

Capítulo 6

Conclusiones generales

La modificación superficial de los implantes y prótesis metálicas con el propósito de optimizar la respuesta del tejido receptor es todavía una de las líneas importantes de investigación en el campo de los biomateriales. La utilización de recubrimientos de vidrio bioactivo sobre implantes de Ti c.p. y Ti6Al4V ha mostrado ser una de las rutas con mayor potencial para mejorar su fiabilidad, especialmente a largo plazo. En este trabajo se ha investigado el comportamiento mecánico bajo fuerzas de contacto de recubrimientos de vidrio sobre la aleación Ti6Al4V. El trabajo se ha estructurado inicialmente con el estudio de un recubrimiento monocapa no bioactivo, diseñado para ser la capa interna de un recubrimiento bicapa bioactivo. La parte final del trabajo se ha concentrado en el estudio de este recubrimiento bicapa en diversos medios. A continuación se describen las conclusiones generales más importantes.

1. Contacto monotónico del recubrimiento monocapa

- *Influencia del tiempo de calcinación en la respuesta al contacto monotónico del recubrimiento monocapa*

Se ha utilizado para la capa interna un recubrimiento con alto contenido de SiO_2 (64% en peso) designado en el trabajo como 6P64C. Se optimizó el tiempo de calcinación el cual se ha determinado que debe obedecer a un compromiso entre el espesor de la capa de reacción entre el SiO_2 del vidrio y el Ti del sustrato, para formar el compuesto intermetálico Ti_5Si_3 , y la porosidad resultante de la liberación de oxígeno en la reacción. El mecanismo mediante el cual se cree que la capa de Ti_5Si_3 favorece la adhesión consiste en la probable participación de varios factores como la relajación de la deformación en la intercara por el carácter nanoestructurado de esta capa, el ajuste de la red cristalina con la del sustrato y el crecimiento dendrítico de la capa al interior del vidrio.

- *Respuesta al contacto Hertziano monotónico de la capa interna del sistema bicapa bioactivo*

Una vez establecida la condición óptima para la calcinación del recubrimiento monocapa elegido para ser usado como capa interna del bicapa, este fue sometido al contacto monotónico tanto para un amplio rango de radios de esferas de WC-Co, como bajo indentación instrumentada con punta de diamante esférica. Además, para dilucidar los mecanismos de daño y el papel del sustrato en dichos daños, se ha realizado también la caracterización de la respuesta de vidrios monolíticos, tanto sinterizados como fundidos, con la misma composición. La secuencia de daños que se presenta en el recubrimiento aparece claramente influenciada por la deformación plástica del sustrato, la cual se inicia para cargas inferiores a las que producen el primer daño visible en el recubrimiento: la fisura anillo. Esta fisura aparece en el recubrimiento para una carga menor a la que la produce en los vidrios monolíticos, debido al mayor valor de tensión de tracción máxima en el borde del círculo de contacto inducido por la deformación plástica del sustrato. Esta deformación

además condiciona los daños que se producen posteriormente en el recubrimiento, los cuales denotan un mayor deterioro con respecto a los que se producen en los vidrios monolíticos. Mientras que en los vidrios monolíticos la fisura anillo sólo se ve seguida esencialmente por la fisura cónica, en el recubrimiento, los daños posteriores a la fisura anillo son, la fisura cónica, la fisura radial debida a la flexión que induce la deformación plástica del substrato en la intercara y la delaminación del recubrimiento debida al efecto conjunto de la deformación plástica del substrato y a la presencia de las fisuras radiales. Esta delaminación se evidencia con la presencia de un patrón de franjas de interferencia en la intercara, similar al que se forma en los anillos de Newton, debido a la película de separación entre el recubrimiento y el substrato. Este daño se origina en los bordes de la impresión residual que se produce en el substrato, debido a la tensión de cizalladura que actúa en dicha zona.

La comparación entre las cargas críticas para iniciar la deformación plástica del substrato, con y sin recubrimiento monocapa, han mostrado el apantallamiento efectivo que ejerce el recubrimiento monocapa ya que se requiere una carga mayor para iniciar dicha deformación en presencia del recubrimiento. Por otro lado, la secuencia de daños para un radio de esfera muy pequeño ($R_e = 25 \mu\text{m}$) mostró la generación inicial del patrón de daño típico debido a una indentación puntiaguda (deformación inelástica) sufriendo luego la transición a indentación tipo roma con la aparición de fisuras anillo y cónica. Para este radio de esfera la influencia del substrato no fue apreciable, ya que la secuencia de daños fue prácticamente igual a la observada en los vidrios monolíticos.

Mediante los valores de carga crítica para la fisura anillo, tanto en el recubrimiento como en los vidrios monolíticos, ha sido posible validar una expresión para factor de intensidad de tensiones al que se ven sometidos los defectos debido al gradiente de tensión que induce el contacto Hertziano. Esta expresión, además de permitir el cálculo de la tenacidad de fractura a partir de las cargas críticas para la fisura anillo, también ha demostrado la importancia de la deformación plástica del substrato en el

valor de la carga para la fisura anillo en el recubrimiento y, por lo tanto, en la valoración que se hace de la tenacidad de fractura a partir de dicha carga.

- *Fractura por indentación Vickers: evolución de la fisura y estimación de la tensión residual y la tenacidad de fractura*

La evolución del patrón de fisuración media-radial debido a la indentación Vickers en el recubrimiento monocapa presenta una importante desviación de su geometría debido a la presencia del sustrato y, en consecuencia, en los valores de tenacidad de fractura que se calculan simplemente a partir de la expresión que considera sólo la carga de indentación, la longitud de la fisura radial que alcanza la superficie y el coeficiente calibrado del campo de las tensiones debidas a la indentación. Un análisis completo de la condición de equilibrio de la fractura por indentación considerando el factor de intensidad de tensiones debido a la tensión residual y factores de corrección que consideran, tanto los cambios en la geometría de la fisura para diferentes cargas de indentación como la existencia de una intercara con un material elásticamente diferente cerca de la punta de la fisura, ha permitido afinar las estimaciones de la tenacidad de fractura y de la tensión residual en el recubrimiento.

2. Contacto estático y cíclico del recubrimiento monocapa

- *Comportamiento del recubrimiento monocapa al contacto Hertziano estático*

La utilización de la fisura anillo como criterio de daño para estudiar la fisuración bajo carga estática del recubrimiento monocapa ha permitido racionalizar el comportamiento de corrosión bajo tensión en este recubrimiento. La formación de la fisura anillo bajo carga estática ha sido analizada a partir de un modelo de coalescencia de fisuras que crecen sub-críticamente siguiendo la clásica ley potencial de velocidad de fisura bajo carga estática.

- *Comportamiento de fisuración del recubrimiento monocapa por contacto Hertziano cíclico*

La comparación entre el comportamiento de fisuración bajo contacto estático y cíclico del recubrimiento monocapa ha demostrado la existencia de una degradación mecánica real de este recubrimiento de vidrio debido a fatiga cíclica. Esta degradación se atribuye a un mecanismo de reducción del apantallamiento que ejercen inicialmente las microfisuras que se encuentran delante de la punta y alrededor de las caras de las fisuras pre-existentes precursoras de la fisura anillo. La existencia de este mecanismo se debe a la naturaleza sinterizada del recubrimiento de vidrio, que permite la formación de microfisuras en los bordes de las partículas sinterizadas. Esto ha permitido observar, por primera vez, la degradación mecánica de un vidrio bajo carga cíclica, material en el que comúnmente se asume que este fenómeno no se presenta. La comparación de los comportamientos de fisuración bajo contacto cíclico de los vidrios monolíticos, sinterizado y fundido, de igual composición química a la del recubrimiento, permitió la confirmación definitiva de la existencia del fenómeno.

El estudio del comportamiento de la aleación Ti6Al4V al contacto cíclico ha corroborado la importancia de su deformación plástica cíclica en la formación de la fisura anillo en el recubrimiento bajo cargas cíclicas. Su efecto se refleja, como en el caso monotónico, en un incremento del valor de la tensión de tracción máxima inducida por el contacto en el borde del círculo de contacto. La existencia de esta deformación en el sustrato se debe a un mecanismo de creep cíclico generado por la tensión de cizalladura cíclica que sufre el metal en la intercara.

La dependencia del crecimiento de las fisuras pre-existentes hasta completar la fisura anillo por carga cíclica fue racionalizada satisfactoriamente a partir de la ley modificada de Paris-Erdogan, asumiendo el mismo modelo de coalescencia propuesto en el caso estático y utilizando el mismo factor de intensidad de tensiones. El análisis demostró la fuerte dependencia del factor de intensidad de tensiones máximo, K_{\max} , y la muy débil dependencia con la amplitud del factor de intensidad de tensiones, DK , coincidiendo con

el comportamiento típico de crecimiento cíclico de fisuras en materiales cerámicos sensibles a la fatiga cíclica.

Los resultados de la evaluación del comportamiento de fisuración bajo cargas monotónicas, estáticas y cíclicas en este recubrimiento, utilizando la metodología del contacto Hertziano, demuestran su enorme potencial para la caracterización de propiedades intrínsecas de materiales laminados, lo cual sería difícilmente alcanzable por métodos tradicionales de ensayos uniaxiales. Concretamente, la metodología implementada en este trabajo, ha mostrado ser válida, no sólo para la estimación de los parámetros que controlan la cinética de crecimiento de fisuras bajo cargas estáticas y cíclicas, sino también para determinar la capacidad de prevención de daño superficial debido a cargas de contacto. Esto se ha visto reflejado en el control que se tiene del primer daño frágil que se produce, la fisura anillo, bajo los tres tipos de sollicitaciones mecánicas fundamentales, para un amplio rango de radios de esfera, siempre que la relación entre el tamaño medio de los defectos superficiales y el radio de contacto estén dentro del régimen de Auerbach, $P_{ca} \propto R_e$.

- *Delaminación del recubrimiento monocapa debido al contacto Hertziano cíclico*

La resistencia de la unión substrato-recubrimiento al contacto cíclico fue estudiada adoptando como criterio de daño, el inicio de la delaminación. Se ha demostrado que la aparición de este daño y, por lo tanto, la adhesión misma del recubrimiento, es sensible al contacto cíclico. Esta sensibilidad se debe a dos mecanismos claramente diferenciados, ambos con una participación determinante de la deformación plástica cíclica del substrato, en función del rango de valores de carga máxima, P_{max} , utilizado. Para el rango en el cual la carga máxima aplicada es mayor que la carga para producir la fisura radial monotónicamente ($P_{max} > P_{cr}$), en el cual se presenta deformación plástica del substrato y las fisuras cónica y radial desde el primer ciclo, la delaminación cíclica se presenta fundamentalmente durante la fase de carga y se inicia en el exterior de la impresión en el substrato, bajo modo II, debido a la tensión de cizalladura que actúa en esta zona. El efecto de esta tensión se ve acentuado por la presencia de las fisuras radiales que, a su vez, inhiben la recuperación elástica del recubrimiento durante la

descarga. La delaminación cíclica en este régimen es predominantemente dependiente de P_{\max} , de manera consistente con la inhibición de la recuperación elástica del recubrimiento, implicando un papel despreciable de la amplitud de la carga aplicada, DP . Por otro lado, se ha identificado otro régimen para la aparición cíclica de la delaminación para cargas dentro del rango de $P_{\max} < P_{cr}$, en el cual los únicos daños que se presentan antes de la primera delaminación son la deformación plástica cíclica del sustrato y la fisura anillo cíclica. En este caso la delaminación se presenta esencialmente durante la descarga y en el centro de la impresión en el sustrato, sobre el eje de carga, fundamentalmente bajo modo I. La fuerza conductora en este caso es la tensión residual normal a la intercara que resulta por acción de la deformación plástica cíclica del sustrato y la subsiguiente recuperación elástica del recubrimiento durante la descarga. La delaminación continúa cíclicamente hacia fuera del eje de carga hasta completar un patrón de daño circular y luego sufre una transición al mecanismo del régimen de $P_{\max} > P_{cr}$, ya que la deformación plástica del sustrato alcanza una magnitud suficiente para generar fisuras radiales.

3. Contacto monotónico, estático y cíclico del recubrimiento bicapa bioactivo

- *Respuesta del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto Hertziano monotónico*

El primer daño que se genera en el recubrimiento bicapa para el rango de radios de esferas de WC-Co (0.5 a 2.5 mm), la fisura anillo, se ve sólo influenciado por la deformación plástica del sustrato para las esferas de mayor tamaño como consecuencia del apantallamiento que crea el recubrimiento sobre la tensión efectiva en el sustrato, especialmente para los tamaños de esfera más pequeños. Esto permite que la carga crítica para la fisura anillo siga de manera aproximada una relación proporcional con el radio de esfera, $P_{ca} \propto R_e$, verificando la ley de Auerbach, de manera diferente a lo observado en el recubrimiento monocapa, en el cual la deformación del sustrato se presenta desde cargas considerablemente inferiores a los valores de P_{ca} . Sin embargo, a pesar de la influencia de esta deformación, la comparación entre los valores de P_{ca} para el recubrimiento monocapa y el bicapa han mostrado una mayor resistencia a la

fisuración anillo monotónica en el monocapa, la cual se explica por su mayor tenacidad de fractura intrínseca y las menores tensiones residuales a las que está sometido. Los daños monotónicos posteriores a las fisuras anillo y cónica en el bicapa, son sensibles al radio de esfera. Así, el predominio de las tensiones de flexión en las intercaras para radios pequeños, promueve la formación de la fisura radial, primero en la intercara externa y luego en la interna, antes de la delaminación en las mismas intercaras. Para los radios de esfera más grandes la tendencia se invierte, ya que el predominio de la tensión cizallante en las intercaras promueve la delaminación antes de la fisuración radial. La delaminación global del recubrimiento bicapa con respecto al substrato, requiere una carga mayor de la que requiere el recubrimiento monocapa, debido al mayor apantallamiento ejercido por la doble capa.

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

- *Sensibilidad del recubrimiento bicapa bioactivo al contacto Hertziano estático y cíclico en aire*

La degradación bajo carga estática presenta las características típicas de la fisuración por corrosión bajo tensión de materiales vítreos, con una fisura anillo recta, como también se observó en el recubrimiento monocapa. Por el contrario, la fisura anillo cíclica presenta una morfología claramente tortuosa con presencia de residuos entre sus caras, denotando el mismo mecanismo de crecimiento cíclico de fisura por reducción del apantallamiento debido a las microfisuras, también de manera similar a lo observado en el comportamiento cíclico del recubrimiento monocapa.

La comparación del comportamiento de fisuración bajo carga estática entre el recubrimiento monocapa y el bicapa ha mostrado una mejor respuesta en el recubrimiento monocapa que se ha visto reflejada, tanto en un mayor tiempo para iniciar la fisura como en un mayor tiempo para completarla. Este mejor comportamiento es consecuencia esencialmente de la diferencia en la composición química entre las capas, tal que la capa interna es más resistente a la disolución en medio acuoso y, por lo tanto, más resistente a la corrosión bajo tensión. Otros factores como las elevadas tensiones residuales en la capa externa del bicapa, la presencia de fases de muy baja tenacidad de fractura y los defectos pre-existentes de mayor tamaño también pueden contribuir a la peor respuesta del bicapa. El recubrimiento monocapa también presenta mejor comportamiento de fisuración bajo carga cíclica, que también se ve reflejado en un mayor número de ciclos para iniciar la fisura y en una cinética más lenta para completarla. En este caso, la diferente respuesta al contacto cíclico se debe a las importantes diferencias microestructurales entre las dos capas, básicamente la mayor microfisuración presente en la capa externa, al igual que el mayor tamaño de las fisuras pre-existentes que generalmente surgen de la intercara entre las partículas de HA y la matriz vítrea debido a las tensiones residuales de tracción en esa zona, las cuales son localmente elevadas. El hecho que la degradación estática y cíclica del recubrimiento monocapa sea menor, a pesar de la reconocida influencia de la deformación plástica del substrato en dicha degradación, denota la importancia de las diferencias microestructurales y del valor de las tensiones residuales en la diferente respuesta de cada capa.

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

- *Degradación del recubrimiento bicapa debido al contacto Hertziano estático y cíclico en fluido fisiológico simulado (SBF)*

El estudio de la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto Hertziano monotónico, estático y cíclico en presencia del fluido fisiológico simulado (SBF) se ha llevado a cabo después de 2 meses de incubación del recubrimiento para permitir la precipitación adecuada de la hidroxiapatita carbonatada (HCA). El resultado del contacto monotónico es la formación de una impresión residual circular, consecuencia de la naturaleza poco densa, micro y macrofisurada, y de baja tenacidad de la capa precipitada de HCA (~ 30 – 40 μm). Esto permite que el principal mecanismo de daño durante el contacto Hertziano monotónico sea el colapso de dicha capa por la fractura de los cristales aciculares de HCA, presumiblemente por pandeo de los que están orientados en dirección normal a la superficie de contacto. El aplastamiento y deslizamiento de cristales inclinados puede contribuir también a la formación inicial de la impresión residual. Esta impresión continúa su crecimiento para cargas mayores, debido a la compactación en espacios disponibles de los residuos generados durante la primera fractura de cristales, los cuales permiten la transmisión de la tensión a los cristales vecinos, permitiendo que se repita una nueva secuencia de colapso y compactación, tal que la impresión residual adquiere una configuración similar a la que se observa en el daño cuasi-plástico por contacto en algunos cerámicos, son la única diferencia que en este caso el contorno puede aparecer estratificado debido al incremento secuencial en el que se presenta la deformación.

El estudio de la degradación del recubrimiento bicapa por contacto estático y cíclico en presencia del SBF, utilizando como criterio de daño la proyección del área dañada (PAD) debido a la imposibilidad de utilizar la fisura anillo como en los estudios previos, mostró la degradación del recubrimiento con ambos tipos de carga. La degradación bajo contacto cíclico fue claramente superior como consecuencia de la participación de otros mecanismos que suman su efecto al de la corrosión bajo tensión que actúa exclusivamente durante el contacto estático.

El seguimiento de la evolución de los daños estáticos y cíclicos con el tiempo de contacto, ha permitido dilucidar los mecanismos que controlan el incremento del daño, diferenciándose esencialmente dos regímenes en función de los valores de P_{\max} , para ambos tipos de sollicitación. Para los menores valores de P_{\max} , los daños tanto estáticos como cíclicos se concentran básicamente en la capa de HCA, siendo de magnitud claramente mayor en el caso cíclico ya que, además del efecto de la corrosión bajo tensión bajo carga estática, también se presenta un daño cuasiplástico cíclico en la capa remanente externa que incrementa la magnitud del daño. Por el contrario, con los mayores valores de P_{\max} ambos tipos de carga afectan a todas las capas del sistema. En el caso estático, inicialmente se concentra en la capa de HCA, luego interviene la capa remanente externa y finalmente alcanza la capa interna. Debido a la diferente composición química de estas dos capas y, por lo tanto, a su diferente resistencia a la disolución, el incremento del daño es también diferente y se pone de manifiesto una mayor resistencia al intervenir la capa interna. En el caso cíclico se presentan también cambios en los incrementos de daño según la esfera entra en contacto con las diferentes capas.

El análisis de la evolución de los daños, tanto estático como cíclico, del recubrimiento bicapa en SBF demuestra la mayor tolerancia al daño que se presenta a medida que este avanza hacia la intercara con el substrato, especialmente para los mayores valores de carga máxima. Este comportamiento es especialmente evidente en el caso estático en cual se aprecia claramente como el incremento de daño es menor en la capa interna que en la capa externa remanente. En el caso cíclico, la mayor oposición a reiniciar el crecimiento del daño al contactar la capa interna y la menor pendiente de incremento de daño después de contactarla, demuestra también que la capa interna ofrece claramente una mayor oposición a permitir que el daño siga progresando en dirección a la intercara con el metal.

Estas características se suman a las ya destacadas a partir de la comparación de la respuesta al contacto monotónico, estático y cíclico en aire, entre el recubrimiento monocapa y bicapa, que permiten concluir que la respuesta del recubrimiento bicapa al contacto Hertziano es razonablemente coherente con la hipótesis de material gradiente a

partir de la cual ha sido diseñado: por un lado la utilización de una capa interna mecánicamente fiable, responsable de la integridad estructural del sistema, mientras que la capa externa, mecánicamente poco resistente pero bioactiva, es la responsable de la óptima fijación al hueso la cual se alcanza a expensas de la disolución superficial parcial de esta capa que, a su vez, comprometerá aún más sus propiedades mecánicas, exigiendo aún más, un mejor comportamiento mecánico de la capa interna.