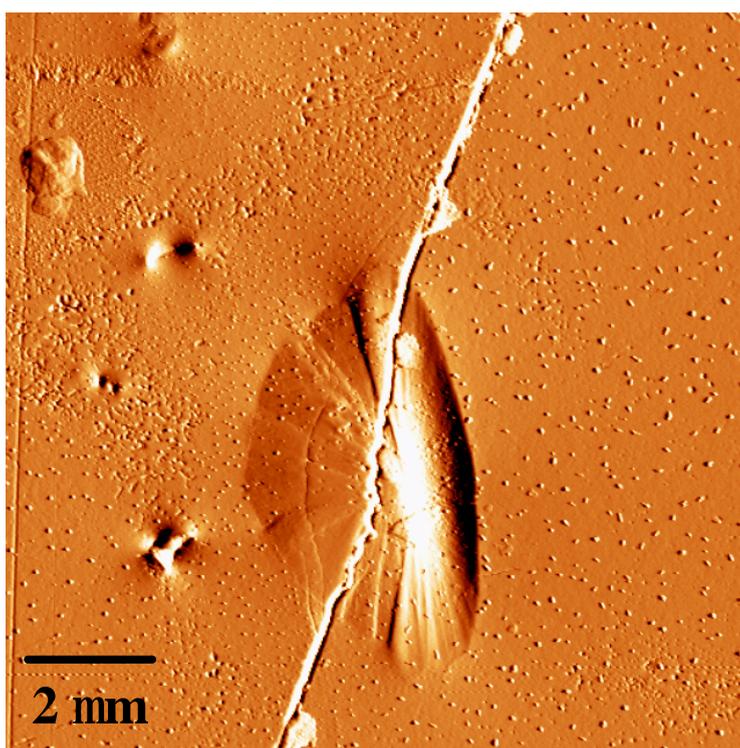


Figura 5.19. Imagen de AFM mostrando un detalle de la fisura anillo cíclica cortando en su camino un cristal en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA.

5.2.3. Análisis de la dependencia del crecimiento de fisura por contacto estático en el recubrimiento bicapa bioactivo

El análisis de la formación de la fisura anillo por contacto estático en el recubrimiento monocapa se basó en un modelo en el cual las fisuras crecen de manera sub-crítica y luego coalescen para formar la fisura anillo. A partir de este modelo se obtuvo la expresión general (sec. 4.1.1):

$$\left[P_{\max}^{1/3} \left(1 + \frac{\sigma_{res}}{C_1 P_{\max}^{1/3}} \right) \right]^n = \frac{\vartheta}{t_f} \quad (4.10)$$

para la cual ya han sido definidas previamente las variables involucradas. A diferencia de la situación del recubrimiento monocapa, en el cual se puede considerar que $\sigma_{res} / C_1 P_{\max}^{1/3} \ll 1$, en la capa externa del bicapa esta simplificación no es posible debido al elevado valor de las tensiones residuales en ésta capa. Por lo tanto, la utilización de la ec. (4.10) requiere un análisis previo de las tensiones residuales.

La consideración sólo del desajuste en expansión térmica entre la capa externa del bicapa y el substrato permite determinar una cota superior de las tensiones residuales a las que esta sometida dicha capa. Esta aproximación es posible, teniendo en cuenta que el efecto del substrato sobre esta capa puede considerarse predominante con respecto al de la capa interna, debido al considerable mayor espesor del substrato. Por lo tanto, mediante la utilización de la ec. (3.15) para los valores correspondientes de $\alpha_{6P53B} = 11.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_{Ti6Al4V} = 9.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $DT = 583^\circ\text{C}$, $E_{6P53B+5HA} = 95 \text{ GPa}$ (Fig. 5.8) y $n = 0.22$, se obtiene un valor de tensiones residuales en la capa externa de $s_{res} \approx (+) 141 \text{ MPa}$. Por lo tanto, el término $\sigma_{res} / C_1 P_{\max}^{1/3}$ no puede ser despreciado con respecto a 1 ya que, calculando la constante C_1 (ec. 3.13), para $F_{ys} = 1$, y evaluando el término en cuestión para el rango de valores de P_{\max} utilizados (10 a 30 N), se demuestra que $\sigma_{res} / C_1 P_{\max}^{1/3} = 1.20 - 1.73$.

La estimación de la tensión residual en la capa externa del bicapa permite ahora conocer el exponente de crecimiento de la fisura bajo carga estática a partir de la ec. (4.10). En la Fig. 5.20 se ha graficado la curva $\log \left[P_{\max}^{1/3} \left(1 + \frac{\sigma_{res}}{C_1 P_{\max}^{1/3}} \right) \right]$ vs. $\log t_f$, utilizando los resultados experimentales de P_{\max} y t_f , y los valores calculados de s_{res} y C_1 . El valor del

exponente n que se obtiene a partir del ajuste de la ec. (4.10) a la curva en la Fig. 5.20 es de $n_{6P53B+5HA} = 59 \pm 3$. Este valor es menor que el exponente determinado para el recubrimiento monocapa a partir del ajuste de sus resultados experimentales de $\log P_{\max}$ vs. $\log t_f$ a la ec. (4.12), $n_{6P64C} = 70 \pm 5$, para tensiones residuales despreciables. Este menor valor del exponente de crecimiento de fisura bajo carga estática del recubrimiento bicapa es consistente con su menor resistencia a la fisuración bajo este tipo de carga. Nótese que la relación entre los valores de los exponentes de los recubrimientos, $n_{6P64C} / n_{6P53B+5HA} = 1.2$, no corresponde a la relación entre las pendientes de las curvas de fatiga estática, $m_{\text{bic}} / m_{6P64C} = 2.9$. Esta aparente inconsistencia denota el papel no despreciable del término que involucra las tensiones residuales en la cinética de fisuración bajo carga estática en el recubrimiento bicapa.

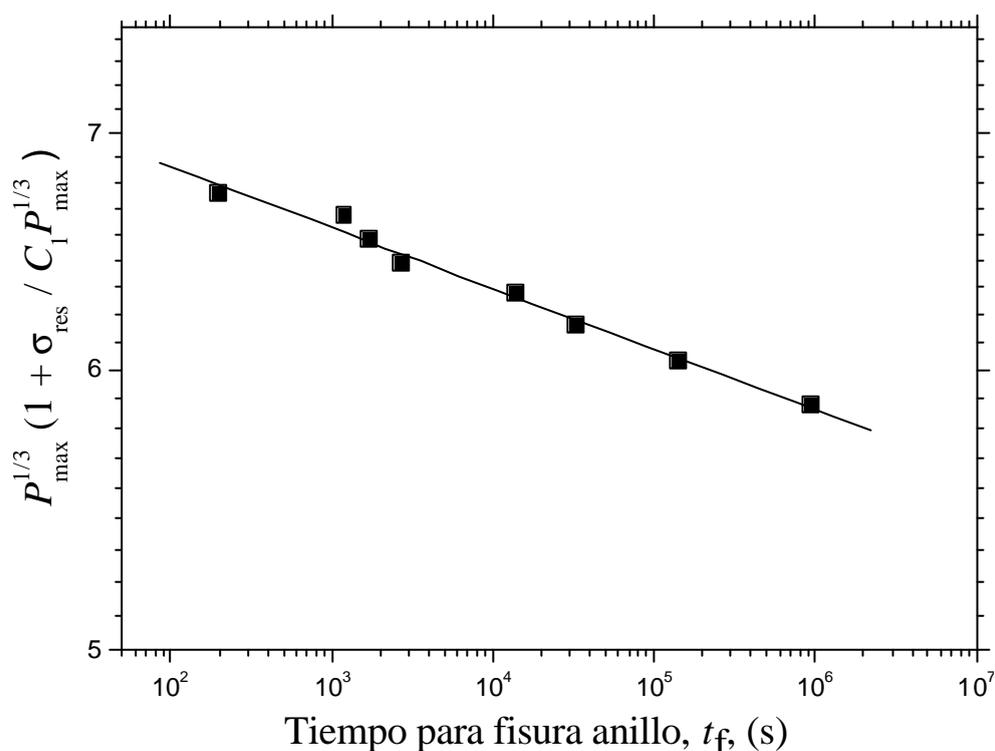


Figura 5.20. Curva del tiempo de formación de la fisura anillo en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA bajo carga estática en aire, considerando el papel de las tensiones residuales según la ec. (4.10) que permite determinar el exponente de crecimiento estático de la fisura, n .

5.2.4. Análisis de la dependencia del crecimiento de fisura por contacto cíclico en el recubrimiento bicapa bioactivo

Para el análisis de la fisuración del recubrimiento bicapa por carga cíclica, se parte de la expresión obtenida para recubrimiento monocapa 6P64C (sec. 3.4.2). Asumiendo el mismo modelo físico utilizado en el caso estático y utilizando la ley de propagación de fisuras bajo cargas cíclicas (ec. 4.18), la expresión obtenida tiene la forma general:

$$\left[P_{\max}^{1/3} \left(1 + \frac{\sigma_{res}}{C_1 P_{\max}^{1/3}} \right) \right]^{p+q} = \frac{\omega}{(1-R)^p N_p} \quad (4.20)$$

para la cual ya han sido definidas previamente todas las variables involucradas. Como en el caso estático, para la utilización de esta expresión en el recubrimiento bicapa no es posible desprestigiar el término que involucra las tensiones residuales. Una vez estas tensiones han sido estimadas, es posible la determinación del exponente total de crecimiento de fisura por carga cíclica ($p + q$) a partir de la ec. (4.20), graficando la

curva $\log \left[P_{\max}^{1/3} \left(1 + \frac{\sigma_{res}}{C_1 P_{\max}^{1/3}} \right) \right]$ vs. $\log N_f$, teniendo en cuenta que $N_p \propto N_f$ (sec. 4.2.2). En

la Fig. 5.21 se ha graficado esta curva de manera que el exponente total extraído a partir de su pendiente y del ajuste a la ec. (4.20), es de $p + q = 42.6 \pm 2$. Este valor es mayor al exponente determinado para el monocapa 6P64C en la sección 3.4.2, $p + q = 33.2 \pm 5$, confirmando la mayor sensibilidad del recubrimiento bicapa a la fisuración bajo carga cíclica. El mayor valor del exponente total en el bicapa es la consecuencia de la mayor dependencia del crecimiento de fisura cíclica con P_{\max} y ΔP (K_{\max} y DK), debido a las claras diferencias microestructurales entre los dos recubrimientos las cuales permiten que el mecanismo por el cual la fisura crece cíclicamente en recubrimiento bicapa sea más severo.

Como en el caso de la fisuración bajo carga estática, nuevamente cabe destacar la importancia del término de las tensiones residuales, tal que, cuando este se omite, ajustando los resultados experimentales de $\log P_{\max}$ vs. $\log N_f$ a la ec. (4.21), el exponente total que se obtiene es $p + q = 17.4 \pm 1$, como se aprecia en la Fig. 5.15. Este exponente indica erróneamente una menor sensibilidad del recubrimiento bicapa a la fisuración bajo carga cíclica.

5.2.5. Conclusiones

Esta sección se ha dedicado al análisis de la respuesta del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA al contacto Hertziano estático y cíclico en aire. Para ello se ha

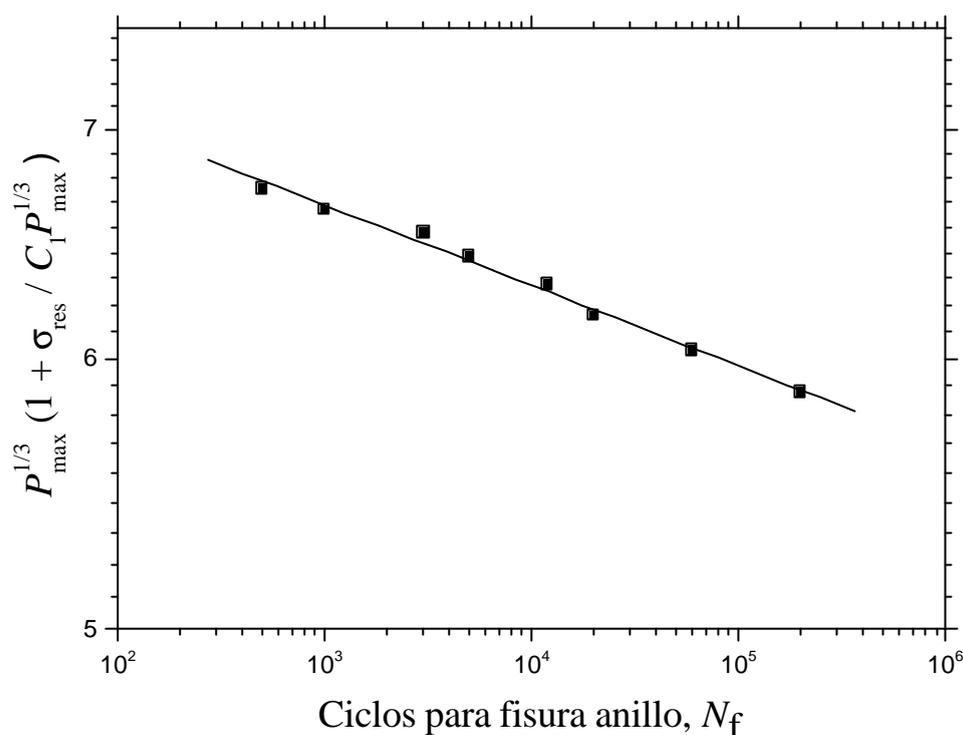


Figura 5.21. Curva del número de ciclos para la formación de la fisura anillo en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA en aire, considerando el papel de las tensiones residuales según la ec. (4.20) que permite determinar el exponente total de crecimiento de la fisura bajo carga cíclica, $p + q$.

evaluado inicialmente la cinética de la fisuración bajo ambos tipos de carga y sus mecanismos. Seguidamente se ha comparado la respuesta del bicapa con el monocapa 6P64C, y, finalmente, se ha discutido la dependencia del crecimiento de fisuras en el recubrimiento bicapa a la luz del modelo utilizado para describir el comportamiento del recubrimiento monocapa. Así, las principales conclusiones alcanzadas con este trabajo son las siguientes:

- El estudio de la fisuración tipo anillo en el recubrimiento bicapa bajo contacto estático y cíclico ha mostrado su degradación bajo ambos tipos de carga. La

degradación bajo carga estática se atribuye al mecanismo clásico de fisuración de sólidos vítreos por corrosión bajo tensión, atendiendo a la morfología recta de la fisura. Por otro lado, la mayor sensibilidad observada bajo contacto cíclico es atribuida, como en el recubrimiento monocapa, a un mecanismo de reducción del apantallamiento que ejercen inicialmente las microfisuras con respecto a la punta de las fisuras pre-existentes, precursoras de la fisura anillo definitiva. Este mecanismo se ha visto reflejado en la forma característica de la fisura, con un camino tortuoso y presencia de residuos entre sus caras, contraria a la fisura observada bajo carga estática.

- La comparación entre la respuesta al contacto estático y cíclico en aire de ambos recubrimientos, monocapa y bicapa, ha demostrado, como en el caso monotónico, el mejor comportamiento del recubrimiento monocapa. En lo que respecta a los ensayos bajo carga estática, la mayor degradación observada en el recubrimiento bicapa se debe fundamentalmente a su composición química que lo hace más susceptible a la disolución y, por lo tanto, a la corrosión bajo tensión. Otros factores como las elevadas tensiones residuales térmicas en la capa externa por su desajuste con el sustrato y de la matriz vítrea por su desajuste con las partículas de HA, también aceleran el efecto de la fisuración bajo carga estática. La presencia de otras fases además de la HA, como las que resultan de la devitrificación del vidrio, no sólo generan tensiones residuales localmente elevadas, sino que también reducen la resistencia a la propagación de fisuras debido a su baja tenacidad. Se observa también una mayor degradación en el recubrimiento bicapa bajo carga cíclica, lo cual se atribuye a las diferencias microestructurales de los recubrimientos. En el bicapa, el mecanismo de reducción del apantallamiento es aún más severo debido a la mayor cantidad y longitud de las microfisuras presentes en el seno de la matriz vítrea y al mayor tamaño de las fisuras pre-existentes que emanan de la intercara entre las partículas de HA y la matriz de vidrio. Nótese que, a pesar de la clara influencia del sustrato en la respuesta al contacto estático y cíclico del monocapa, la degradación es mayor en el bicapa, demostrando el papel predominante de las diferencias microestructurales y químicas en el diferente comportamiento de los recubrimientos.
- El análisis del crecimiento de fisuras en el recubrimiento bicapa bajo carga estática, utilizando el modelo desarrollado para describir el comportamiento del recubrimiento monocapa, ha mostrado un menor exponente de crecimiento de fisura

en el bicapa. El análisis ha demostrado también la importancia de las tensiones residuales en el valor del exponente, tal que su omisión implica una subvaloración del exponente determinado. El mismo análisis llevado a cabo para la fisuración bajo carga cíclica en el bicapa permitió obtener un valor del exponente total de la ley modificada de Paris-Erdogan mayor al determinado para el monocapa. Esta tendencia es consistente con la mayor degradación del recubrimiento bicapa y refleja la mayor dependencia del crecimiento de fisura con respecto a K_{\max} y DK en este recubrimiento. El mayor valor de este exponente total demuestra el mayor efecto del mecanismo de reducción del apantallamiento, el cual permite que exista la degradación bajo carga cíclica. También en la determinación del exponente total del crecimiento de fisura bajo carga cíclica se ha demostrado la importancia de considerar las tensiones residuales.

- La comparación de los resultados estáticos y cíclicos ha demostrado la mayor resistencia mecánica de la capa interna. Como en el caso de la comparación de la respuesta monotónica, este resultado verifica la eficacia del criterio a partir del cual se ha diseñado este recubrimiento en el cual se espera que la capa interna cumpla la función de mantener la integridad estructural del sistema.

5.3. Degradación del recubrimiento bicapa bioactivo bajo contacto Hertziano estático y cíclico en fluido fisiológico simulado (SBF)

Durante el desarrollo de este trabajo se ha establecido que el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA ha sido diseñado específicamente para ser utilizado sobre los implantes y prótesis de titanio comercialmente puro (Ti c.p.) y de la aleación Ti6Al4V. Por lo tanto, al conocimiento adquirido sobre el comportamiento de este recubrimiento en las anteriores caracterizaciones es necesario sumar la evaluación de su comportamiento mecánico en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF). Este es el principal objetivo de esta sección, para el cual se ha utilizado la misma metodología del contacto Hertziano empleada hasta ahora en este trabajo.

En esta sección se describe inicialmente la evolución microestructural del recubrimiento bicapa durante 2 meses de inmersión estática en SBF para permitir la precipitación

suficientemente uniforme y homogénea de la HCA, tiempo equivalente también al periodo de cicatrización después del procedimiento quirúrgico de implantación dental. Seguidamente se describe la respuesta del recubrimiento bicapa en presencia del SBF, después de la precipitación de HCA, al contacto Hertziano estático y cíclico. Finalmente se proponen mecanismos para la degradación de este recubrimiento bajo estos tipos de carga en presencia del SBF y se presentan las principales conclusiones de este apartado.

5.3.1. Evolución microestructural del recubrimiento bicapa bioactivo en presencia del fluido fisiológico simulado (SBF)

El aspecto de la superficie del recubrimiento bicapa después de diferentes tiempos de inmersión en SBF a 37°C se resume en las fotografías de la Fig. 5.22. En esta figura se aprecia como ya para un día de inmersión (Fig. 5.22b) se han formado los primeros aglomerados de cristales de hidroxiapatita carbonatada (HCA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2$). Para 3 días de inmersión (Fig. 5.22c), la vista superior muestra como la capa precipitada ha pasado a ser uniforme y homogénea, cubriendo gran parte del área superficial del recubrimiento. El espectro del análisis por EDS (Fig. 5.23c) y el patrón de difracción de rayos X de la capa precipitada para 2 meses de inmersión (Fig. 5.24) corresponden a la capa de HCA que típicamente se obtiene por inmersión de los vidrios bioactivos en SBF. La observación detallada de esta capa por SEM (Fig. 5.25) muestra que la capa precipitada esta compuesta por cristales nanométricos (50 – 100 nm) de morfología acicular.

La evolución del espesor de la capa de HCA con el tiempo de inmersión en SBF (Fig. 5.26) pone de relieve que el espesor se estabiliza en un valor entre 30 y 40 μm a partir de unos 40 a 60 días de inmersión. Una vez se alcanza esta saturación del crecimiento de la capa HCA, es posible distinguir 4 regiones a partir del análisis por SEM-EDS de la sección transversal del recubrimiento (Fig. 5.27): 1. La capa interna 6P64 (~ 50 μm) en contacto con la aleación, la cual permanece inalterada; 2. La capa externa remanente de 6P53B+5HA de aproximadamente 40 μm de espesor. En su parte más externa se pueden observar algunas fisuras debidas al efecto de la corrosión por el SBF bajo las tensiones residuales de tracción a las cuales esta sometida esta capa; 3. Una capa rica en Si (~ 20 μm) asociada al mecanismo previo a la precipitación de la HCA descrito por Hench y

col. [35] y que aparece visiblemente fisurada por las mismas razones antes expuestas; 4. Finalmente, la capa precipitada de HCA ($\sim 30 - 40 \mu\text{m}$) aparece considerablemente

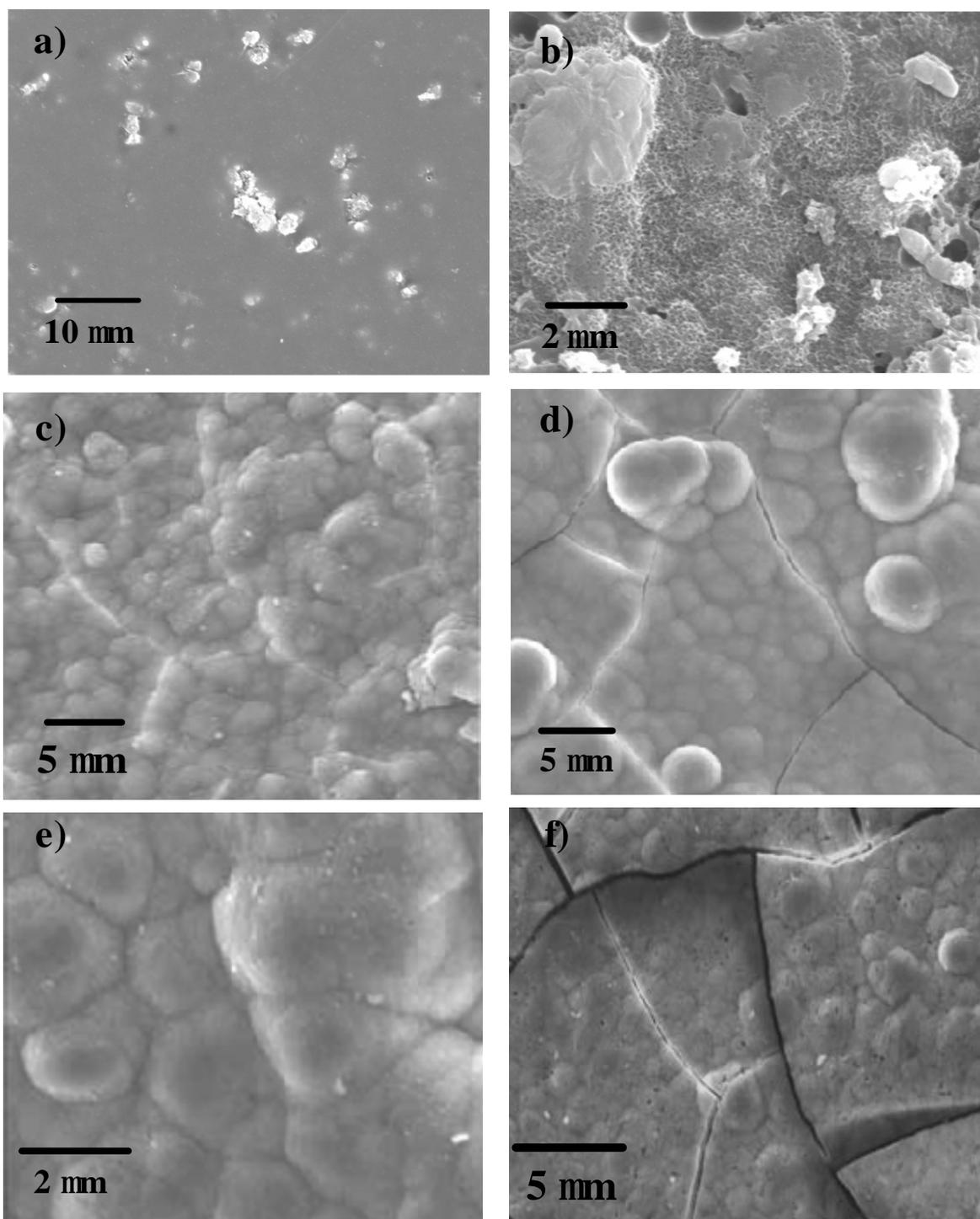


Figura 5.22. Evolución del proceso de precipitación de HCA sobre la superficie del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA en presencia de SBF a 37°C: a) $t = 0$; b) $t = 1$ día; c) $t = 3$ días; d) $t = 2$ semanas; e) $t = 1$ mes; f) $t = 2$ meses.

fisurada esta vez no sólo por efecto de las elevadas tensiones residuales de tracción bajo las cuales se produce la precipitación, sino también debido a la deshidratación que sufre dicha capa durante su preparación para ser observada al SEM.

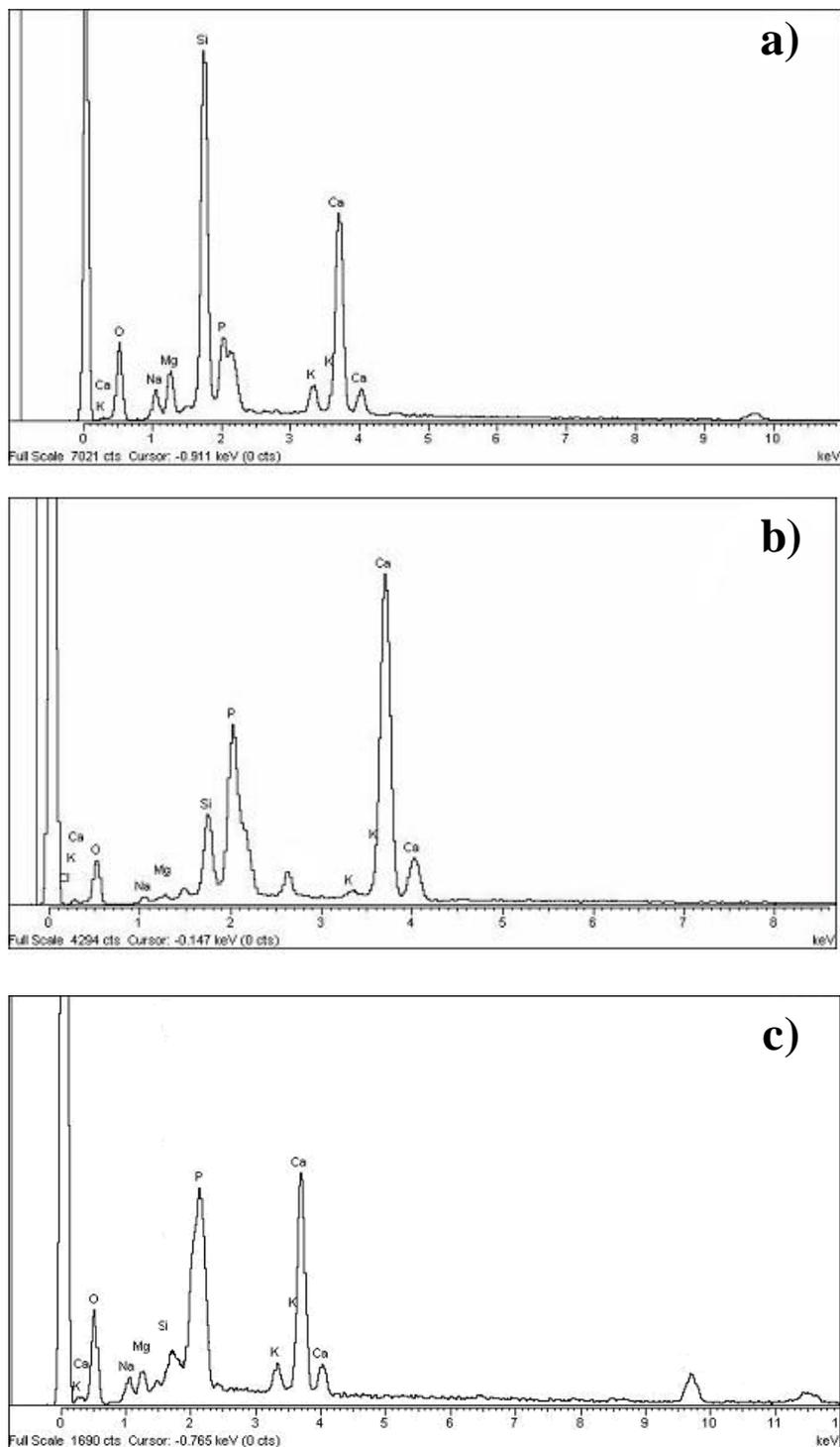


Figura 5.23. Evolución del análisis por EDS de la superficie del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA en presencia de SBF a 37°C: a) $t = 0$; b) $t = 3$ días; c) $t = 2$ meses.

Las observaciones anteriores de la capa precipitada de HCA son consistentes con los mecanismos que se han propuesto para describir las reacciones superficiales en los vidrios bioactivos en SBF. Además se ha observado que estos mecanismos son también consistentes con la evolución del pH de la solución durante los primeros días de inmersión de las muestras recubiertas (Fig. 5.28). En efecto, se observa un rápido incremento del pH alcanzando un valor aproximado de 9 durante los primeros minutos, mientras que durante los siguientes 7 días se mantiene prácticamente constante. El importante incremento inicial es consecuencia de la etapa previa a la precipitación de la capa de HCA, en la cual se presenta un rápido intercambio de Na^+ ó K^+ con iones H^+ ó H_3O^+ de la solución, que a su vez, promueve la formación de los silanoles (Si-OH) en la intercara con el medio.

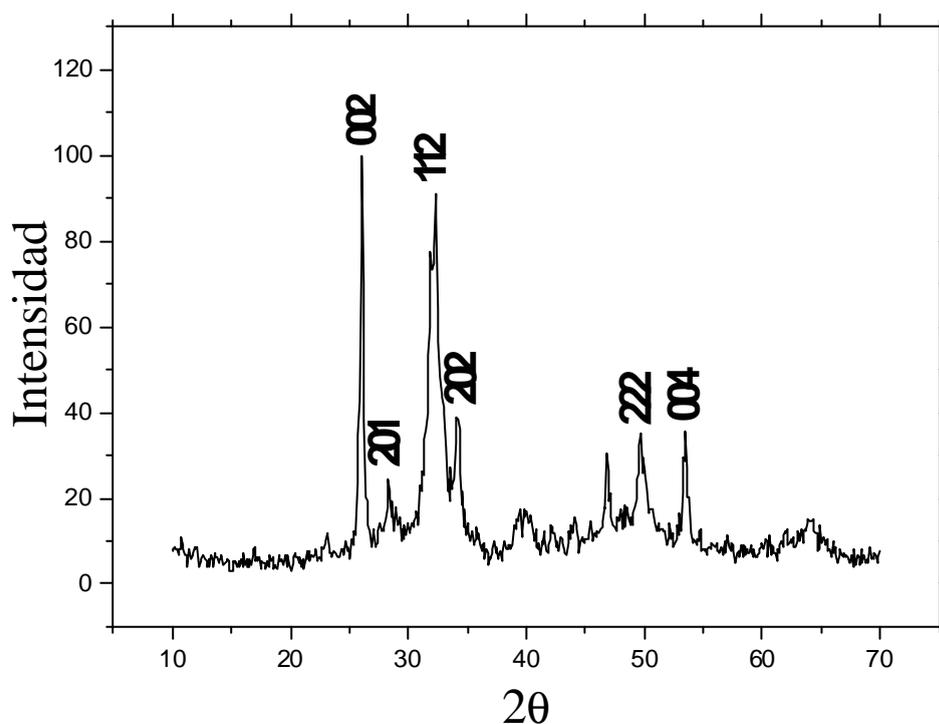


Figura 5.24. Patrón de difracción de rayos X del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión en SBF a 37°C.

En un trabajo reciente [72] se demostró que la HA en la capa externa del recubrimiento bicapa fue el único fosfato, entre varios utilizados, capaz de promover la precipitación de HCA en la superficie. En este mismo trabajo se concluyó que las partículas de HA actúan como centros de nucleación para la precipitación de la HCA, aunque la matriz

del vidrio 6P53B juega también un papel determinante en la cinética de la precipitación ya que, al ser un vidrio de bajo contenido de SiO_2 , facilita los procesos de disolución e intercambio iónico necesarios.

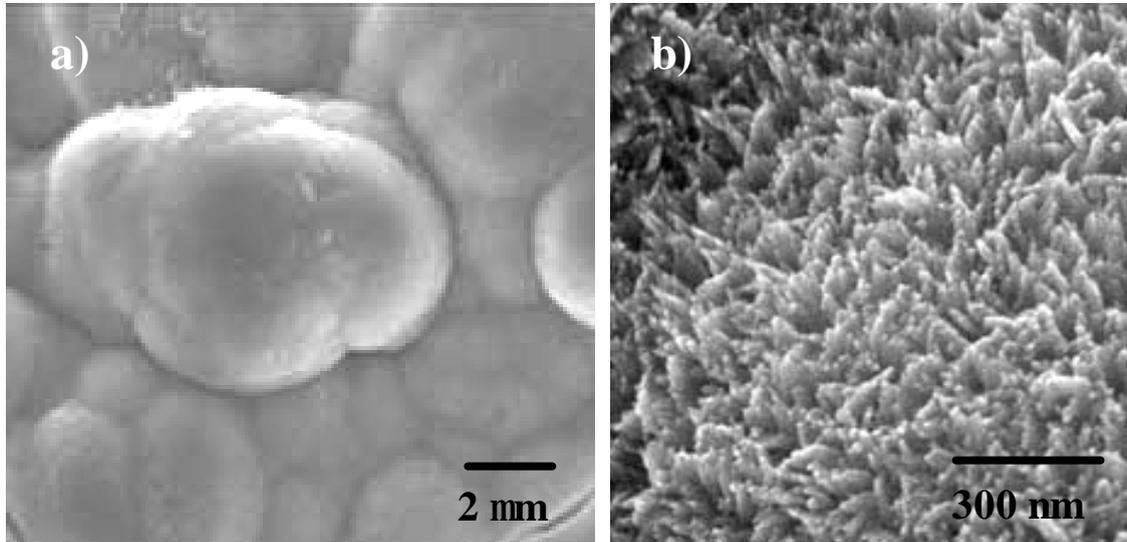


Figura 5.25. Morfología de la capa precipitada de HCA sobre el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión en SBF a 37°C: a) Aglomerados de forma aproximadamente esférica; b) Forma mayoritariamente acicular de los cristales de HCA.

5.3.2. Respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto monotónico en fluido fisiológico simulado (SBF)

Una vez superado el período de 2 meses de incubación de las muestras, estas fueron dispuestas para los ensayos de contacto, siempre en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF). El aspecto superficial y transversal del recubrimiento, justo antes de los ensayos, es el que aparece en las Figs. 5.25 y 5.27. Siguiendo la metodología utilizada en las caracterizaciones anteriores, inicialmente se ha evaluado la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto monotónico, utilizando sólo la esfera de radio $R = 0.8$ mm.

En la Fig. 5.29 se presentan las fotografías características del daño producido durante los ensayos monotónicos. A diferencia de lo observado hasta ahora en los recubrimientos ensayados en aire, sin ningún tratamiento de inmersión previo, en este caso el primer daño no es la típica fisura anillo. En su lugar se presenta una marca

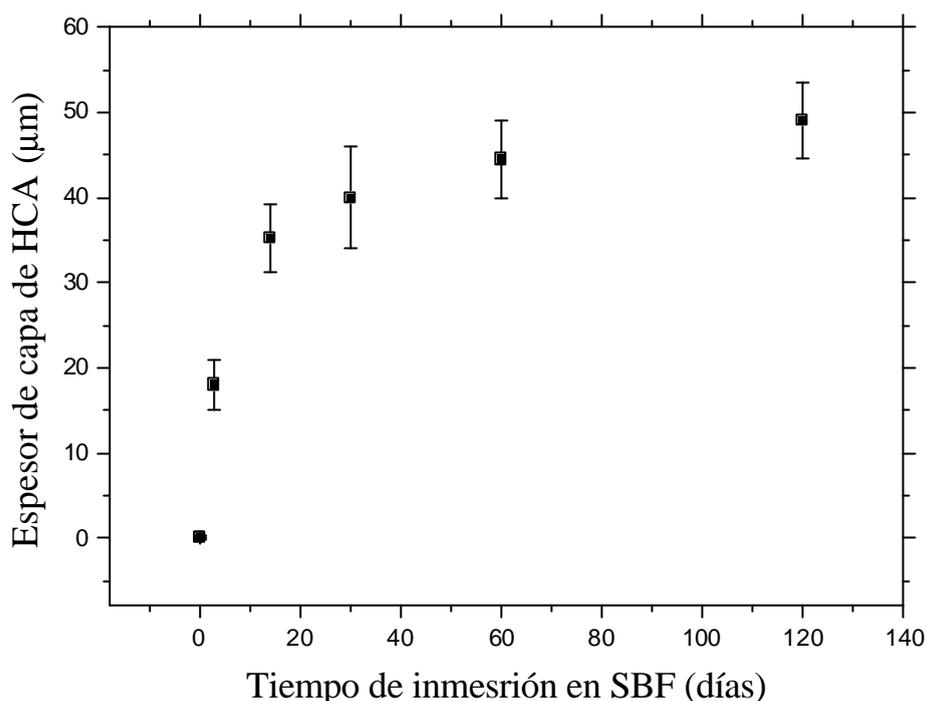


Figura 5.26. Evolución de la capa precipitada de HCA con el tiempo de inmersión en SBF a 37°C.

residual de forma circular que denota el colapso de la capa en la zona de contacto. Este daño es la consecuencia de la baja cohesión entre los cristales de HCA precipitados, sumado a la importante fisuración que presenta la capa y a la baja tenacidad intrínseca de la misma. Todos estos factores hacen que el campo de tensiones que se genera se distinga del campo Hertziano en un sólido continuo y homogéneo. Por tanto, no se forma necesariamente la fisura anillo y, en su lugar, se induce el colapso de los aglomerados de cristales de HCA. Este colapso se ve reflejado en el aplastamiento de cristales por el deslizamiento entre ellos y en la fractura por pandeo de aquellos que están orientados en la dirección normal a la superficie de contacto. El mecanismo de daño en materiales poco cohesionados y altamente frágiles permite que la zona dañada debajo del contacto crezca de manera similar al daño cuasi-plástico típico en ciertos cerámicos, como fue observado por She y col. [193] al estudiar el daño Hertziano monotónico en Si_3N_4 altamente poroso (Fig. 5.30). Sin embargo, en estos casos se presenta cierta estratificación de la deformación debido al colapso discontinuo de la estructura porosa, con fenómenos de aplastamiento de la microestructura entre dos

procesos de colapso hasta alcanzar la configuración definitiva del daño. Una vez los cristales que entran en contacto con la esfera se fracturan o deslizan entre ellos y los residuos se compactan en los espacios disponibles, permitiendo que la carga se transfiera a más cristales circundantes. Al seguir incrementando la carga, se alcanza una nueva condición crítica en estos cristales vecinos y se repite un nuevo evento de colapso de la microestructura.

La evolución de la magnitud del daño al aumentar la carga máxima monotónica se muestra en la Fig. 5.31, utilizando la proyección del área dañada (PDA) como criterio para caracterizar dicha magnitud. Nótese el importante incremento en la magnitud del daño que se presenta para una carga máxima de 50N, el cual está asociado con la aparición de la delaminación de la intercara entre las capas de los recubrimientos vítreos (Fig. 5.29c), que se pone de manifiesto con las franjas de interferencia.

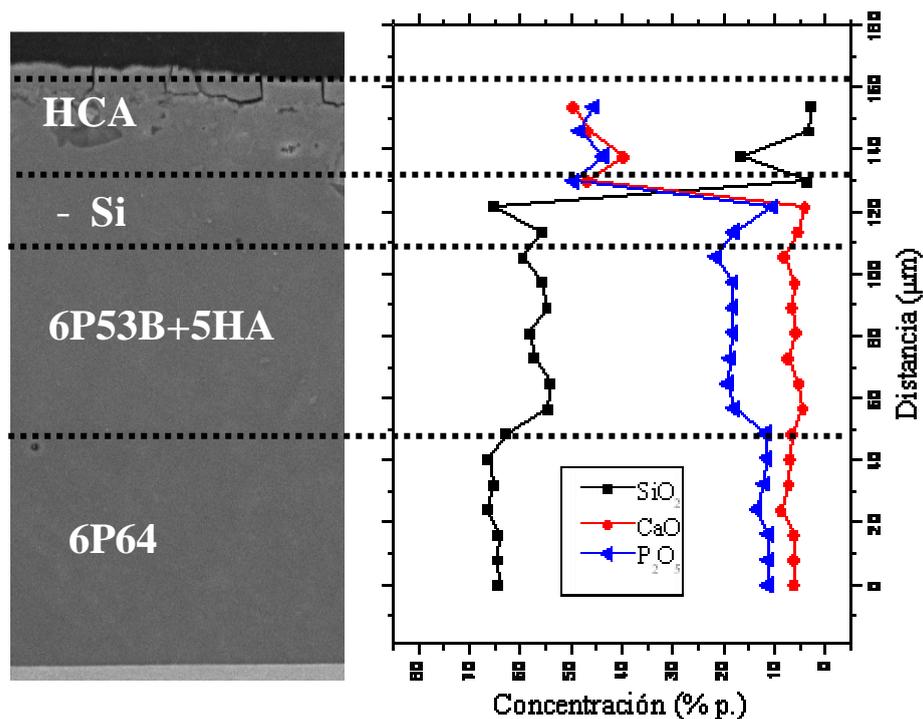


Figura 5.27. Aspecto de la sección transversal de recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión en SBF a 37°C y perfil EDS de composición asociado.

5.3.3. Respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto estático y cíclico en fluido fisiológico simulado (SBF)

Debido a la imposibilidad de generar la fisura anillo durante el contacto monotónico del recubrimiento bicapa en SBF, ha sido necesario asumir otro criterio de daño para estudiar la degradación del recubrimiento al contacto estático y cíclico. Como en los ensayos monotónicos antes descritos, el criterio asumido ha sido la proyección del área dañada (PDA), de manera que se ha determinado la evolución de este parámetro con el tiempo de contacto, t_c , para un conjunto de valores de carga máxima, P_{max} , tanto en los ensayos de contacto estático y cíclico. En la Fig. 5.32 se presentan las mejores correlaciones encontradas entre los valores experimentales de PDA en función de P_{max} y t_c , en los ensayos estáticos y cíclicos. A partir de éstas superficies de correlación es evidente que el recubrimiento se degrada bajo ambos tipos de carga ya que los valores de PDA son mayores a los producidos monotonicamente para el mismo valor de P_{max} . De la Fig. 5.32 también se desprende que la degradación bajo carga cíclica ha sido más severa ya que la superficie correspondiente está por encima de la superficie estática para todo el rango de valores de P_{max} . Si el único mecanismo que actúa durante la aplicación de cargas cíclicas es la corrosión bajo tensión, el daño bajo carga cíclica será siempre menor que el correspondiente a un ensayo estático con una carga constante e igual al pico de la carga cíclica, para un mismo tiempo de contacto. Por consiguiente, la curva cíclica experimental esperada debería estar por debajo (menor daño) de la curva estática experimental. Sin embargo, la superficie correspondiente a los ensayos cíclicos esta incluso por encima de la curva estática (Fig. 5.32), lo cual implica la actuación de mecanismos adicionales de deterioro bajo cargas cíclicas. El tiempo de contacto durante los ensayos cíclicos ha sido calculado directamente a partir de la expresión $t_c = N/f$, por lo que el tiempo efectivo bajo la acción de P_{max} es menor. Esto significa que la superficie cíclica real en la Fig. 5.32 estaría aún más por encima de la superficie estática, denotando, por lo tanto, una degradación bajo carga cíclica aún mayor de la que indica la comparación que se presenta en dicha figura.

Una caracterización detallada de la evolución de los daños estáticos y cíclicos con el tiempo de contacto, explica la sensibilidad del recubrimiento a cargas cíclicas. En las Fig. 5.33 y 5.34 se esquematizan los mecanismos de daño propuestos bajo carga estática y cíclica, respectivamente, en función del tiempo de contacto. La caracterización por SEM-EDS y del perfil de penetración de los diferentes daños asociados al incremento en el tiempo de contacto se presenta en las Figs. 5.35 a 5.37.

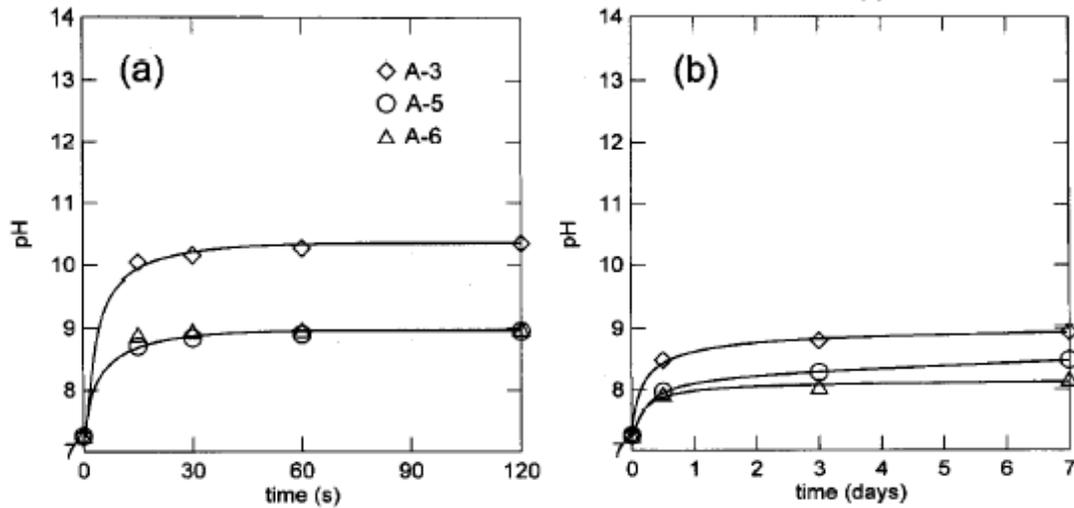


Figura 5.28. Evolución del pH de la solución de SBF con el tiempo de contacto con la superficie del vidrio bioactivo: a) Medición justo en la intercara vidrio/SBF; b) Medición en el seno de la solución. Las muestras A-3 y A-5 corresponden a vidrios con 54 % p. y 56 % p. de SiO_2 , respectivamente [65].

Las curvas de PDA en función de tiempo de contacto estático para los diferentes valores de P_{\max} (Fig. 5.33) permiten diferenciar esencialmente dos comportamientos distintos. Por un lado, para los valores menores de P_{\max} (20N – 30N) se aprecia que el PDA es básicamente proporcional a t_c , lo cual es consecuencia del efecto de la corrosión bajo tensión concentrado exclusivamente en la capa precipitada de HCA, como se demuestra con el análisis por EDS en el centro del daño (Fig. 5.36a) y con la máxima profundidad que muestra el perfil de penetración (Fig. 5.37a). Para los mayores valores de P_{\max} el incremento del PDA ya no es constante y se presentan cambios asociados a diferentes mecanismos. Durante la primera etapa del contacto el daño se concentra en la capa de HCA como en el régimen antes descrito, lo cual se demuestra por la similitud de las pendientes. El primer cambio de pendiente (punto A) se debe al contacto de la esfera con la capa remanente de 6P53B+5HA la cual, al ser menos resistente a la disolución en SBF, implica un incremento del daño por el mayor efecto de la corrosión bajo tensión que se ve reflejado en una mayor pendiente a partir de este punto. El análisis por EDS (Fig. 5.36b) y la máxima profundidad del daño (Fig. 5.37c) para el valor de P_{\max} y t_c correspondientes al punto A en la Fig. 5.33 corroboran la coincidencia del daño con la capa remanente de 6P53B+5HA. El siguiente cambio (punto B) coincide con el contacto de la esfera con la capa interna de 6P64 la cual, siendo más resistente a la disolución

que la capa externa, implica una reducción en la pendiente de PDA vs. t_c ya que el efecto de la corrosión bajo tensión es menor. Nuevamente el análisis por EDS (Fig. 5.36c) y la profundidad del daño (Fig. 5.37e) correspondientes a este punto confirman la localización del daño justo en la capa interna 6P64. Cabe destacar, entonces, el efecto protector que ejerce sobre el metal la capa interna, con respecto a la degradación de la capa externa. Este resultado es coherente con el mejor comportamiento de la capa interna a la fisuración bajo carga estática en aire, observado por comparación en la sección 5.2.2.

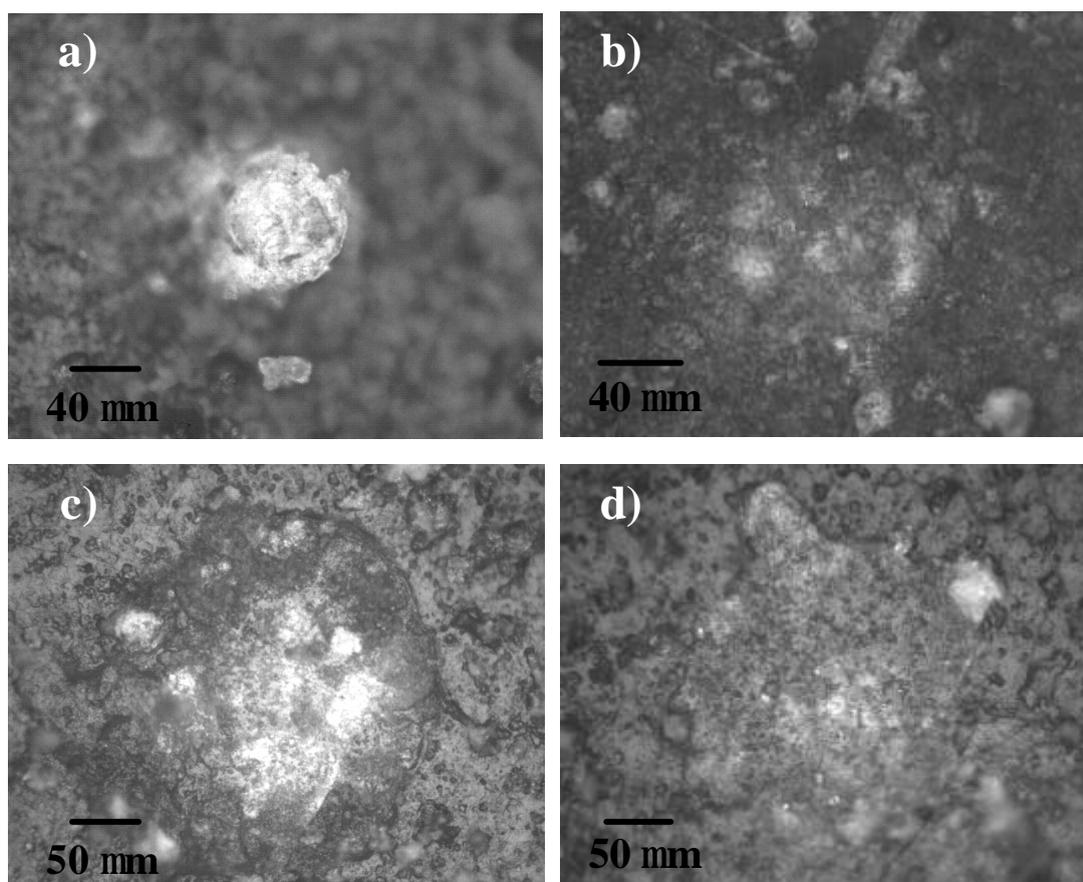


Figura 5.29. Morfología de los daños producidos durante el contacto Hertziano monotónico ($R_e = 0.8$ mm) del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión en SBF a 37°C: a) $P_{\max} = 30$ N; b) $P_{\max} = 40$ N; c) $P_{\max} = 50$ N; d) $P_{\max} = 60$ N.

El análisis de las curvas de PDA en función del tiempo de contacto cíclico permite diferenciar también regímenes en los cuales el incremento del daño está claramente influenciado por el valor de P_{\max} (Fig. 5.34).

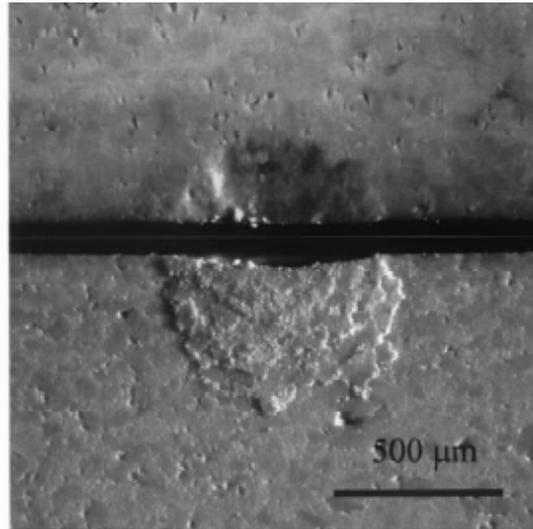


Figura 5.30. Impresión residual producida sobre Si_3N_4 poroso durante el contacto Hertziano monotónico con una esfera de WC-Co con radio $R_c = 1.67$ mm y $P_{\max} = 1000$ N [193].

Para los menores valores de P_{\max} el daño se concentra básicamente en la capa precipitada de HCA, en todo el rango de t_c . Así, el daño generado en la capa de HCA durante el primer contacto es igual al que se presenta durante el contacto estático como consecuencia del colapso de dicha capa. En los ciclos posteriores, el incremento de daño se debe a la combinación del efecto de corrosión bajo tensión en la capa precipitada con la formación de un daño cuasi-plástico en la capa remanente de 6P53B+5HA. La importante microfisuración que presenta esta capa, la cual ya ha sido comentada, la hace susceptible a la generación de daño permanente por carga cíclica debajo de la zona de contacto. Las microfisuras se comportan como defectos de deslizamiento que, debido a la tensión de cizalladura cíclica inducida entre sus caras por el contacto, generan residuos que permiten el crecimiento de las microfisuras y la coalescencia entre ellas que se traduce en un daño permanente. Este es un mecanismo que ya ha sido reportado en la literatura para explicar la generación de daño permanente por contacto cíclico en diferentes materiales cerámicos microfisurados [113].

Nótese que son estas mismas microfisuras las que permiten que se presente la formación de la fisura anillo bajo carga cíclica cuando la superficie libre del recubrimiento se somete directamente al contacto cíclico (sec. 4.2). En presencia del SBF predomina el daño cuasiplástico cíclico sobre la formación de la fisura anillo bajo carga cíclica

debido a la inhibición que se presenta para la formación de ésta fisura debido a la modificación del campo de tensiones Hertziano. El efecto combinado de la corrosión bajo tensión de la capa de HCA en SBF y del daño cuasi-plástico cíclico de la capa remanente 6P53B+5HA explica la mayor severidad del daño cíclico para los menores valores de P_{\max} que se evidencia observando la forma del daño en el centro del contacto (Figs. 5.35a y b) y su mayor profundidad (Figs. 5.37a y b). La concentración de este daño en la capa de HCA se confirma con el análisis por EDS (Fig. 5.36a) y la profundidad del daño (Fig. 5.37b) para estos valores de P_{\max} .

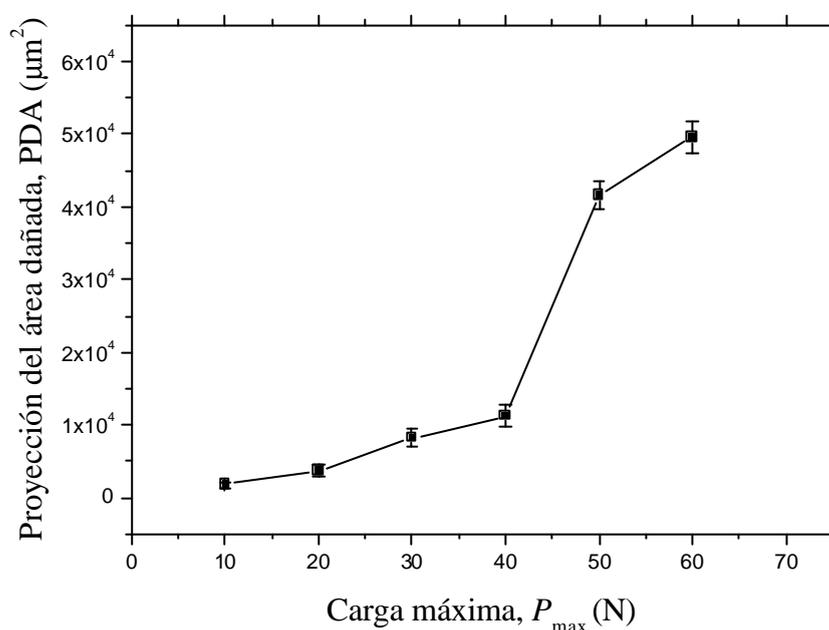


Figura 5.31. Evolución de la proyección del área dañada (PDA) en el recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA debido al contacto monotónico después de 2 meses de inmersión y en presencia de SBF a 37°C.

Durante los primeros ciclos el daño se concentra en la capa de HCA pero debido a la suma del efecto de corrosión bajo tensión y del daño cuasi-plástico cíclico de la capa remanente de 6P53B+5HA debido a las microfisuras uniformemente distribuidas que contiene. La comparación entre el daño bajo carga estática y cíclica en el centro del contacto (Figs. 5.35c y 5.35d) muestra la mayor severidad del daño cíclico reflejado en la presencia de mayor fisuración. El análisis por EDS en el centro del contacto (Fig. 5.35d) y la medición de la profundidad del mismo (Fig. 5.36a) demuestran que el daño se concentra en la capa de HCA para valores bajos de P_{\max} y reducido número de ciclos, N .

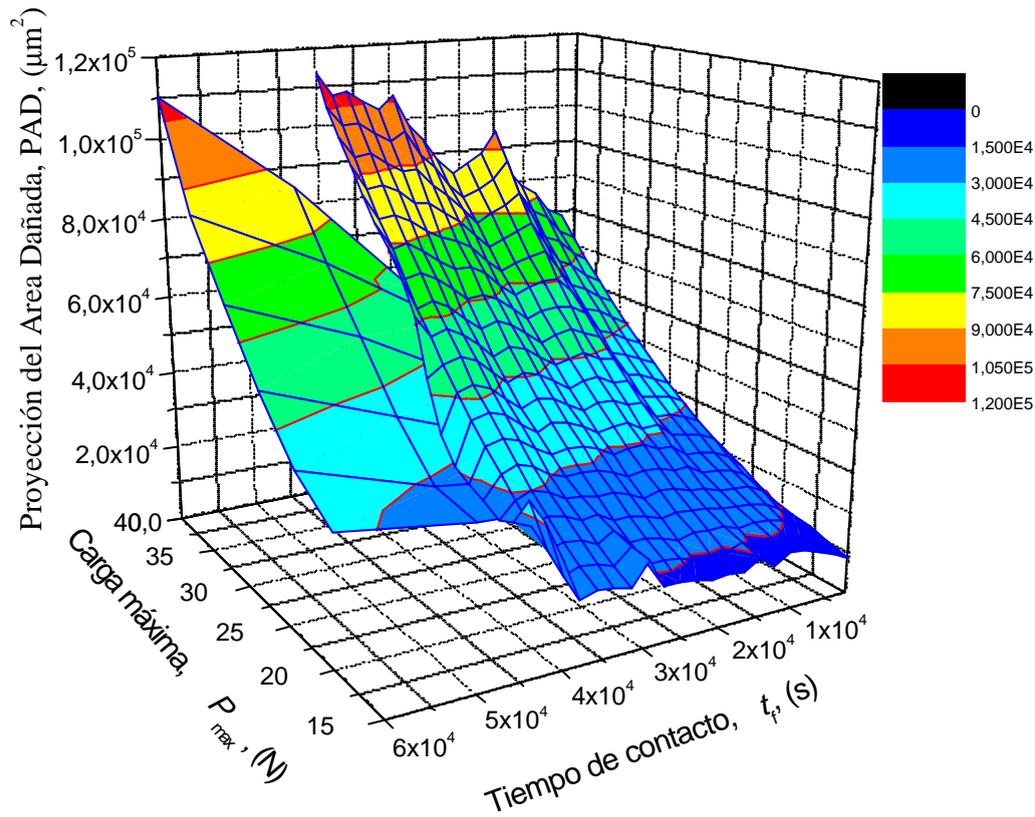


Figura 5.32. Superficies de valores de la proyección del área dañada (PAD) durante el contacto estático y cíclico del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión y en presencia de SBF a 37°C .

En el extremo opuesto, es decir, al aumentar el número de ciclos y en el régimen de valores altos de P_{max} se presenta el primer cambio de pendiente en el punto A de la curva de daño (Fig. 5.34), el cual está asociado al contacto físico directo de la esfera con la capa remanente de 6P53B+5HA, como se ha verificado mediante análisis por EDS en el centro del daño (Fig. 5.36c) y análisis del perfil de penetración (Fig. 5.37d). Nótese que después del punto A el daño parece estabilizarse para luego aumentar con una pendiente similar a la que precede a éste punto en la curva. La estabilización del valor de PDA puede ser consecuencia de la oposición que presenta la capa remanente de 6P53B+5HA, una vez la esfera la contacta, ya que ésta capa es más resistente a la degradación bajo carga cíclica, estableciendo una especie de barrera a la continuación del crecimiento del daño. Esto, a pesar de que la capa remanente de 6P53B+5HA es

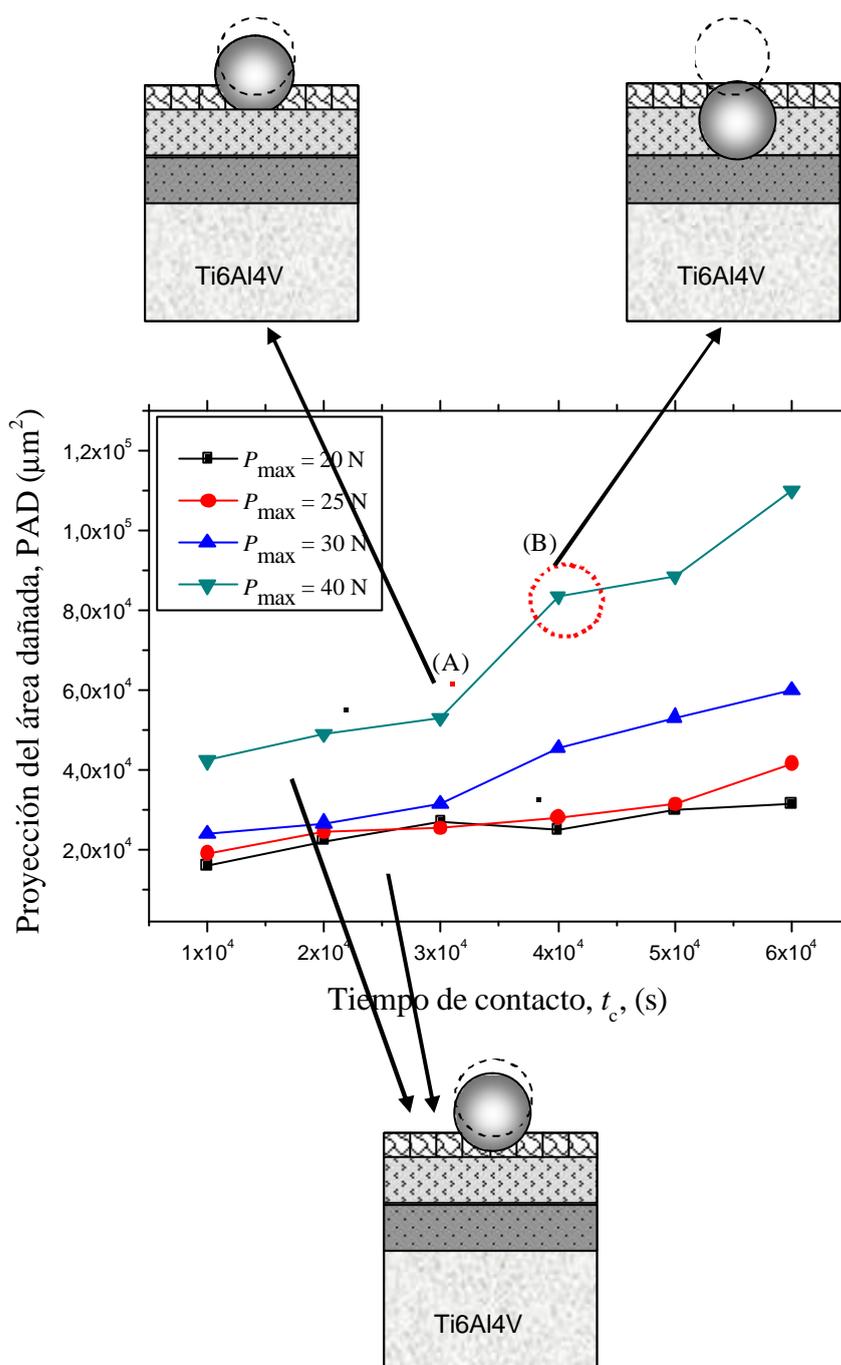


Figura 5.33. Evolución de los valores de la proyección del área dañada (PAD) durante el contacto estático del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión y en presencia de SBF a 37°C.

menos resistente a la disolución que la capa precipitada de HCA. El balance entre la mayor resistencia a degradarse bajo carga cíclica y la menor resistencia a la disolución de la capa remanente de 6P53B+5HA puede explicar que la pendiente de PDA vs. t_c ,

después del punto A, sea similar a la pendiente antes de éste punto.

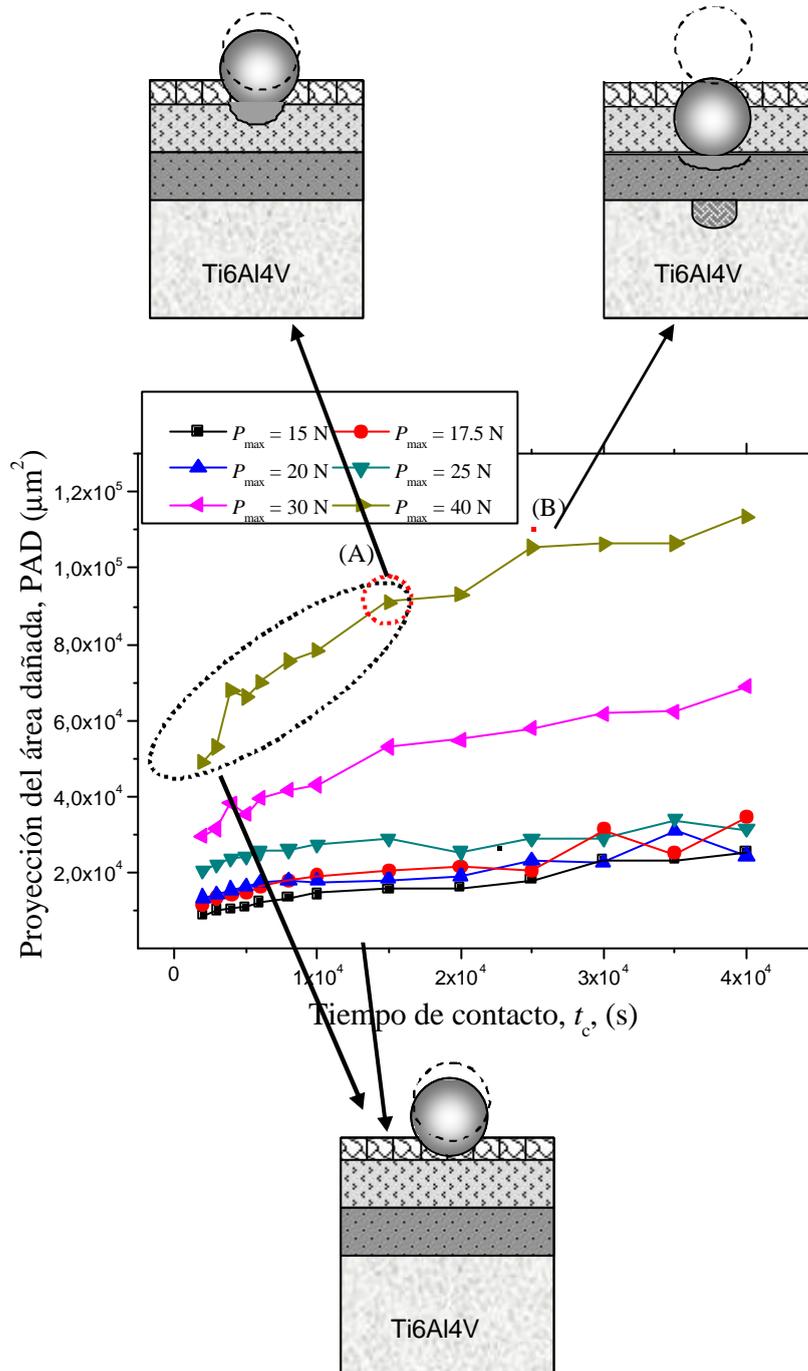


Figura 5.34. Evolución de los valores de la proyección del área dañada (PAD) durante el contacto cíclico del recubrimiento bicapa 6P64/6P53B+5HA después de 2 meses de inmersión y en presencia de SBF a 37°C.

Por otra parte, la mayor severidad del daño cíclico con respecto al estático se evidencia al comparar las fotografías en el centro del contacto estático (Fig. 5.35c) y cíclico (Fig. 5.35d).

Al aumentar el número de ciclos se presenta un nuevo mecanismo de daño reflejado por el cambio en la pendiente de la curva de daño (Fig. 5.34, punto B), y que coincide con contacto físico de la esfera con la capa de 6P64C, lo cual ha sido corroborado por el análisis por EDS en el centro del daño (Fig. 5.36c) y por el perfil de penetración del mismo (Fig. 5.37f). A partir de este punto, se presenta nuevamente una estabilización del valor de PDA, mayor que después del punto A, seguida por un incremento de daño con una pendiente ligeramente menor a la que precede al punto B. La estabilización del daño, una vez la esfera contacta físicamente la capa 6P64C, se entiende por dos razones fundamentales: a) la mayor resistencia que ofrece esta capa a la producción de un daño cuasiplástico bajo carga cíclica, ya que las microfisuras que contiene están totalmente confinadas en su exterior, lo cual evita que el mecanismo se active en el interior de la capa; b) la mayor resistencia a la disolución que ofrece la capa 6P64C. Estos dos factores explican también la menor pendiente con la que sigue aumentando el daño después del punto B, tal que el aumento en el daño a partir de este punto puede estar probablemente asociado a la influencia de la deformación plástica cíclica del sustrato. De nuevo, el daño cíclico es claramente más severo que el daño estático (Figs. 5.35e y 5.35f).

El hecho que los puntos de cambio de pendiente en el régimen de valores altos de P_{\max} coincidan con el contacto de la esfera con las capas, sugiere que este contacto establece una especie de barrera para iniciar la degradación en una nueva capa para lo cual se requiere un periodo de incubación del mecanismo de daño. Es decir, el cambio de mecanismo de daño al contactar una nueva capa no se presenta de manera inmediata como en el caso estático, requiriendo cierto tiempo de acumulación de daño que permita luego un incremento superior.

En lo que respecta a la consistencia del comportamiento de las curvas cíclicas con los criterios utilizados para el diseño del recubrimiento bicapa, esta es igualmente evidente a la observada en el caso estático. En el caso cíclico se nota claramente como, para el mayor valor de P_{\max} , la magnitud de la estabilización del daño una vez la esfera contacta

la capa remanente de 6P53B+5HA es menor a la que se presenta cuando la esfera contacta la capa 6P64C. Por otra parte, la pendiente de la curva de daño después de que la esfera contacta la capa remanente de 6P53B+5HA es mayor que la pendiente posterior al contacto de la esfera con la capa 6P64C. Por tanto, estas observaciones implican que la resistencia al contacto cíclico en SBF de la capa interna 6P64C es mayor a la de la capa remanente de 6P53B+5HA y, por tanto, al igual que en el caso estático, el sistema responde al contacto cíclico de manera coherente con los conceptos a partir de los cuales fue diseñado.

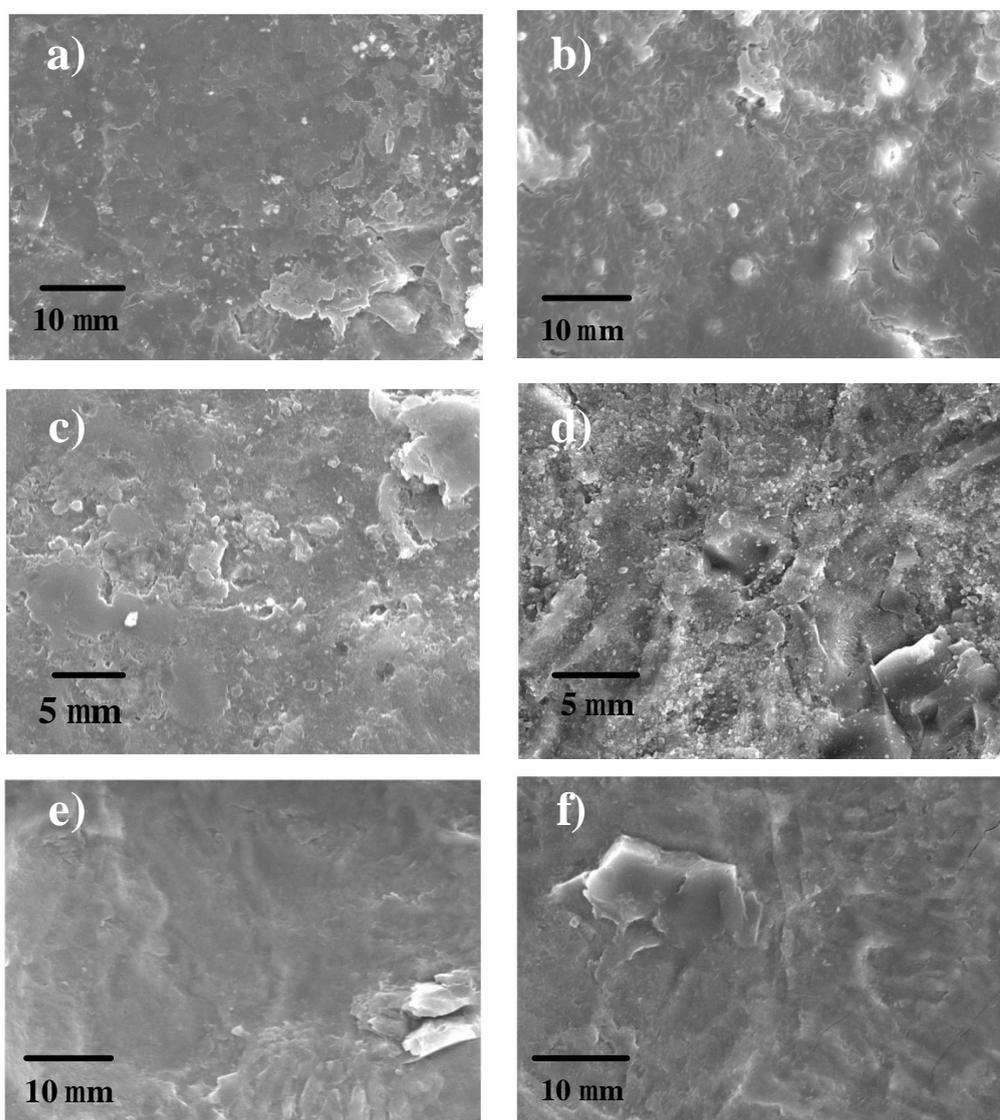


Figura 5.35. Aspecto del centro de la zona dañada en el recubrimiento bicapa debido al contacto estático y cíclico en presencia de SBF: a) y b) Contacto estático y cíclico ($P_{\max} = 20 \text{ N}$ y $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$), respectivamente; c) y d) Contacto estático ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$) y cíclico ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 2 \times 10^3 \text{ s}$), respectivamente; e) y f) Contacto estático ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 4 \times 10^3 \text{ s}$) y cíclico ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$), respectivamente.

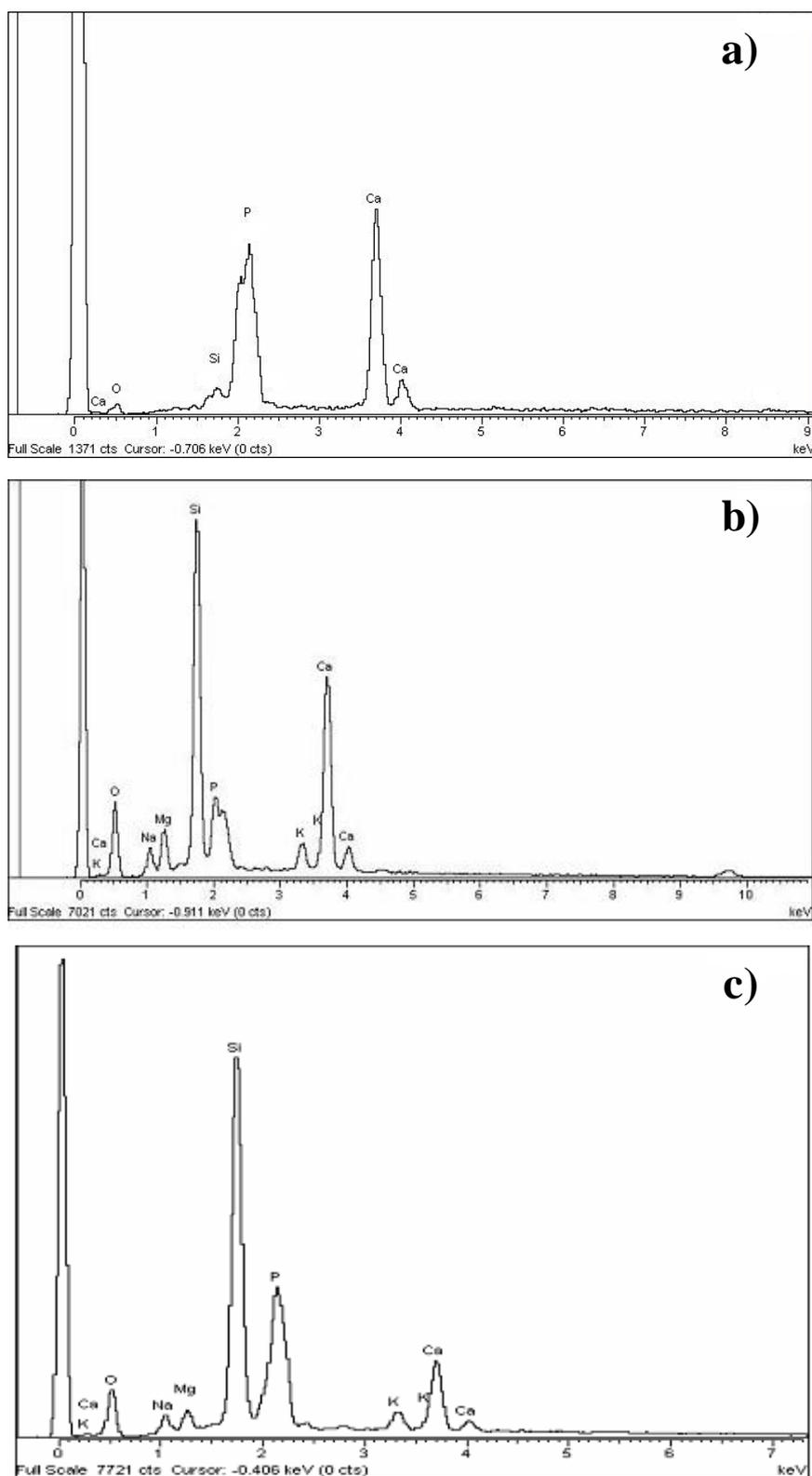


Figura 5.36. Análisis EDS en el centro de la zona de daño debido al contacto estático y cíclico en el recubrimiento bicapa en presencia del SBF: a) Análisis en el daño estático y cíclico para $P_{\max} = 20 \text{ N}$ y $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$; b) Análisis en el daño estático ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$) y cíclico ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 2 \times 10^3 \text{ s}$); c) Análisis en el daño estático ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 4 \times 10^3 \text{ s}$) y cíclico ($P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$).

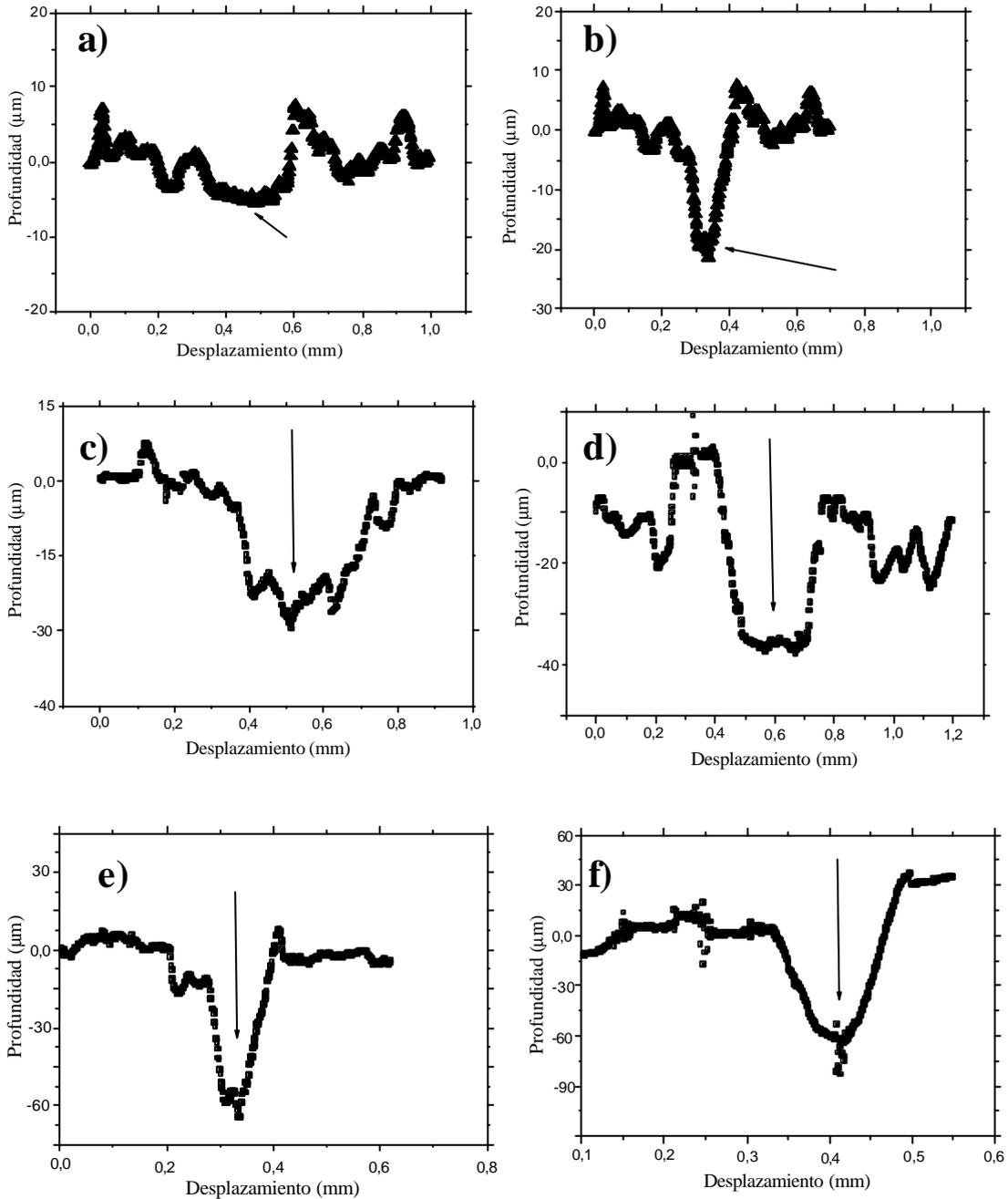


Figura 5.37. Perfiles de los daños en el recubrimiento bicapa debido al contacto estático y cíclico en presencia del SBF: a) Contacto estático $P_{\max} = 20 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$; b) Contacto cíclico $P_{\max} = 20 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$; c) Contacto estático $P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$; d) Contacto cíclico $P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 2 \times 10^3 \text{ s}$; e) Contacto estático $P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 4 \times 10^3 \text{ s}$; f) Contacto cíclico $P_{\max} = 30 \text{ N}$, $t_c = 3 \times 10^3 \text{ s}$.

5.3.4. Conclusiones

En esta sección se ha estudiado la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto Hertziano estático y cíclico en presencia de fluido fisiológico simulado (SBF), después

de 2 meses de inmersión en este mismo medio. Las conclusiones más relevantes del estudio son las siguientes:

- La evolución del recubrimiento bicapa con el tiempo de inmersión en SBF ha mostrado la aparición de los primeros cristales y aglomerados de hidroxiapatita carbonatada (HCA) con un día de inmersión. Con tres días la precipitación de HCA ya es homogénea y uniforme sobre la superficie de la muestra. El crecimiento del espesor de la capa de HCA alcanza la saturación de su crecimiento entre 40 y 60 días de inmersión, momento en el cual se pueden identificar claramente 4 regiones en la sección transversal del recubrimiento: 1. La capa interna de 6P64; 2. La capa remanente de 6P53B+5HA; 3. Una capa rica en Si y la capa propiamente dicha de HCA. Observaciones como la presencia de la capa rica en Si, la morfología acicular de los cristales de HCA y los análisis por EDS y de difracción de rayos X demuestran la coincidencia de la capa precipitada con la que normalmente se obtiene en los vidrios bioactivos, al igual que con el mecanismo ampliamente aceptado para describir la precipitación de dicha capa.
- El primer y único daño que se produce durante el contacto monotónico del recubrimiento bicapa en SBF y después de 2 meses de inmersión en dicho medio, es una impresión residual de forma circular. Este daño es consecuencia de la naturaleza poco densa, micro y macrofisurada, y altamente frágil de la capa precipitada que permite que se produzca una deformación permanente, inhibiendo la formación de la típica fisura anillo que se forma en los sólidos frágiles y homogéneos, que también ya ha sido observada en las superficies libres de las diferentes capas ensayadas por separado. De forma similar a lo que se ha observado durante el contacto Hertziano de otros materiales cerámicos altamente porosos, se cree que el mecanismo por el cual se produce esta impresión permanente es el colapso y compactación consecutivos de los aglomerados de los cristales de HCA. Su colapso se debe fundamentalmente a la fractura de los cristales por su baja tenacidad de fractura y al posible deslizamiento entre ellos, seguido por la compactación de los residuos generados en espacios disponibles los cuales permiten que la tensión se transmita a los cristales vecinos, permitiendo que el colapso de la estructura se repita.
- Los resultados de la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto estático y cíclico en presencia de SBF han mostrado la degradación del recubrimiento bajo ambos

tipos de carga. Para esta evaluación se ha utilizado como criterio de daño la proyección del área dañada (PDA), el cual ha permitido elaborar superficies de daño para cada tipo de carga en las cuales se relacionan los valores de PDA con la carga máxima y el tiempo de contacto. Estas superficies han mostrado que la degradación es mayor bajo contacto cíclico debido a la existencia de mecanismos adicionales a la exclusiva corrosión bajo tensión que controla el incremento de daño bajo contacto estático.

- La caracterización detallada de la evolución de los daños estático y cíclico con el tiempo de contacto, para los diferentes valores de carga máxima utilizados, ha permitido diferenciar esencialmente dos regímenes en función de dicha carga, para ambos tipos de sollicitación. En el caso estático, para los menores valores de P_{max} el daño se concentra básicamente en la capa precipitada de HCA. Sin embargo, para los mayores valores de P_{max} , a pesar de que inicialmente el daño también se concentra en la capa de HCA, al incrementar el tiempo de contacto se presentan dos cambios en la pendiente de daño asociados al contacto de la esfera, primero con la capa remanente 6P53B+5HA y luego con la capa interna de 6P64. Los incrementos de daño después de contactar cada capa son diferentes, siendo menor la pendiente de incremento de daño dentro de la capa interna, lo cual denota la mayor resistencia a la corrosión bajo tensión en SBF de dicha capa. Por otro lado, la evolución del daño durante el contacto cíclico también ha mostrado dos regímenes en función del valor de P_{max} . Para los menores valores, el daño también se concentra en la capa de HCA, pero esta vez es claramente más severo debido al efecto conjunto de la corrosión bajo tensión y del daño cuasi-plástico cíclico de la capa remanente de 6P53B+5HA. En el régimen de mayor valor de P_{max} , el daño se concentra inicialmente en la capa HCA debido al mismo mecanismo que actúa para los menores valores de P_{max} , mientras que para mayor número de ciclos se observa nuevamente dos claros cambios en la pendiente de daño coincidentes con el contacto de la esfera con la capa remanente 6P53B+5HA y la capa interna, respectivamente. El incremento de daño después del contacto de la esfera con la capa remanente 6P53B+5HA es superior al que se presenta después del contacto con la capa interna 6P64C. Esta diferente respuesta se debe a que la capa remanente 6P53B+5HA posee una menor resistencia a la disolución en SBF y una mayor sensibilidad al contacto cíclico. La estabilización en los valores de PDA que coinciden con el contacto de la esfera con cada capa denota una resistencia adicional que se presenta en estas intercaras para

continuar incrementando el daño. Esto significa que las intercaras se comportan como barreras que evitan el crecimiento continuado del daño y que requieren cierta acumulación de daño para ser vencidas y reiniciar el crecimiento continuo.

- La evolución de los daños estático y cíclico con el tiempo de contacto al interior del recubrimiento bicapa permite concluir que el comportamiento mecánico del sistema bajo cargas de contacto es coherente con los conceptos de diseño a partir de los cuales fue desarrollado este recubrimiento. En el caso estático la menor pendiente de incremento de daño después de contactar la capa interna demuestra la mayor resistencia de dicha capa a la degradación bajo contacto estático en SBF. Por otro lado, la mayor magnitud de la estabilización del daño una vez la esfera alcanza la capa interna y la menor pendiente de incremento de daño después de ser contactada, demuestran también la mayor resistencia que ofrece la capa interna a permitir el incremento continuo del daño cíclico en presencia del SBF.

